

ЭПР-исследование обменных взаимодействий в немагнитной кондо-системе $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$

© Т.С. Альтшулер, М.С. Бреслер*, С.Г. Львов

Физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук, 420029 Казань, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 22 октября 1997 г.)

Исследован электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) на парамагнитных примесях Gd^{3+} и Mn^{2+} в немагнитной кондо-системе $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$ при температурах 1.6–200 К. Определены параметры обменных взаимодействий ионов гадолиния и марганца с электронами проводимости, ионов церия с электронами проводимости и между собой, температура Кондо ионов церия и температурная зависимость скорости флуктуаций спина ионов церия. В регулярной системе CeCu_6 обнаружена псевдощель в плотности состояний на уровне Ферми, по-видимому связанная с $s-f$ гибридизацией. Эта псевдощель может быть разрушена введением примеси алюминия, являющейся источником сильного рассеяния электронов проводимости. Обнаружено также, что РККИ-взаимодействие между ионами марганца значительно сильнее в $\text{CeCu}_{6-y}\text{Mn}_y$, чем в $\text{LaCu}_{6-y}\text{Mn}_y$, что указывает на усиление нелокальной спиновой восприимчивости, вызванное вкладом f -зоны в состояния электронов проводимости.

На ранних этапах изучения концентрированных кондо-систем казалось, что возникновение тяжелофермионной зоны обусловлено трансляционной симметрией кондо-центров, а обменные взаимодействия типа Рудермана–Киттеля–Касуйя–Иосида (РККИ) между f -электронами препятствуют этому, подавляя кондо-флуктуации. Недавние теоретические исследования (см., например, [1]) и существование тяжелофермионных систем с магнитным основным состоянием показывают, однако, что такая картина довольно упрощена и обменное взаимодействие между кондо-ионами играет, по-видимому, активную роль при образовании тяжелофермионной жидкости. В свете этих работ обычно предполагаемое условие $T_{\text{РККИ}} \ll T_{\text{К}}$ для существования немагнитной кондо-решетки представляется слишком жестким. Поэтому интересно знать масштаб РККИ-обмена, чтобы сравнить его с кондо-энергией.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является весьма удобным для изучения параметров обменных взаимодействий. Вследствие кондо-флуктуаций непосредственное наблюдение сигнала ЭПР на спинах кондо-центров невозможно из-за большой ширины резонансной линии. Поэтому в качестве спинового зонда обычно внедряется небольшое количество примеси с локализованным магнитным моментом (гадолиний, марганец). Спин зонда взаимодействует с окружающими его электронами. Влияние этого обмена на линию резонансного поглощения ЭПР позволяет получить информацию о плотности состояний зоны проводимости, скорости флуктуаций спинов ионов церия, оценить параметры разнообразных обменных взаимодействий. Этим методом были изучены, в частности, соединения $\text{Y}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Gd}_y\text{Al}_2$ [2], $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_2\text{Si}_2$, $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Al}_3$ [3], $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Gd}_y\text{InCu}_2$ [4].

В данной работе методом ЭПР исследуется кондо-система $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$, содержащая в качестве спинового зонда небольшое количество (порядка процента) примеси гадолиния и марганца.

1. Эксперимент

Поликристаллические образцы $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$, $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ ($y = 0.02, 0.05$), $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{6-y}\text{Mn}_y$ ($x = 0, 0.005, 0.02, 1$; $y = 0.02, 0.05, 0.14$), $\text{CeCu}_{6-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z$ ($y = 0.02$; $z = 0.02, 0.1$) были приготовлены в индукционной печи в атмосфере чистого гелия. Чистота исходных компонент составляла 99.90%. В качестве материала для тиглей был использован молибден. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что все полученные образцы однофазны и имеют орторомбическую структуру [5] с постоянными решетками $a = 8.11 \text{ \AA}$, $b = 5.10 \text{ \AA}$, $c = 10.17 \text{ \AA}$. Объем, приходящийся на один узел решетки, $v_0 = 15.02 \text{ \AA}^3$. В качестве зондов брались малые концентрации гадолиния и марганца. ЭПР-измерения проводились на радиоспектрометре В-ER 418S на частоте 9400 МГц в интервале температур от 1.6 К до 200 К. Для образцов, легированных как гадолинием, так и марганцем, наблюдалась одиночная линия ЭПР. Форма линии ЭПР имела характерный для массивных металлов асимметричный вид и представляла собой равную смесь кривых дисперсии и поглощения ($\chi' + \chi''$) лоренцевой формы. Отношение сигнал/шум было не менее 100.

На рис. 1 приведена температурная зависимость ширины линии ЭПР гадолиния $\Delta H(T)$ в соединениях $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ и $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ с $y = 0.02$. В $\text{La}_{0.98}\text{Gd}_{0.02}\text{Cu}_6$ наблюдается типичная для нормальных металлов линейная зависимость. При замещении всех ионов La^{3+} на ионы Ce^{3+} ширина линии ЭПР Gd^{3+} уве-

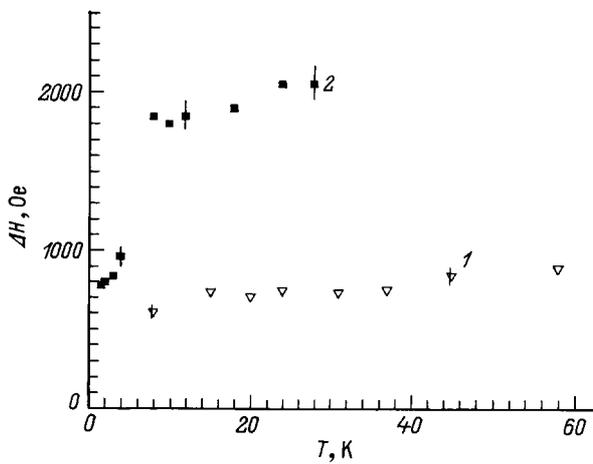


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии ЭПР Gd^{3+} в соединениях $La_{1-y}Gd_yCu_6$ (1) и $Ce_{1-y}Gd_yCu_6$ (2) при $y = 0.02$.

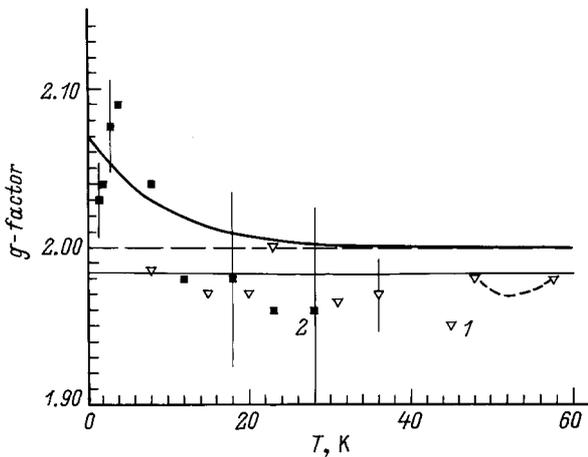


Рис. 2. Температурная зависимость g -фактора ЭПР Gd^{3+} в соединениях $La_{1-y}Gd_yCu_6$ (1) и $Ce_{1-y}Gd_yCu_6$ (2) при $y = 0.02$.

личивается, зависимость $\Delta H(T)$ становится нелинейной, возрастает ее первоначальный наклон $\delta(\Delta H)/\delta T$.

На рис. 2 приведена температурная зависимость g -фактора ЭПР Gd^{3+} в указанных соединениях. Погрешность в определении положения резонансной линии обусловливается ее шириной. В связи с этим наблюдаемые большие значения ширины резонансной линии, увеличивающиеся при замещении ионов лантана на ионы церия, приводят к значительным погрешностям в определении g -фактора. Тем не менее из приведенных на рис. 2 экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что для ЭПР Gd^{3+} в $La_{1-y}Gd_yCu_6$ величина g -фактора постоянна в исследуемом диапазоне температур и равна 1.97 ± 0.02 . При замещении всех ионов La^{3+} на ионы Ce^{3+} наблюдается сложная зависимость g -фактора от температуры: сначала g -фактор увеличивается, а затем (при $T < 4$ К) падает. Такое поведение (при $T < 4$ К) связано с низкотемпературным упорядочением спинов

ионов гадолиния. В дальнейшем при интерпретации наших экспериментальных результатов мы ограничимся областью температур $T > 4$ К, в которой влияние эффектов упорядочения на ЭПР Gd^{3+} незначительно по сравнению с другими рассматриваемыми в данной работе механизмами.

На рис. 3 приведена температурная зависимость ширины линии ЭПР марганца в соединении $La_{1-x}Ce_xCu_{6-y}Mn_y$. При $x = 0$, а также при малом содержании церия ($x = 0.02$), так же как и для ЭПР Gd^{3+} в $La_{1-y}Gd_yCu_6$, наблюдается линейная зависимость $\Delta H(T)$. Ее высокотемпературный наклон непрерывно уменьшается с увеличением содержания марганца и увеличивается при добавлении в образец церия. При низких температурах ΔH линии Mn^{2+} проходят через минимум. При $x \geq 0.1$ сигнал ЭПР значительно уширяется, и в выбранном интервале температур его нельзя наблюдать. Однако при высоком содержании церия $0.8 \leq x \leq 1$ наблюдается интенсивный узкий сигнал ЭПР Mn^{2+} . С изменением x при любой фиксированной температуре в этом диапазоне концентраций церия положение и ширина линии ЭПР Mn^{2+} практически не изменялись. Температурная зависимость ширины линии при больших x качественно совпадала с поведением $\Delta H(T)$ при малом содержании Ce, но ее высокотемпературный наклон ($\delta(\Delta H)/\delta T = 6$ Ое/К при $y = 0.02$) в $CeCu_6$ значительно меньше, чем в $LaCu_6$ (≈ 40 Ое/К). Он слабо уменьшается с увеличением содержания Mn.

На рис. 4 приведена температурная зависимость g -фактора ЭПР Mn^{2+} в $La_{1-x}Ce_xCu_{6-y}Mn_y$. При малом содержании церия ($x \leq 0.02$) g -фактор не зависит от температуры и концентраций x, y в пределах экспериментальной ошибки и равен 1.92 ± 0.03 . При $x = 1$ в области низких температур линия ЭПР Mn^{2+} значительно уширяется и ее g -фактор сдвигается относительно его

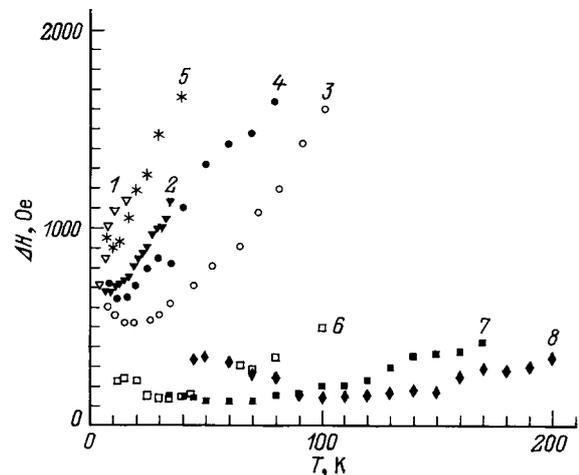


Рис. 3. Температурная зависимость ширины линии ЭПР Mn^{2+} в соединении $La_{1-x}Ce_xCu_{6-y}Mn_y$ при $x = 0, y = 0.02$ (1), 0.05 (2), 0.14 (3); $x = 0.005, y = 0.14$ (4); $x = 0.02, y = 0.14$ (5); $x = 1, y = 0.02$ (6), 0.05 (7), 0.14 (8).

величины при малых x в сторону увеличения (рис. 4). При этом зависимость $\Delta H(T)$ для $\text{CeCu}_{6-y}\text{Mn}_y$ достигает минимума (рис. 3), причем минимум зависимости для ЭПР Mn^{2+} в CeCu_6 расположен в области существенно более высоких температур ($\Theta_{\text{Ce}} \approx 60$ К при $y = 0.05$), чем для $\text{LaCu}_{6-y}\text{Mn}_y$ ($\Theta_{\text{La}} \approx 10$ К).

На рис. 5 приведена температурная зависимость ширины линии $\Delta H(T)$ ЭПР Mn^{2+} в соединении $\text{CeCu}_{6-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z$ ($z \leq 0.1$). При замещении части ионов меди на ионы алюминия высокотемпературный наклон $\delta\Delta H(T)/\delta T$ непрерывно увеличивается с увеличением z ($\delta(\Delta H)/\delta T = 6$ Ое/К при $z = 0$, $\delta(\Delta H)/\delta T = 23$ Ое/К при $z = 0.1$).

На рис. 6 приведена температурная зависимость g -фактора ЭПР Mn^{2+} в этом соединении. При внедрении в $\text{CeCu}_{6-y}\text{Mn}_y$ малого количества Al поведение

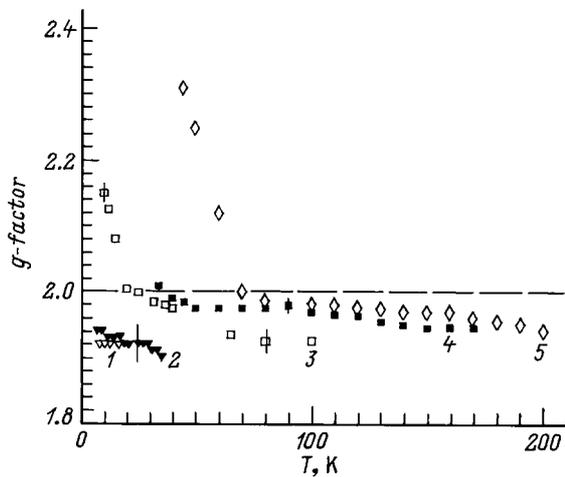


Рис. 4. Температурная зависимость g -фактора ЭПР Mn^{2+} в соединении $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{6-y}\text{Mn}_y$ при $x = 0$, $y = 0.02$ (1), 0.05 (2); $x = 1$, $y = 0.02$ (3), 0.05 (4), 0.14 (5).

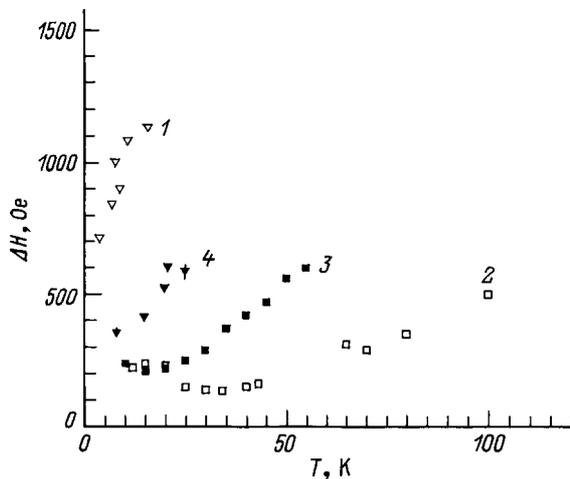


Рис. 5. Температурная зависимость ширины линии ЭПР Mn^{2+} в соединении $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{6-y}\text{Mn}_y$ при $x = 0$, $y = 0.02$ (1); $x = 1$, $y = 0.02$ (2) и в соединении $\text{CeCu}_{6-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z$ при $y = 0.02$, $z = 0.02$ (3), 0.1 (4).

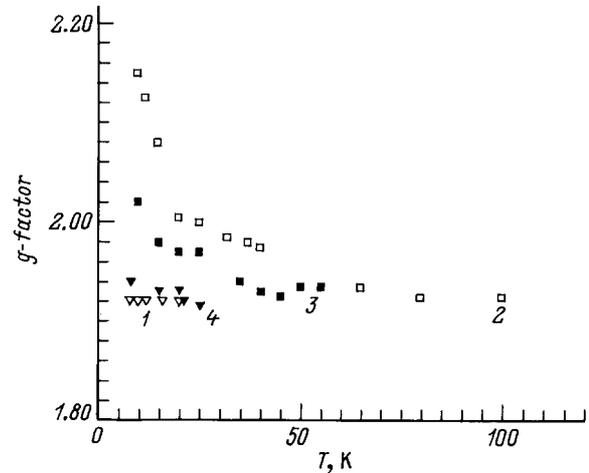


Рис. 6. Температурная зависимость g -фактора ЭПР Mn^{2+} в соединении $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{6-y}\text{Mn}_y$ при $x = 0$, $y = 0.02$ (1); $x = 1$, $y = 0.02$ (2) и в соединении $\text{CeCu}_{6-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z$ при $y = 0.02$, $z = 0.02$ (3), 0.1 (4).

g -фактора качественно не меняется, однако температуры ($\Theta \approx 20$ К при $z = 0.1$, $y = 0.02$), при которых происходит его сдвиг относительно величины g -фактора в $\text{LaCu}_{6-y}\text{Mn}_y$, ниже, чем в $\text{CeCu}_{6-y}\text{Mn}_y$ ($\Theta \approx 40$ К при $y = 0.02$).

2. Обсуждение результатов

Результаты исследования ЭПР Gd^{3+} в $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$, $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ качественно подобны результатам для Gd^{3+} в системах $\text{Y}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Gd}_y\text{Al}_2$ [2], $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_2\text{Si}_2$ и $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Al}_3$ [3], $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Gd}_y\text{InCu}_2$ [4] и могут быть интерпретированы в рамках тех же представлений. В $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$, где кондо-примеси отсутствуют, температурный ход ширины линии ЭПР (рис. 1) определяется стандартной для нормальных металлов зависимостью

$$\Delta H = a + bT. \quad (1)$$

Постоянный вклад $a \approx 600$ Ое определяется эффектами тонкой структуры и диполь-дипольными взаимодействиями между ионами гадолиния. Линейно зависящая от температуры часть ширины линии обусловлена обменным взаимодействием спина иона гадолиния с тепловыми флуктуациями спиновой плотности электронов проводимости (корринговская релаксация). При этом выражение для температурного наклона b зависит от близости системы к так называемому режиму "узкого электронного горла" (УЭГ) [6]. Этот режим реализуется в случае, когда скорость спин-решеточной релаксации электронов проводимости δ_{eL} мала по сравнению со скоростью оверхаузеровой релаксации $\delta_{eGd} \sim y$, обусловленной их обратным рассеянием на спинах гадолиния. Тогда корринговская релаксация проявляется не в полной мере и константа b начинает зависеть от соотношения ско-

ростей оверхаузеровой и спин-решеточной релаксации электронов проводимости.

Нами было установлено, что при увеличении концентрации гадолиния (до $y = 0.05$) в $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ высокотемпературный наклон $\delta(\Delta H)/\delta T$ практически не меняется. Поэтому можно заключить, что система $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ ($y = 0.02$) находится далеко от режима узкого электронного горла и температурная зависимость ширины линии обусловлена корринговской релаксацией спинов гадолиния в "чистом" виде. Если гамильтониан $s-f$ обменного взаимодействия спина электрона проводимости \mathbf{S}_e с моментом \mathbf{J} примеси взять в форме

$$H^{sf} = -\Gamma_{\text{Gd}}^{sf} \mathbf{J}_{\text{Gd}} \mathbf{S}_e, \quad (2)$$

то константа b определяется выражением

$$b = b_0 = \pi k_B \{ \Gamma_{\text{Gd}}^{sf} N(\varepsilon_F) \}^2 / g_{\text{Gd}} \mu_B. \quad (3)$$

Здесь Γ_{Gd}^{sf} — обменный интеграл взаимодействия спина электрона проводимости с моментом примеси, $N(\varepsilon_F)$ — плотность состояний электронов проводимости на атом и на одно направление спина. Исходя из экспериментального значения $b = 7 \pm 2$ Ое/К, можно определить значение произведения $|\Gamma_{\text{Gd}}^{sf} N(\varepsilon_F)| = 0.017 \pm 0.004$. Знак обменного интеграла можно определить из электронного сдвига Найта

$$\Delta g_N = \Gamma_{\text{Gd}}^{sf} N(\varepsilon_F). \quad (4)$$

Большая погрешность измерений положения резонансной кривой не позволяет определить с хорошей точностью g -фактор ЭПР гадолиния. Во всяком случае, сдвиг g -фактора относительно величины $g_0 = 2.00$ (штриховая линия на рис. 2), характерной для свободного иона гадолиния, является отрицательным $\Delta g_{\text{exp}} = -0.03 \pm 0.02$. Отсюда следует, что обменный интеграл для гадолиния имеет антиферромагнитный характер: $\Gamma_{\text{Gd}}^{sf} < 0$. Экспериментальное значение плотности состояний зоны проводимости на уровне Ферми в LaCu_6 , полученное в работе [7] из измерений электронной теплоемкости, составляет $N(\varepsilon_F) = 0.24$ (eV · spin · at)⁻¹. Тогда, зная величину $\Gamma_{\text{Gd}}^{sf} N(\varepsilon_F)$, получаем, что $\Gamma_{\text{Gd}}^{sf} \approx -0.07$ eV.

Для ЭПР Gd^{3+} в кондо-системе $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ основным источником уширения линии гадолиния по сравнению с матрицей $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ является косвенное обменное взаимодействие ионов Ce и Gd через электроны проводимости

$$H_{\text{Ce-Gd}}^{\text{ex}} = - \sum_j \Gamma_{ij}^{\text{ex}} \mathbf{J}_{\text{Gd}} \mathbf{J}_{\text{Ce}}. \quad (5)$$

В модели РККИ обменный интеграл равен

$$\Gamma_{ij}^{\text{ex}} = \Gamma_{\text{Ce-Gd}}^0 v_0 \cos(2k_F r_{ij}) / (r_{ij}^3), \quad (6)$$

где v_0 — объем, приходящийся на один узел решетки, k_F — фермиевский импульс, а константа

$$\Gamma_{\text{Ce-Gd}}^0 = \Gamma_{\text{Ce}}^{sf} \Gamma_{\text{Gd}}^{sf} N(\varepsilon_F) / 8\pi. \quad (7)$$

Вклад взаимодействия (5) в ширину линии ЭПР гадолиния связан с релаксацией момента Gd^{3+} на спиновых флуктуациях иона Ce. Согласно [2], он равен

$$\Delta H_{fl} = AT \chi_{\text{Ce}}(\Gamma_7^{(1)}) \tau, \quad (8)$$

где

$$A = 2k_B (g_{\text{Ce}} - 1)^2 \sum_j (\Gamma_{ij}^{\text{ex}})^2 / g_{\text{Gd}} g_{\text{Ce}}^2 \mu_B^3 \hbar,$$

а $\chi_{\text{Ce}}(\Gamma_7^{(1)})$ — статическая магнитная восприимчивость основного состояния иона церия в кристаллическом поле — двукратно вырожденного крамерсового уровня $\Gamma_7^{(1)}$. Величина τ в (8) есть время спиновых флуктуаций кондо-примеси церия. Зависимость вклада ΔH_{fl} от температуры определяется температурными зависимостями $\chi_{\text{Ce}}(\Gamma_7^{(1)})$ и интересующего нас параметра $\tau(T)$.

Помимо уширения линии Gd^{3+} , взаимодействие (5) приводит к ее сдвигу. Это связано с возникновением во внешнем поле отличной от нуля поляризации моментов церия $\langle J_{\text{Ce}}^z \rangle$, пропорциональной его магнитной восприимчивости и приводящей к появлению статического обменного поля на ионе гадолиния, занимающего i узел подрешетки церия, равного

$$H^i = - \langle J_{\text{Ce}}^z \rangle \sum_j \Gamma_{ij}^{\text{ex}} / 2\mu_B. \quad (9)$$

Поскольку в случае регулярной системы CeCu_6 любые два узла подрешетки церия эквивалентны, то сдвиг резонансной частоты, связанный с (8), не имеет пространственной дисперсии и, не приводя к дополнительному неоднородному уширению линии ионов Gd^{3+} типа [8], вызывает сдвиг g -фактора относительно его значения в $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ [2]

$$\Delta g = \chi_{\text{Ce}} \sum_j \Gamma_{ij}^{\text{ex}} / g_{\text{Ce}}^2 \mu_B^2. \quad (10)$$

Сдвиг Δg пропорционален статической магнитной восприимчивости $\chi_{\text{Ce}}(T)$ иона церия в CeCu_6 .

Таким образом, окончательное выражение для зависимости ширины линии ЭПР Gd^{3+} в $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ от температуры имеет вид

$$\Delta H(T) = a + b_0 T + \Delta H_{fl}(T), \quad (11)$$

где величины b_0 , $\Delta H_{fl}(T)$ определены формулами (3) и (8) соответственно. Данное уравнение может быть использовано для оценки времени спиновых флуктуаций τ иона церия.

Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости ионов церия $\chi_{\text{Ce}}(T)$ как разности магнитных восприимчивостей соединения CeCu_6 и матрицы LaCu_6 была найдена экспериментально в работе [5]. Она определялась эффектами штарковского расщепления состояния $J = 5/2$ иона церия в кристаллическом поле орторомбической симметрии на три дублета $\Gamma_7^{(1,2,3)}$ (возбужденные дублеты $\Gamma_7^{(2)}$ и $\Gamma_7^{(3)}$ отделены от основного

состояния — дублета $\Gamma_7^{(1)}$ — энергетическими щелями $\Delta^{(1,2)} \approx 60$ К, $\Delta^{(1,3)} \approx 120$ К соответственно [5]), а также эффектами кондо-экранировки спинов ионов церия. В области температур $T \leq 100$ К температурный ход восприимчивости ионов церия хорошо описывается зависимостью

$$\chi_{\text{Ce}}(T) = C/(T + \Theta), \quad (12)$$

где $C = 0.77 \pm 0.02$ CGSM units · K/mol Ce, а $\Theta = 10 \pm 1$ К.

Статическая магнитная восприимчивость основного состояния иона церия $\Gamma_7^{(1)}$, входящая в (8), определяется выражением

$$\chi_{\text{Ce}}(\Gamma_7^{(1)}) = C^{(1)}/(T + \Theta^{(1)}). \quad (13)$$

В области температур ($T \leq 10$ К), много меньших величины энергетической щели $\Delta^{(1,2)} \approx 60$ К, восприимчивость иона церия определяется крамерсовым дублетом $\Gamma_7^{(1)}$. Поэтому при указанных температурах $\chi_{\text{Ce}} \approx \chi_{\text{Ce}}(\Gamma_7^{(1)})$. Сопоставив в заданном предположении формулу (13) с измерениями восприимчивости $\chi_{\text{Ce}}(T)$, проведенными в работе [5], получаем $C^{(1)} = 0.77 \pm 0.02$ CGSM units · K/mol Ce, а $\Theta^{(1)} = 10 \pm 1$ К.

Неизвестной величиной в (11) является параметр $\sum_j (\Gamma_{ij}^{ex})^2$, пропорциональный квадрату обменного интеграла Γ_{Ce}^{sf} момента церия со спином электрона проводимости. Мы оценим его величину ниже из результатов ЭПР Mn^{2+} в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{6-y}\text{Mn}_y$. После этого, оценив величину указанной решеточной суммы, мы сможем определить из (11) частоту спиновых флуктуаций иона Ce^{3+} в соединении $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$.

Обратимся теперь к результатам ЭПР Mn^{2+} в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{6-y}\text{Mn}_y$ (рис. 3). Увеличение высокотемпературного наклона $b = \delta(\Delta H)/\delta T$ с уменьшением содержания "зондовой примеси" марганца и с увеличением доли примеси церия x , служащей рассеивателем для электронов проводимости, указывает, что система находится в режиме УЭГ. В этом случае, согласно [6],

$$b^{-1}(x, y) = b_0^{-1} \left(\frac{\delta_{e\text{Mn}}}{\delta_{eL} + \delta_{e\text{Ce}}} + 1 \right), \quad (14)$$

где δ_{eL} — скорость спин-решеточной релаксации для электронов проводимости, а $\delta_{e\text{Mn}}$ и $\delta_{e\text{Ce}}$ — скорости оверхаузеровой релаксации спинов электронов проводимости, вызванной их рассеянием на магнитных моментах ионов примеси Mn и Ce соответственно. Согласно [6], для оверхаузеровой релаксации спинов электронов проводимости на системе магнитных примесей типа i (Mn, Ce) для системы $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{6-y}\text{Mn}_y$ имеем

$$\delta_{ei} = \frac{2\pi}{21\hbar} (\Gamma_i^{sf})^2 N(\varepsilon_F) J_i(J_i + 1) c_i, \quad (15)$$

где c_i — концентрация данной магнитной примеси ($c_{\text{Ce}} = x$, $c_{\text{Mn}} = y$), а J_i — ее полный момент.

При $x = 0$ в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{6-y}\text{Mn}_y$ отсутствует канал спин-решеточной релаксации электронов проводимости, обусловленной рассеянием их спинов на ионах церия, то есть $\delta_{e\text{Ce}} = 0$. С увеличением концентрации ионов Mn^{2+} возрастает скорость обратной релаксации спинов электронов проводимости на их моментах $\delta_{e\text{Mn}} \sim y$, поэтому, согласно (14), величина $b(0, y)$ непрерывно уменьшается. Экспериментальные значения высокотемпературного наклона $\delta(\Delta H)/\delta T = b$ ширины линии ЭПР Mn^{2+} в $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_{6-y}\text{Mn}_y$ при разных концентрациях марганца укладываются в зависимость вида

$$b^{-1}(0, y) = 0.012(\text{K/Oe}) + 0.67y(\text{K/Oe}). \quad (16)$$

Сравнив эту зависимость с выражением (14), получим $b_0 = 80$ Oe/K. Тогда, с учетом (3), (15) находим, что $|\Gamma_{\text{Mn}}^{sf}| = 0.24$ eV, $\delta_{e\text{Mn}}(y) = 0.55 \cdot 10^{14} y \text{ s}^{-1}$, $\delta_{eL} = 1.0 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

При добавлении в образец малой концентрации примесей церия увеличивается скорость спин-решеточной релаксации электронов проводимости за счет возникновения дополнительного канала релаксации их спинов со скоростью $\delta_{e\text{Ce}} \sim x$. Это приводит при заданной концентрации марганца y_0 к непрерывному возрастанию величины $b(x, y_0)$ с увеличением содержания x церия в системе. Экспериментальные значения высокотемпературных наклонов $b(x, 0.14)$ для системы $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{6-y}\text{Mn}_y$ ($y_0 = 0.14$) при разных концентрациях церия ($x \leq 0.05$) укладываются в зависимость вида

$$b/(b_0 - b) = 0.13 + 23.1x. \quad (17)$$

Тогда из (14) получаем $\delta_{e\text{Ce}}(x) = 1.79 \cdot 10^{14} x \text{ s}^{-1}$, а из (15) находим, что $|\Gamma_{\text{Ce}}^{sf}| = 0.4$ eV. В режиме УЭГ сдвиг g -фактора ЭПР Mn^{2+} относительно его величины для свободного иона марганца $g_0 = 2.00$ также зависит от соотношения скоростей оверхаузеровой и спин-решеточной релаксации [6]

$$\Delta g = \left(\frac{\delta_{e\text{Mn}}}{\delta_{eL} + \delta_{e\text{Ce}}} + 1 \right)^2 \Delta g_N. \quad (18)$$

Поскольку экспериментальная величина этого сдвига g -фактора является отрицательной, $\Delta g_{\text{exp}} = -0.08 \pm 0.03$, то $\Delta g_N < 0$. Тогда из (4) следует, что обменный интеграл для марганца имеет антиферромагнитный характер: $\Gamma_{\text{Mn}}^{sf} < 0$.

При $x \geq 0.1$ сигнал ЭПР Mn^{2+} в $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{6-y}\text{Mn}_y$ не наблюдается, поскольку при подавлении ионами Ce^{3+} режима УЭГ линия ЭПР значительно уширяется. Поэтому весьма неожиданным является обнаружение узкого сигнала ЭПР Mn^{2+} в регулярной системе $\text{CeCu}_{6-y}\text{Mn}_y$ (рис. 3). Ширина линии и ее высокотемпературный наклон $\delta(\Delta H)/\delta T$ (≈ 6 Oe/K при $y = 0.02$) гораздо меньше, чем в $\text{LaCu}_{6-y}\text{Mn}_y$ (≈ 40 Oe/K). Подобное уменьшение наклона $b = \delta(\Delta H)/\delta T$ в регулярных Ce-системах со смешанной валентностью $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Os}_2$,

$\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3$ было обнаружено Элшнером и др. [9,10]. Они связывали это свойство с существованием псевдощели в плотности состояний электронов проводимости на уровне Ферми. Наши данные ЭПР Mn^{2+} указывают на существование подобной псевдощели, возможно гибридной природы, в узлах решетки, замещенных ионами марганца. Известно, что ионы Al^{3+} нарушают когерентность кондо-решетки, и поэтому они должны разрушать эту псевдощель. Действительно, добавление малого количества алюминия в систему $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ приводит к увеличению высокотемпературного наклона $b \sim N(\varepsilon_F)$ ($b = 23 \text{ Oe/K}$ для $z = 0.1$; $y = 0.02$; в $\text{CeCu}_{6-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z$ (рис. 5)).

Основным результатом наших измерений ЭПР Mn^{2+} в $\text{CeCu}_{6-y}\text{Mn}_y$ является то, что уширение и сдвиг линии магнитного резонанса, указывающие на магнитное упорядочение моментов Mn^{2+} в этом соединении, наблюдаются при существенно большей температуре ($\Theta_{\text{Ce}} \approx 60 \text{ K}$ при $y = 0.05$), чем в $\text{LaCu}_{6-y}\text{Mn}_y$ ($\Theta_{\text{La}} \approx 10 \text{ K}$ (рис. 3, 4)). Малая остаточная ширина и большая температура магнитного упорядочения указывают на усиление РККИ-взаимодействия между моментами ионов Mn^{2+} в $\text{CeCu}_{6-y}\text{Mn}_y$ по сравнению с $\text{LaCu}_{6-y}\text{Mn}_y$. По-видимому, такое увеличение нелокальной спиновой восприимчивости электронов проводимости является следствием тонкой структуры плотности состояний зоны проводимости на уровне Ферми, возникающей из-за $s-f$ -гибридизации.

Отметим, что замывание энергетической щели в плотности состояний зоны проводимости на уровне Ферми при добавлении в систему $\text{CeCu}_{6-y}\text{Mn}_y$ алюминия приводит к ослаблению РККИ-обмена между ионами марганца. Это проявляется в сдвиге точки магнитного упорядочения моментов ионов Mn^{2+} в $\text{CeCu}_{6-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z$ ($\Theta \approx 20 \text{ K}$ при $y = 0.02$; $z = 0.02$) по сравнению с $\text{CeCu}_{6-y}\text{Mn}_y$ ($\Theta \approx 40 \text{ K}$ при $y = 0.02$) (рис. 5, 6).

Оценим теперь время спиновых флуктуаций иона Ce^{3+} в $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$. Для этого может быть использовано уравнение (11). Незвестной величиной в нем является параметр $\sum_j (\Gamma_{ij}^{\text{ex}})^2$. Оценив в (6) фермиевский импульс k_F в приближении свободных электронов и вычислив соответствующие решеточные суммы, с учетом формулы (7) и наших оценок для $|\Gamma_{\text{Ce}}^{\text{sf}}|$ и $|\Gamma_{\text{Gd}}^{\text{sf}}|$ получаем

$$\left| \sum_j \Gamma_{ij}^{\text{ex}} \right| = |\Gamma_{\text{Ce-Gd}}^0| \left| \sum_j v_0 \cos(2k_F r_{ij}) / r_{ij}^3 \right| \approx 0.37 \text{ K}, \quad (19)$$

$$\sum_j (\Gamma_{ij}^{\text{ex}})^2 = (\Gamma_{\text{Ce-Gd}}^0)^2 \left| \sum_j v_0^2 \cos^2(2k_F r_{ij}) / r_{ij}^6 \right| \approx 0.9 \text{ K}^2. \quad (20)$$

Поскольку экспериментальные значения сдвига g -фактора $\Delta g(T)$ ЭПР Gd^{3+} в $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ относительно его величины в $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ положительны (см. рис. 2),

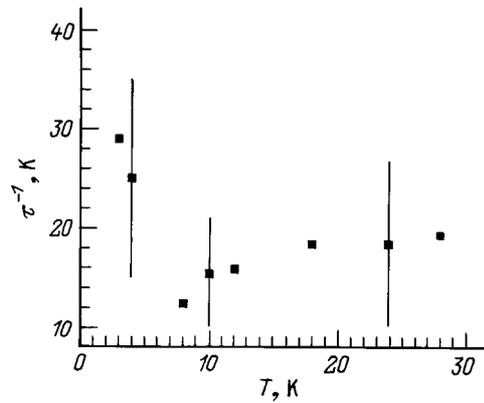


Рис. 7. Температурная зависимость скорости спиновых флуктуаций иона церия в соединении $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ при $y = 0.02$.

из (10) следует $\sum_j \Gamma_{ij}^{\text{ex}} > 0$. Обменный интеграл $|\Gamma_{\text{Gd-Ce}}^0| \approx 0.4 \text{ K}$.

Зависимость от температуры g -фактора ЭПР Gd^{3+} , полученная при указанной оценке решеточной суммы $\sum_j \Gamma_{ij}^{\text{ex}} > 0$ с помощью выражения (10) и экспериментальных значений восприимчивости $\chi_{\text{Ce}}(T)$, полученных в работе [5] (см. (12)), описывается сплошной кривой на рис. 2. Эта температурная зависимость не противоречит соответствующим экспериментальным значениям g -фактора ЭПР Gd^{3+} в $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$.

Хотя оценка параметра $\sum_j (\Gamma_{ij}^{\text{ex}})^2$ с помощью приближения свободных электронов и привела к результатам, находящимся в полуколичественном согласии с экспериментом, процедуру, примененную для нахождения этого параметра, нельзя считать удовлетворительной. Так, из того факта, что $\sum_j \cos(2k_F r_{ij}) / r_{ij}^3 < 0$ следует, что $\Gamma_{\text{Ce-Gd}}^0 < 0$ (см. (6)), и поскольку $\Gamma_{\text{Gd}}^{\text{sf}} < 0$, из формулы (7) получаем $\Gamma_{\text{Ce}}^{\text{sf}} > 0$. Но такой результат грубо противоречит существованию эффекта Кондо в системе $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$, т.е. знак этого обменного интеграла должен быть отрицательным (антиферромагнитное взаимодействие спинов церия с электронами проводимости).

Причина такого противоречия лежит в резко осциллирующем характере функции $\cos(2k_F r_{ij}) / r_{ij}^3$, вследствие чего оценка решеточной суммы будет весьма чувствительной к истинному виду зонной структуры $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ и, в частности, к величине и анизотропии k_F . Поэтому согласие с экспериментом, полученное в такой простой теории, является в значительной мере случайным (хотя порядок величины $\sum_j (\Gamma_{ij}^{\text{ex}})^2$ безусловно оценивается правильно), а найденные константы следует рассматривать как эмпирически определенные параметры.

Теперь, имея значения необходимых констант, можно определить частоту спиновых флуктуаций. Используя экспериментальные значения ширины линии ЭПР Gd^{3+}

в $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$ и восприимчивости $\chi_{\text{Ce}}(T)$ для CeCu_6 [5], на основе формул (8), (11), (13) можно найти зависимость эффективной скорости спиновых флуктуаций иона церия τ^{-1} от температуры в регулярной системе $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$. Полученные результаты для эффективной скорости флуктуаций спина иона церия, измеренной в единицах температуры, приведены на рис. 7. Некоторый рост $\tau^{-1}(T)$ при высоких температурах связан с корринговской релаксацией локального момента на тепловых флуктуациях спиновой плотности электронов проводимости. С уменьшением температуры $\tau^{-1}(T)$ насыщается из-за квантовых кондо-флуктуаций и имеет тенденцию к росту при стремлении к нулевой температуре. Минимальное значение скорости флуктуаций $\tau^{-1} \approx 13$ К может служить оценкой температуры Кондо ионов церия в сплаве $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_6$.

Температурная зависимость скорости спиновых флуктуаций ионов Ce^{3+} , вычисленная нами, согласуется с $\tau^{-1}(T)$, полученной в работе [11] методом ЯМР. Однако по абсолютной величине наши результаты меньше как минимум в 20 раз. Причина такого расхождения не ясна, можно лишь отметить, что наши оценки скорости флуктуаций гораздо ближе к приемлемой величине кондо-энергии $T_K \approx 3$ К [5] в CeCu_6 .

Из наших результатов о величинах обменных интегралов может быть получена информация о величине константы РККИ-взаимодействия между моментами ближайших ионов Ce^{3+} в кондо-системе CeCu_6 : $\Gamma_{\text{Ce-Ce}}^{\text{ex}} = \Gamma_{\text{Gd-Ce}}^{\text{ex}} (\Gamma_{\text{Ce}}^{sf} / \Gamma_{\text{Gd}}^{sf}) \approx -2.3$ К. Знак этой константы соответствует антиферромагнитной связи моментов ионов Ce^{3+} .

Таким образом, в результате исследования ЭПР на парамагнитных примесях Gd^{3+} и Mn^{2+} в немагнитной кондо-системе $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Cu}_6$ определены параметры обменных взаимодействий ионов гадолиния и марганца с электронами проводимости, ионов церия с электронами проводимости и между собой, температура Кондо ионов церия и температурная зависимость скорости флуктуаций спина ионов церия. В регулярной системе CeCu_6 обнаружена псевдощель в плотности состояний на уровне Ферми, по-видимому связанная с $s-f$ гибридизацией.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 97-02-16235.

Список литературы

- [1] P. Coleman, N.J. Andrei. Phys. Condens. Matter **1**, 4057 (1989).
- [2] M. Coldea, H. Schaeffer, V. Weissenberger, B. Elschner. Z. Phys. **B68**, 25 (1987).
- [3] M. Schlott, B. Elschner, M. Hermann, W. Assmus. Z. Phys. **B72**, 385 (1988).
- [4] С.А. Кривенко, А.Г. Зенин, Г.Г. Халиуллин. ЖЭТФ **100**, 1042 (1991).
- [5] Y. Onuki, Y. Shimizu, M. Nishihara, Y. Machii, T. Komatsubara. J. Phys. Soc. Jap. **54**, 1964 (1985).
- [6] S.E. Barnes. Adv. Phys. **30**, 801 (1981).
- [7] A. Sumiyama, Y. Oda, A. Nagano, Y. Onuki, T. Komatsubara. J. Phys. Soc. Jap. **54**, 877 (1985).
- [8] Т.С. Альтшулер, В.Е. Катаев, Г.Г. Халиуллин. ФТТ **25**, 7, 2154 (1983).
- [9] M. Schlott, H. Schaeffer, B. Elschner. Z. Phys. **B63**, 427 (1986).
- [10] H. Schaeffer, B. Elschner. Z. Phys. **B53**, 109 (1983).
- [11] Y. Shimizu, M. Takigawa, H. Yasuoka, Y. Onuki, T. Komatsubara. J. Phys. Soc. Jap. **54**, 470 (1985).