

РСНИ-КС – 2014

Санкт-Петербург, Старый Петергоф, 27-31 октября 2014г.

Нейтронная спектроскопия валентно-нестабильных сильнокоррелированных систем (СКЭС) на основе редкоземельных соединений: сосуществование дальнего магнитного порядка и спиновых флуктуаций

П.А. Алексеев,

*Д.П. Козленко, К.С. Немковский, Ж.-М. Миньо, А.П. Менушенков, А.А.
Ярославцев, Е.С. Клементьев, А.В. Грибанов, А.С. Иванов*

National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

I.M. Frank Laboratory for Neutron Physics, JINR, Dubna, MR, Russia

*Jülich Centre for Neutron Science JCNS, Forschungszentrum Jülich GmbH, 85747 Garching,
Germany*

Laboratoire Léon Brillouin - UMR12 CNRS-CEA, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, France

National Research Nuclear University “MEPhI”, Moscow, Russia

Institute for Nuclear Research RAS, Troitsk, Moscow, Russia

Chemistry Department of the Moscow State University, Moscow, Russia

Institute Laue Langevin, Grenoble, France

Системы $ReTm_2X_2$ («1-2-2»)

Конкуренция различных типов основного состояния (сверхпроводник, магнетик с дальним порядком, узко-зонный полупроводник, тяжелофермионный металл, валентные флуктуации) и их сосуществование – одна из центральных в современной физике СКЭС. В частности, взаимосвязь ДМП – ВФ.

Обычное рассмотрение: - Doniach model (Кондо-синглет против RKKY) с привлечением представлений о QCP. Эти подходы срабатывают для реальных материалов на основе Ce и Yb (одна из конфигураций $f^0(f^{14})$ немагнитная, а вторая – один «электрон» или «дырка» на f-оболочке).

EuTm₂X₂ – это системы с качественно иной ситуацией – на f-оболочке существенно не один электрон, при этом одна из конфигураций – немагнитная: Eu²⁺ (f^7 : L=0, J=S=7/2 и нет эффектов КЭП); Eu³⁺ (f^6 : J=0 синглет)

Для **EuCu₂(Si_xGe_{1-x})₂** по результатам термодинамических и транспортных экспериментов наблюдается протяженная область концентраций с ДМП, которая, видимо, перекрывается с областью промежуточновалентного состояния (содержащего в себе ещё и тяжелофермионную подобласть).

В настоящей работе проведены детальные спектроскопические исследования особенностей основного состояния этой системы.

Экзотические формы магнетизма в сильнокоррелированных системах

1. Магнетизм и синглетное основное состояние –
«наведённый» дальний магнитный порядок:

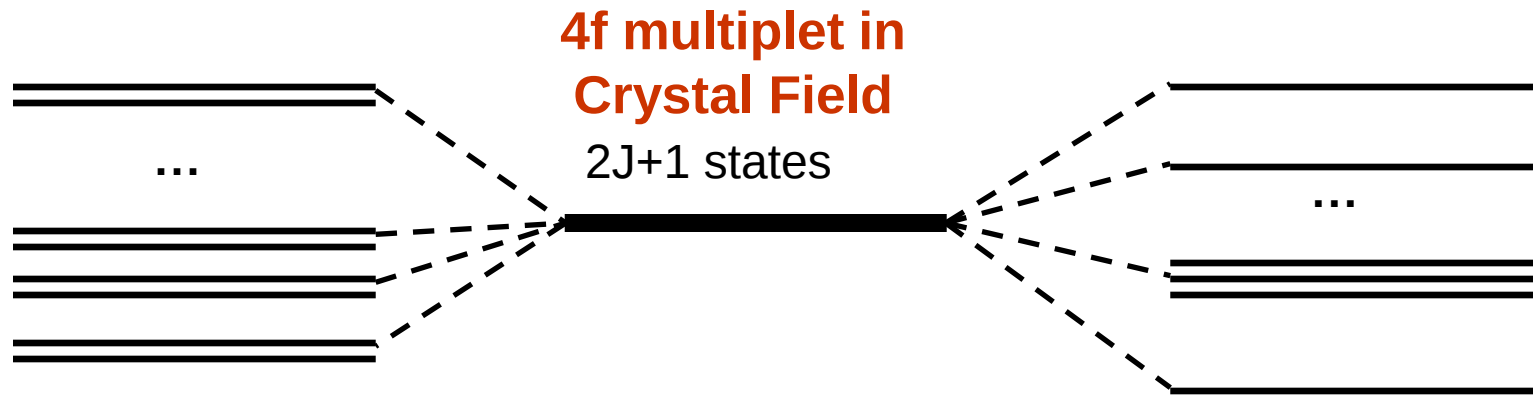
кристаллическое поле против косвенного обмена
(CEF/RKKY):

пример: мягкая магнитная мода в *PrNi*

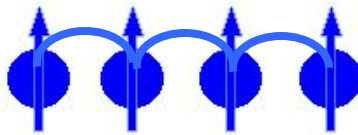
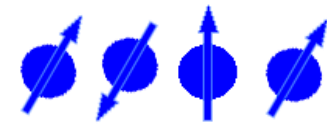
Exchange Interaction Against Crystal Field Effects

Degenerate ground state

Singlet ground state



High temperature
 $T \geq \Delta_{CF}$



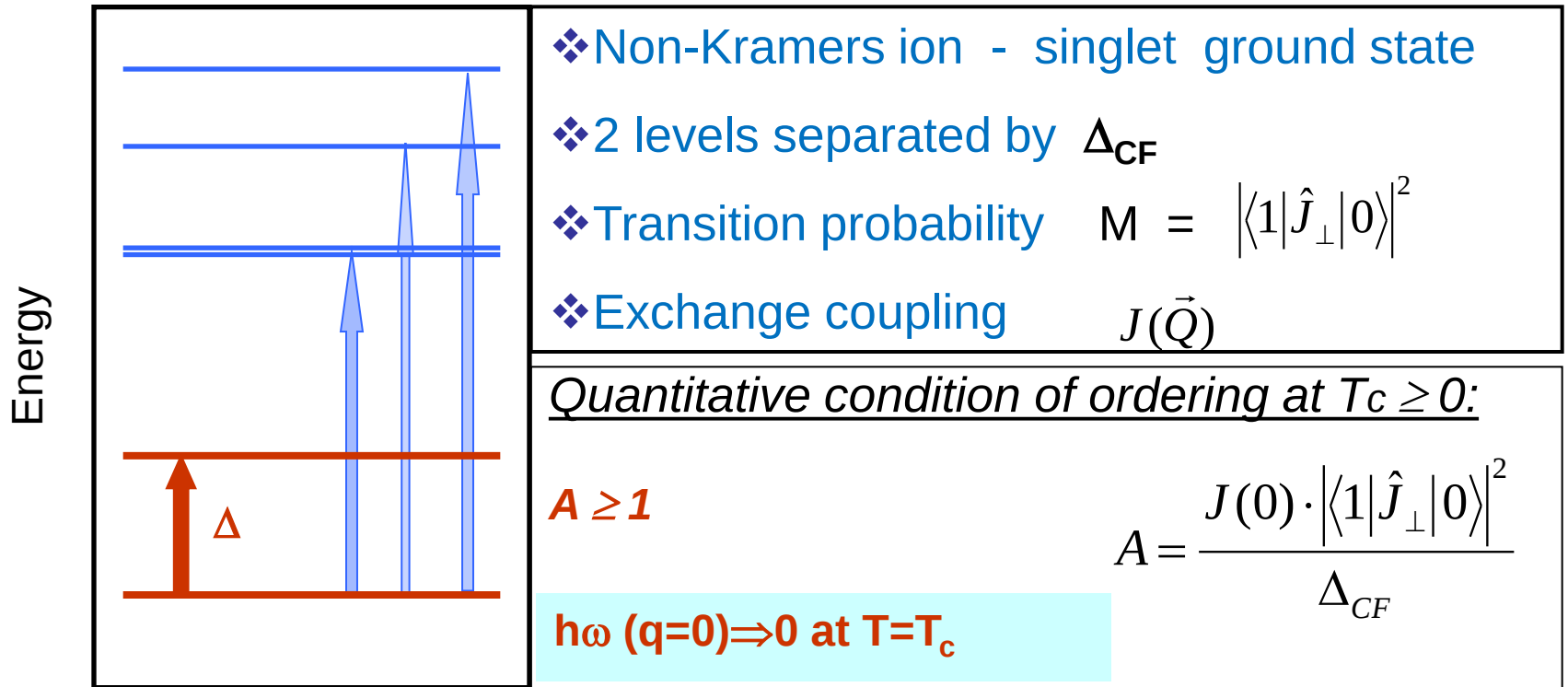
Low temperature
 $T \rightarrow 0$



Paramagnetic state

Magnetic order

Magnetic Ordering in Singlet Ground State Systems

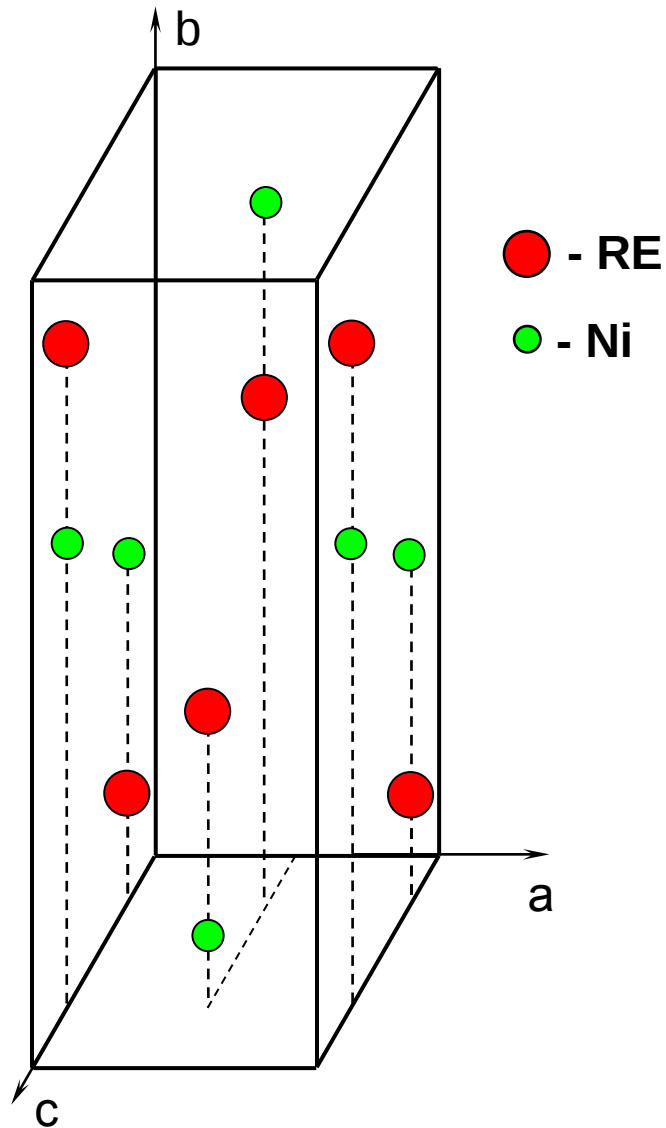


Factors in favor of magnetic ordering:

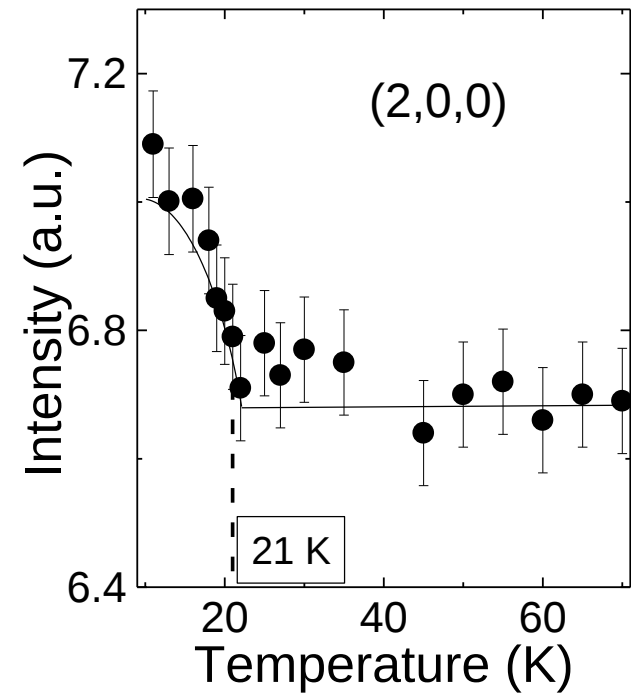
- o **strong exchange coupling & transition probability**
- o **small crystal field splitting**

PrNi : basic facts

Orthorhombic
symmetry
 $T_C = 21\text{K}$

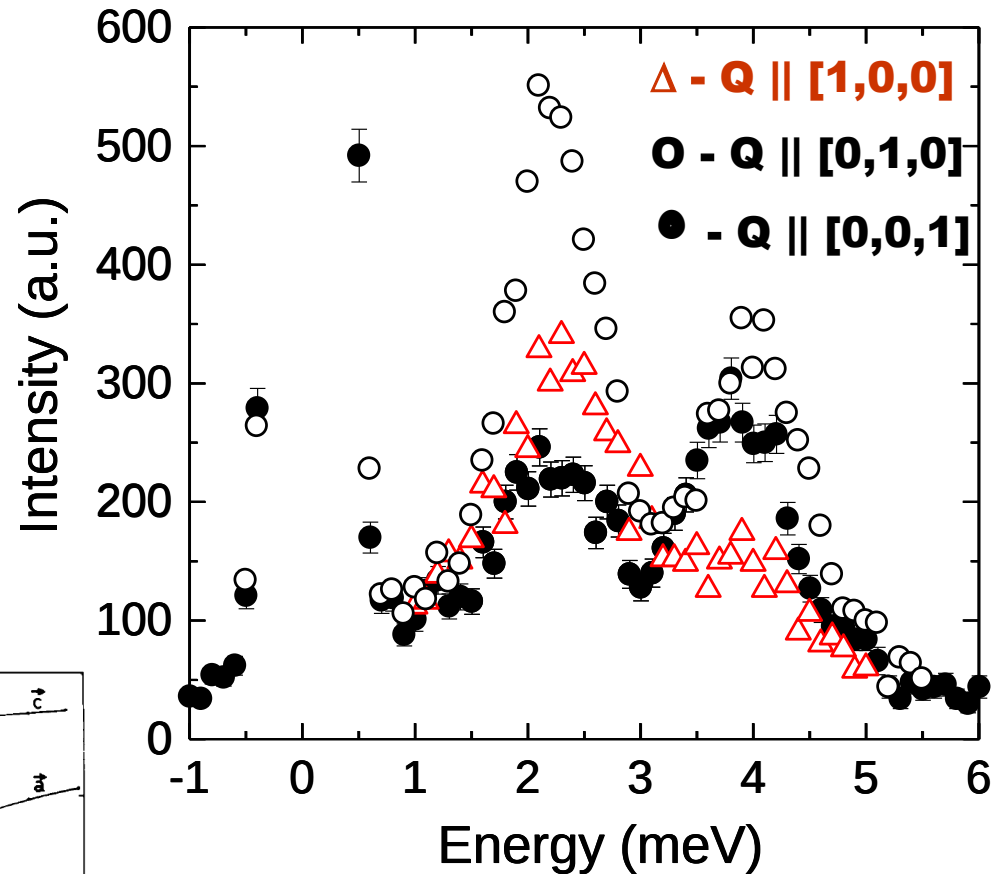
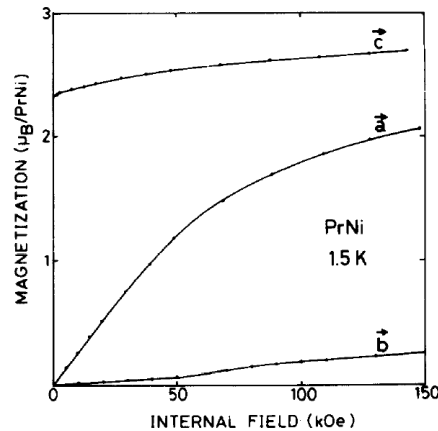
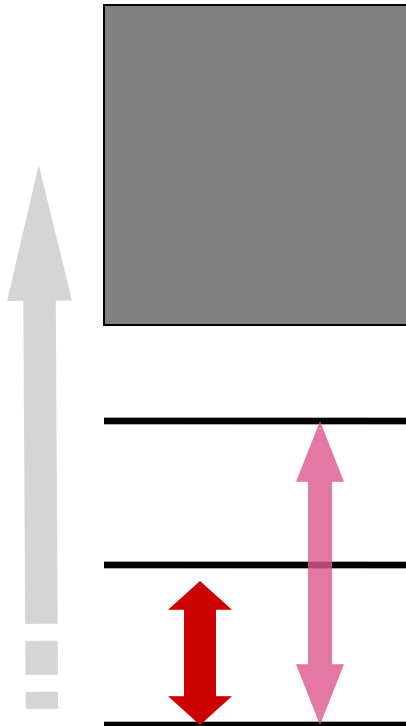


Ferromagnetic
ordering at 21K



$\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Ni}$: CEF excitations

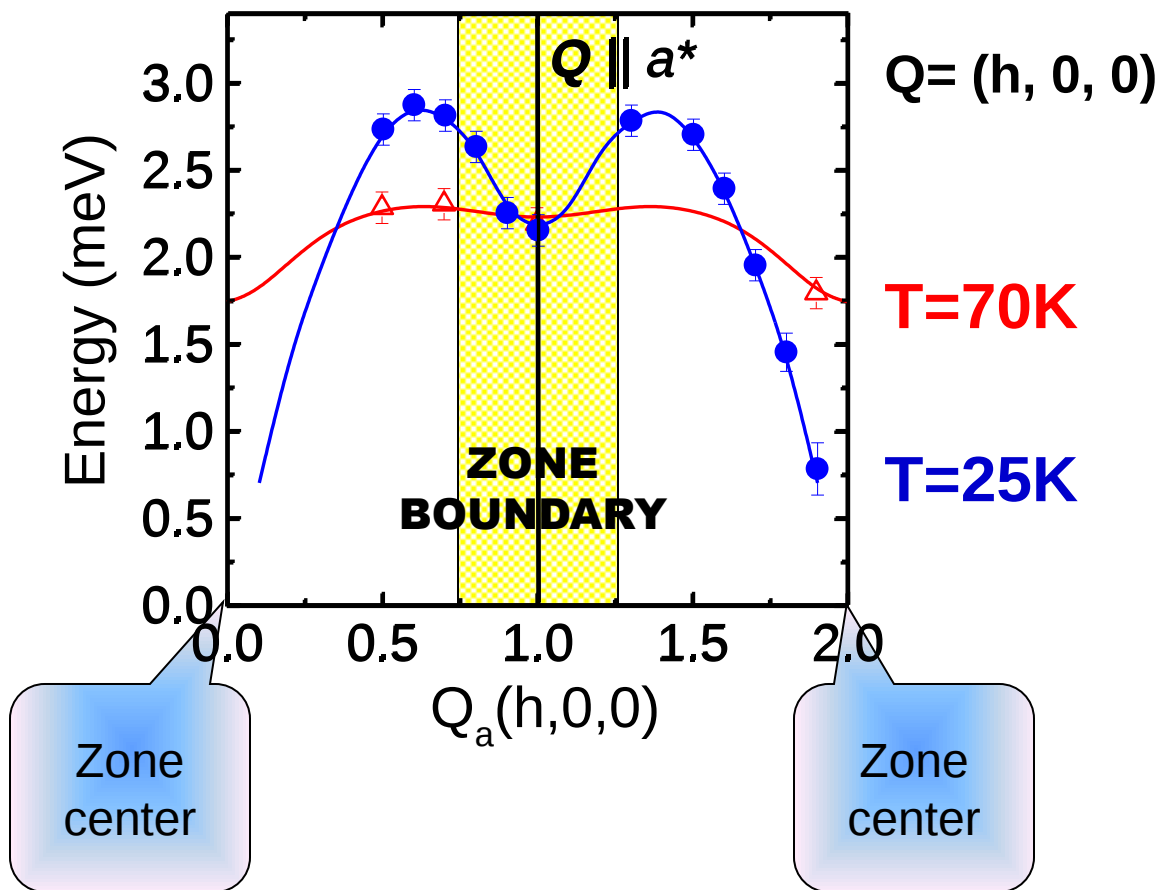
Neutron spectroscopy of CEF excitations for Pr^{3+} in $\text{La}(\text{Pr})\text{Ni}$



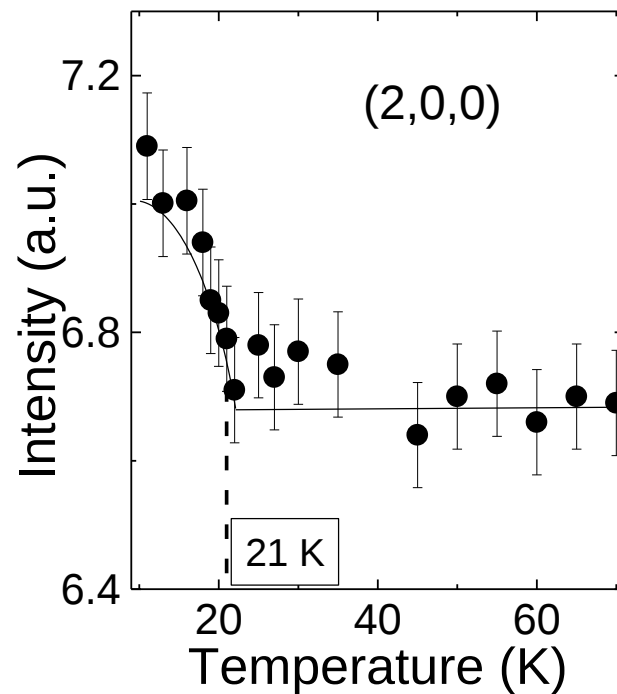
Singlet ground state
 $\Delta_{\text{CF}} \approx 6 \text{ meV}$
Strong single ion anisotropy

Excitations in a-c scattering plane of PrNi single crystal

Pr⁶⁰Ni single crystal ~2cm³



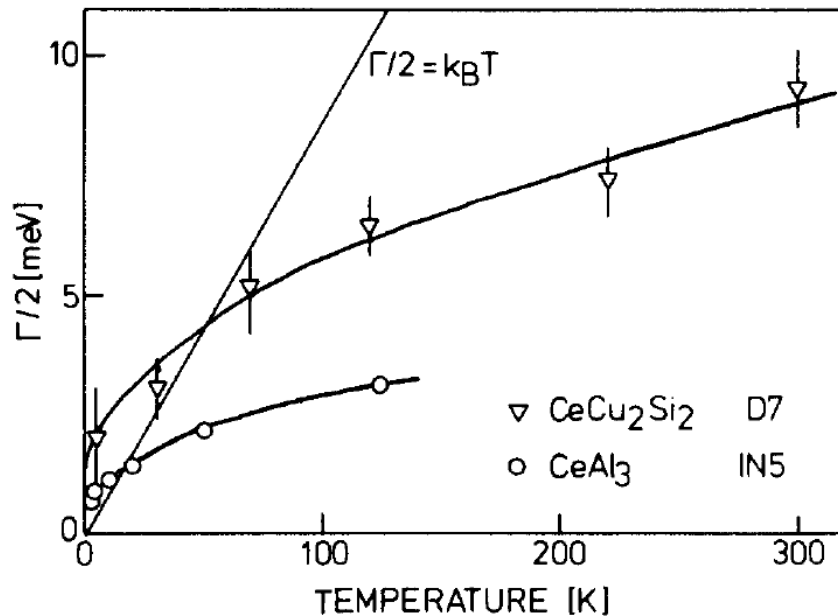
Ferromagnetic ordering at 21K



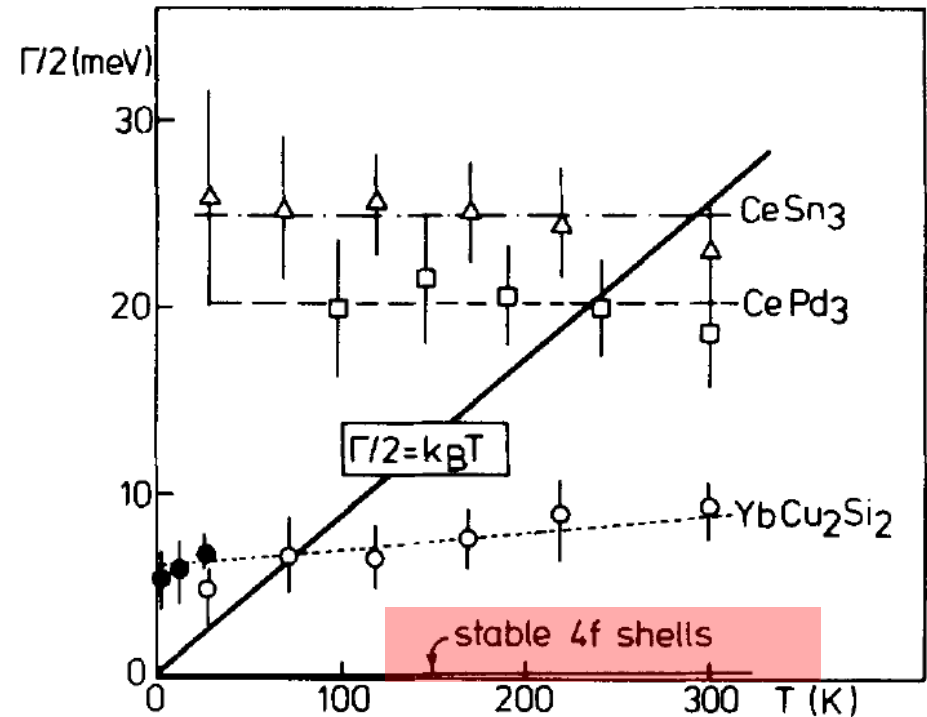
2. Системы с валентной нестабильностью: магнитные возбуждения - магнитный порядок

Общая особенность СКЭС с валентной нестабильностью:
Спиновые флуктуации – квазиупругое рассеяние

Тяжелофермионные системы



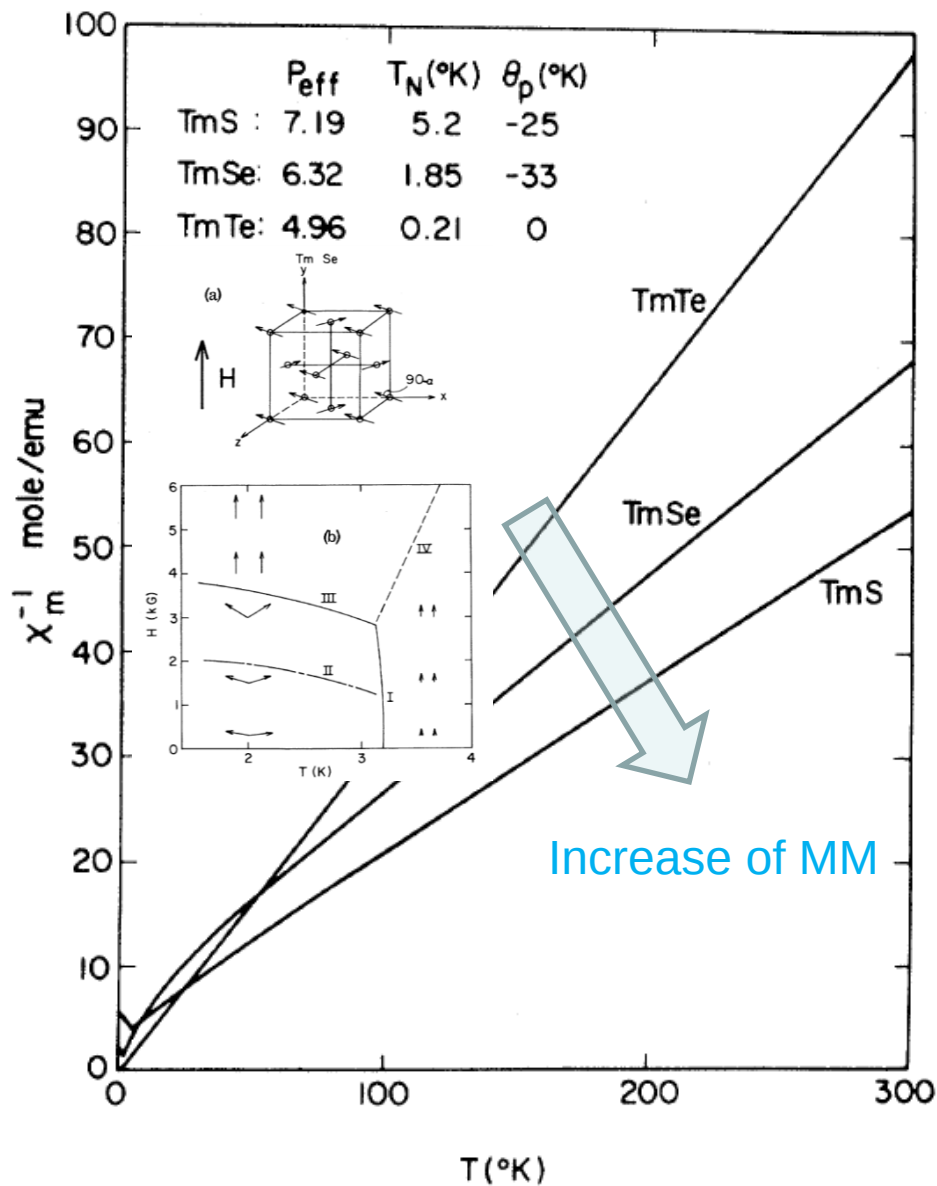
Промежуточновалентные системы



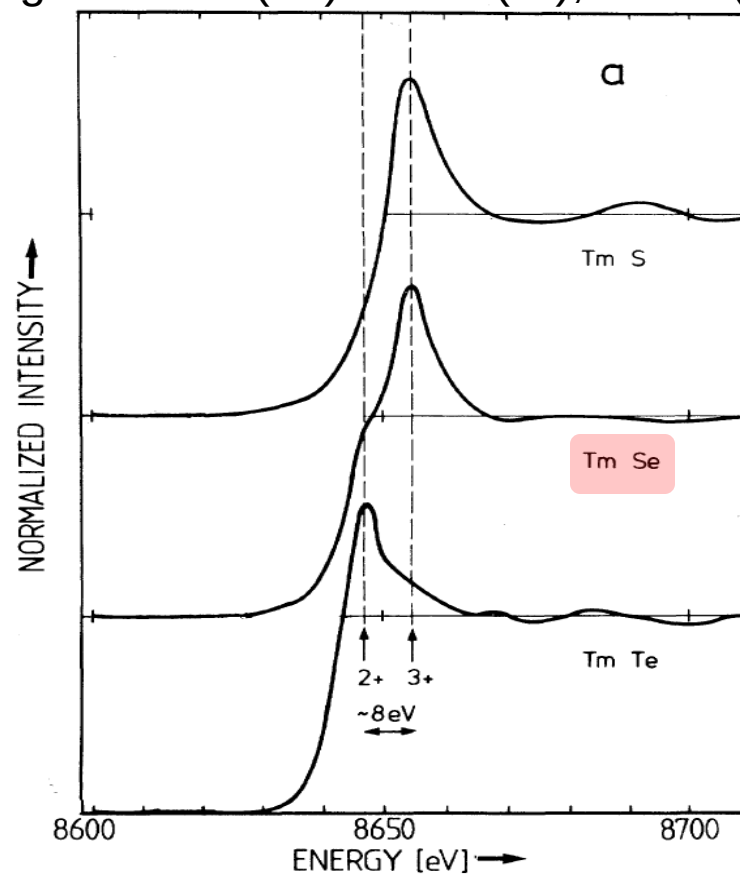
TmSe (NaCl-type of structure), **ПВ и магнетизм**

valence $\nu=2.58$, T-independent (XANES, L_3 -edge)

$T_N=3.5\text{K}$, AFM I-type, O.M.= $2.3\mu_B$ (**Tm^{2+} : $J=7/2$ ($4.5\mu_B$), Tm^{3+} : $J=6$ ($7.5\mu_B$)**)



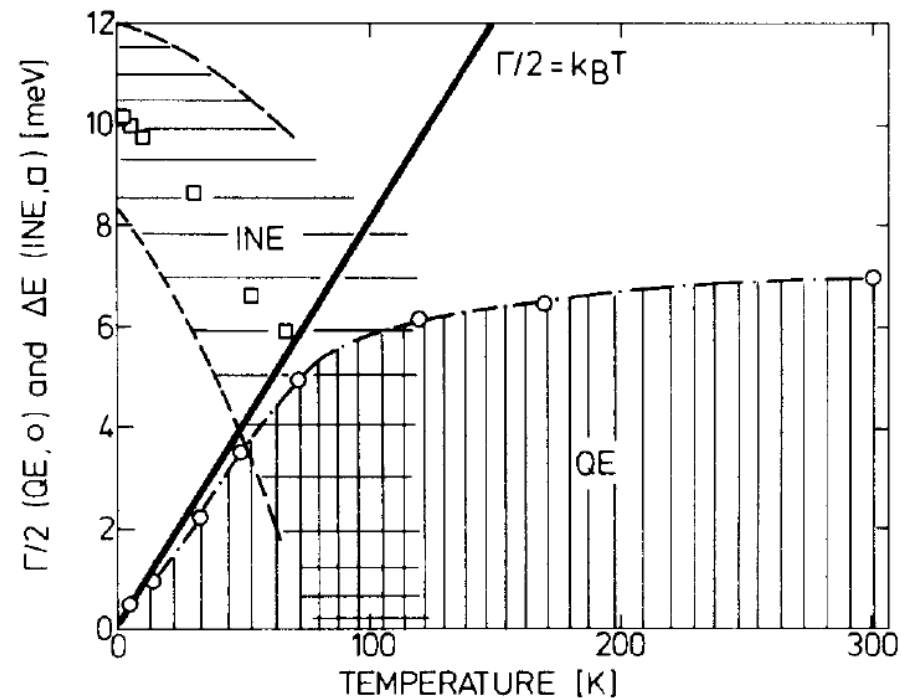
L_3 -edge of TmS (3+) TmSe (IV), TmTe (2+)



E. Bucher, e.a. PRB 11 (1) 500 (1975) – magnet susceptibility
H. Bjerrum-Moller, S.M. Shapiro, R.J. Birgeneau, PRL 39 (16) 1021 (1977) magnetic structure
H. Launois, M. Rawiso, E.Holland-Moritz, R.Pott, D. Wolleben PRL 44 (19) 1271 (1980) L_3 -edge

ПВ и магнетизм

Нейтронная спектроскопия (IMNS) TmSe



Квазиупругое рассеяние исчезает при $T < T_N = 3.5\text{K}$

M. Loewenhaupt, E. Holland-Moritz,
J. Appl. Phys. 50 (11) 7456 (1979)

B.H. Grier, S.M. Shapiro, in:
Valence Fluctuations in Solids,
eds. L.M. Falikov, W. Hanke, M.V.
Maple (North-Holland, Amsterdam,
(1981) p.325

J-M. Mignot, P.A. Alekseev,
Physica B 215 (1995) 99-109

“Резонансная мода” в TmSe: общие и специфические особенности

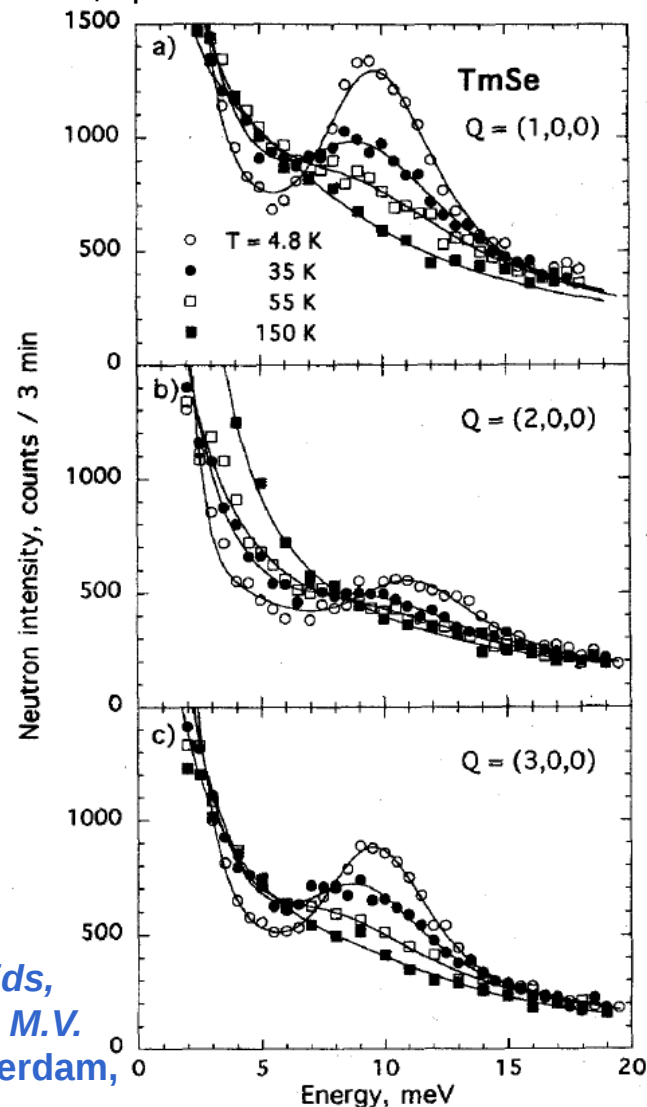


Fig. 7. Neutron scattering spectra of single-crystal TmSe measured in the constant- k_f mode ($E_f = 30.5$ meV) at fixed scattering vectors $Q = (q, 0, 0)$; (a) $q = 1$, (b) $q = 2$, (c) $q = 3$.

3. Системы $ReTm_2X_2$ («1-2-2»)

$Re = Ba, \dots Nd, Sm, Eu, Gd \dots$; $Tm = Cu, Fe, Ni, Co \dots$; $X = P, As, Se, Si, Ge \dots$

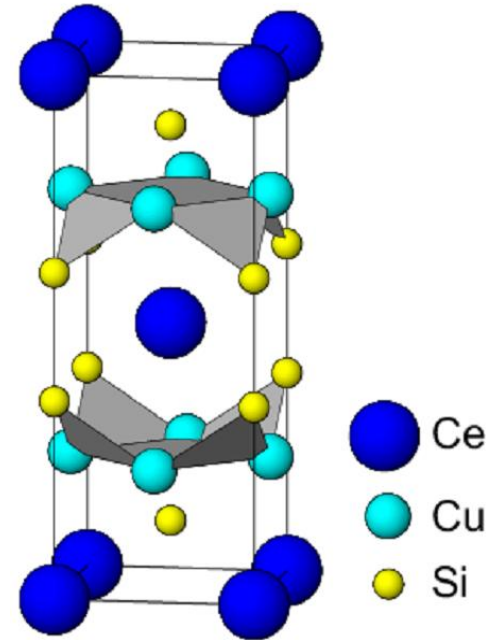
Широкий класс соединений одного структурного типа, в частности, это безмедные интерметаллические сверхпроводники ($T_c \sim 30 \dots 50 K$)

Физические свойства: умеренно анизотропные металлы, для $Re = Eu$ возможны сочетания :

Дальнего магнитного порядка

Сверхпроводимости ($T_c \sim T_N$)

Промежуточной валентности



$EuNi_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$ ДМП/ПВ; $EuFe_2(As,P)_2$, $EuFe_2As_2$ ДМП/СП/ПВ

$EuCu_2(Si,Ge)_2$ – выделена среди всех других Eu-систем наличием области тяжелофермионного состояния между ДМП и ПВ

3. Первое комплексное исследование свойств $\text{EuCu}_2(\text{Si},\text{Ge})_2$

Z. Hossain, C. Geibel, N. Senthikumar, M. Deppe, M. Baenitz, F. Schiller, and S. L. Molodtsov

PHYSICAL REVIEW B 69, 014422 (2004)

Antiferromagnetism, valence fluctuation, and heavy-fermion behavior in $\text{EuCu}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_2$

Данные по электросопротивлению, магнитной восприимчивости, теплоемкости, - как обоснование фазовой диаграммы

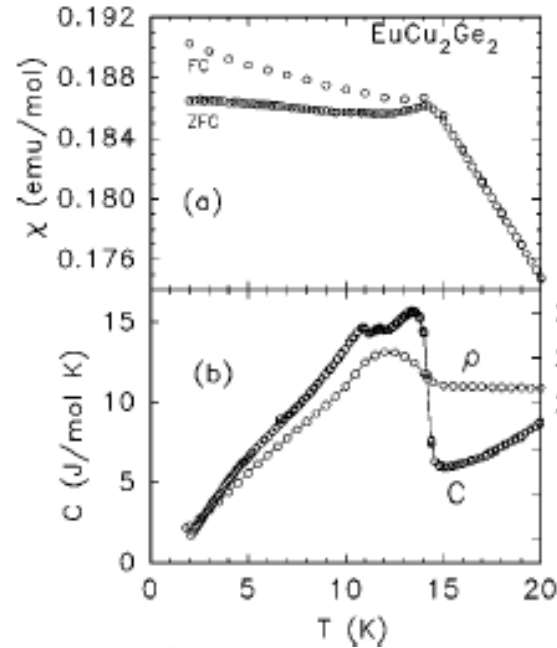


FIG. 2. (a) Magnetic susceptibility (χ) measured at 0.1 T under zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) conditions. (b) Resistivity (ρ) and specific heat (C) of EuCu_2Ge_2 at low temperatures. Distinct anomalies due to magnetic transitions are seen.

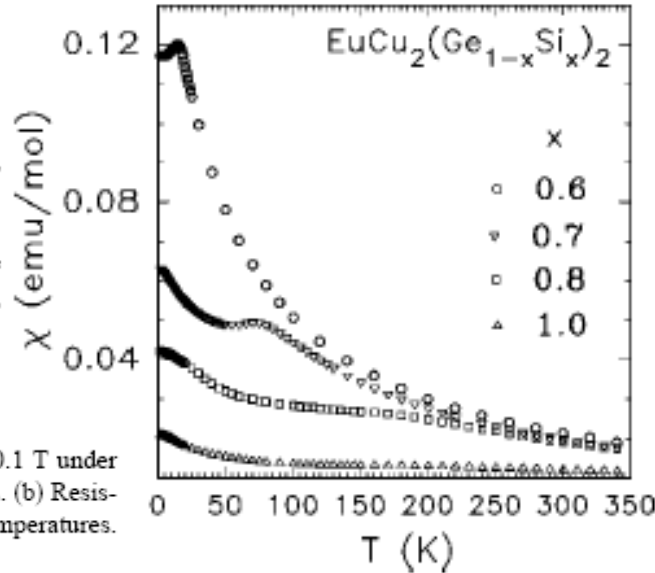


FIG. 3. Magnetic susceptibility of $\text{EuCu}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ for selected samples. Peak in χ for $x=0.6$ sample is due to magnetic order. No anomaly due to magnetic order is observed for $x=0.7$. The χ for $x=0.7, 0.8$, and 1.0 show broad maxima due to valence fluctuation.

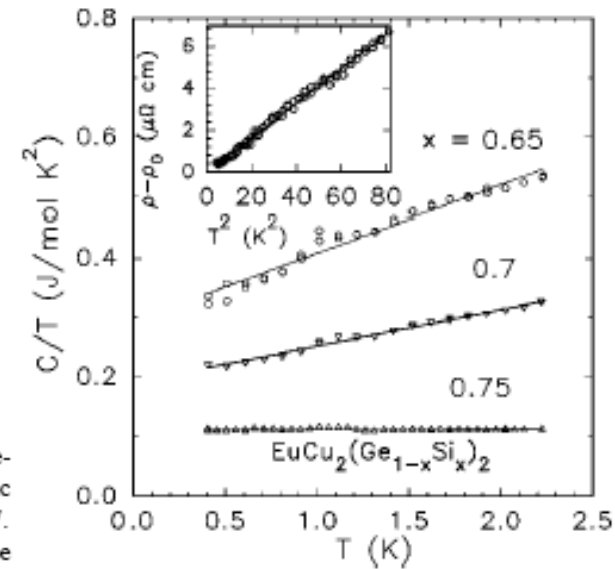


FIG. 5. C/T vs T for samples with $x \geq x_c$ demonstrating the large linear electronic contribution to the specific heat. Inset shows T^2 dependence of $(\rho - \rho_0)$ for $x=0.7$ in the temperature range 2–9 K.

3. $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ phase diagram

(Z. Hossain et.al. PRB 69 (2004) 014422)

- Sharp AF-transition until $x = 0.65$

- * homogeneous AF state

- * no inhomogeneity effect

$(C(T), \chi(T))$

- Heavy fermion behavior *)

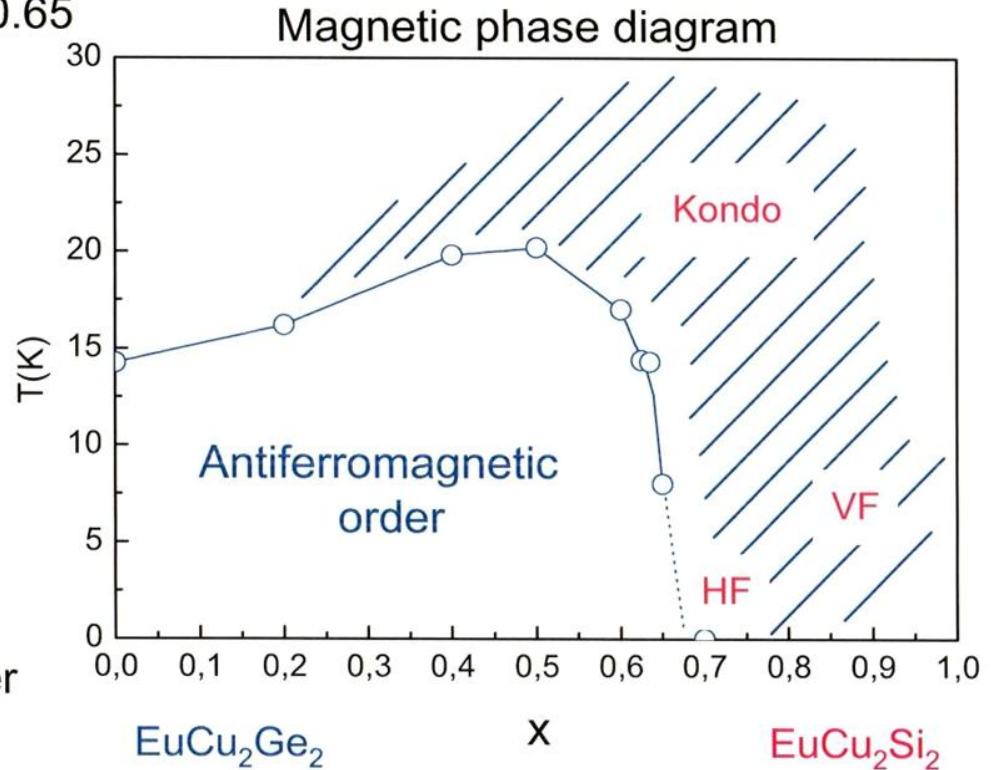
- for $x \geq 0.65$

- * Fermi liquid

→ First observation of heavy fermion behavior in an Eu-compound

- Pronounced Kondo-behavior in resistivity and thermopower for $0.5 < x < 0.9$

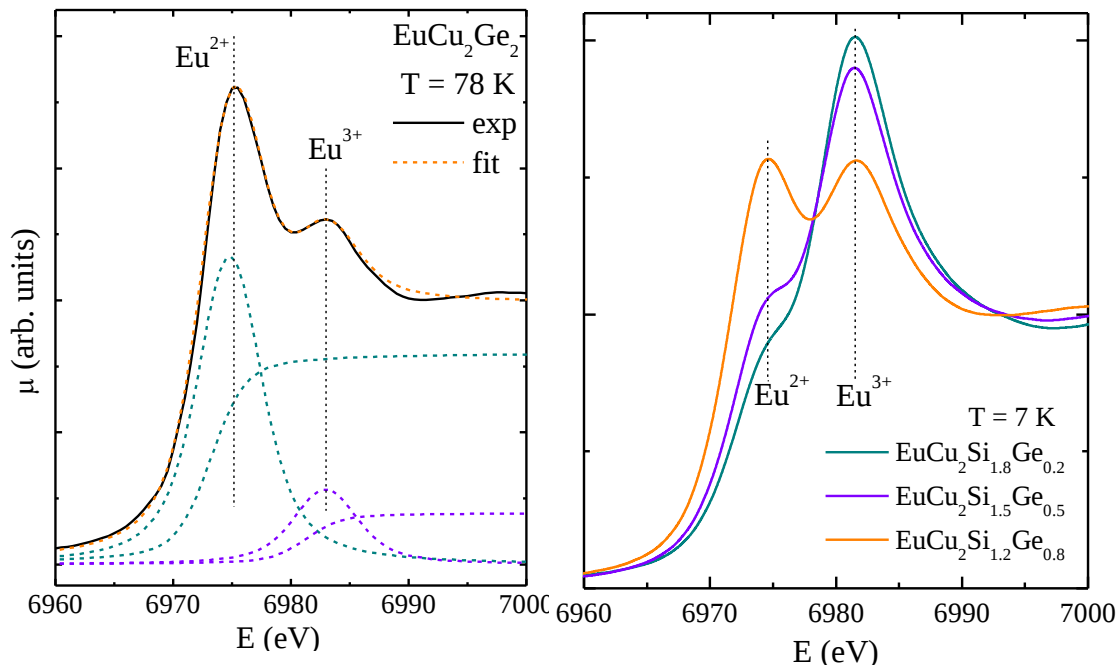
- Valence fluctuations present even in antiferromagnetic region (XPS-data)



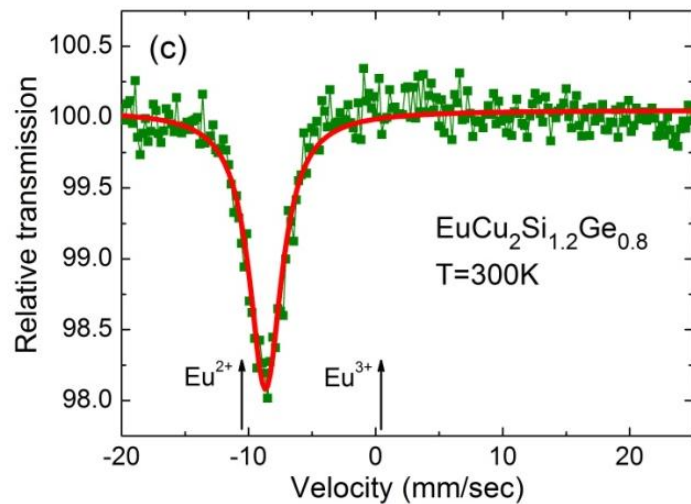
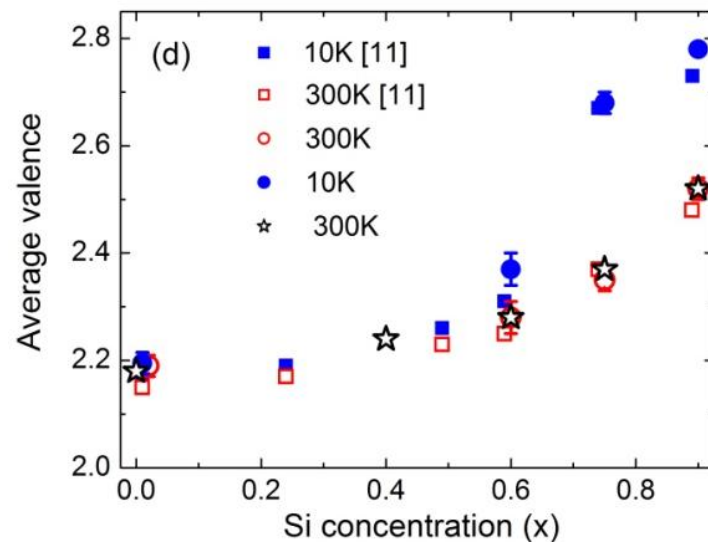
*) The first indication of Kondo behaviour for $x > 0.7$ is in E.M. Levin, B.S. Kuzhel, O.I. Bodak, e.a. Phys. Stat. Solidi B **161**, 783 (1990)

EuCu₂(Si_xGe_{1-x})₂ definition of valence state: “Fast” and “slow” technique

L3-край ($\tau \sim 10^{-15}$ s): «валентность» промежуточная



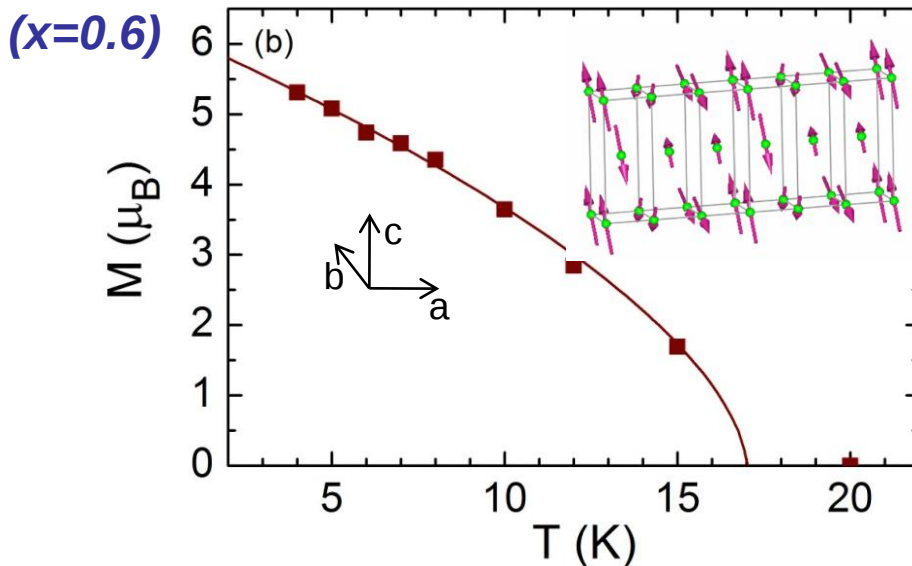
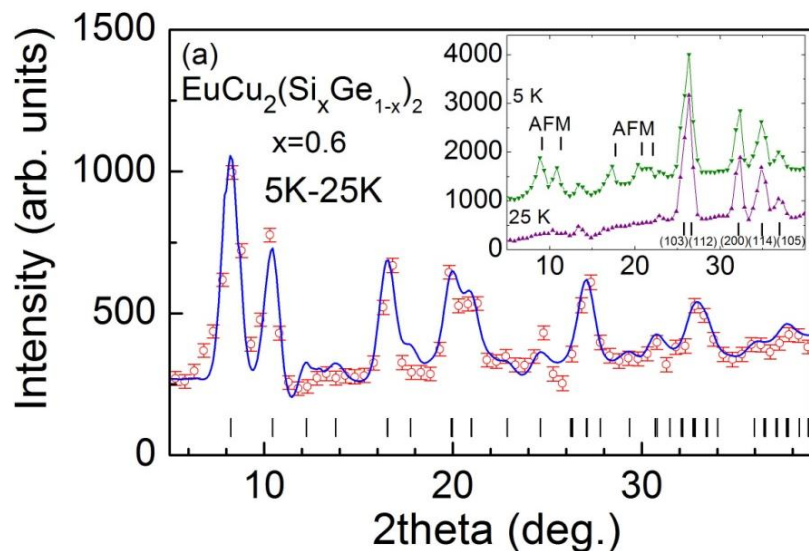
Концентрационная зависимость
«средней валентности»



Мёссбауэровская
спектроскопия ($\tau \sim 10^{-8}$ s) :
изомерный сдвиг –
«валентность» однородная

EuCu₂(Si_xGe_{1-x})₂ definition of magnetic state: Neutron diffraction ($x=0.0, 0.4, 0.6$)

Diffractometer 7C2 ("hot" neutron source, LLB), $\lambda=1.121 \text{ \AA}$, $2\Theta=3^\circ - 40^\circ$, $m_s \sim 0.6g$



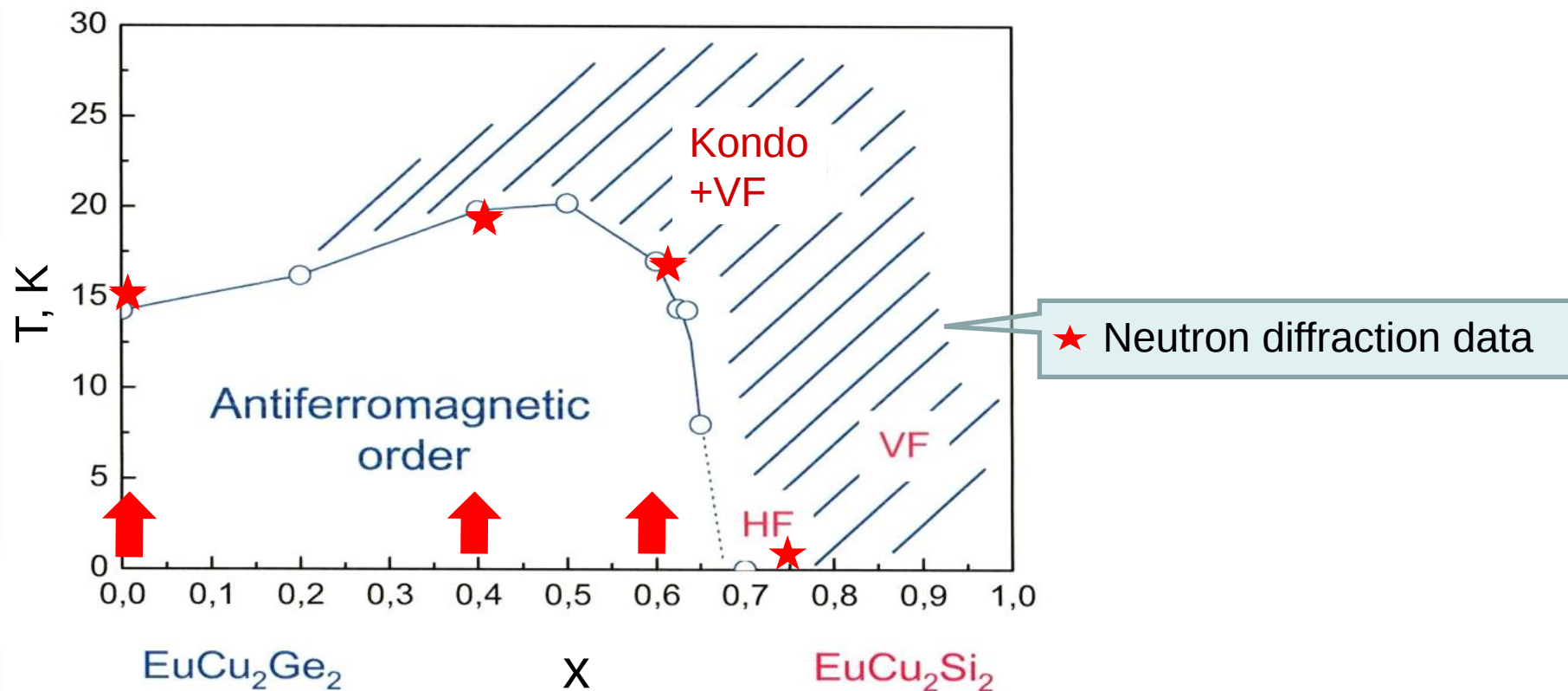
propagation vector $\mathbf{k} = (1/3 \ 0 \ 0)$. The Eu magnetic moments located at positions $(0 \ 0 \ 0)$ and $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ of the crystal structure have antiparallel orientation. They are located in the (bc) planes and oriented at the angles $\varphi = 33^\circ$ (147°) with respect to crystallographic c - axis

Eu-ion static magnetic moment from the diffraction data at the temperature $T=5K$.

X (EuCu ₂ (Si _x Ge _{1-x}) ₂)	M_x, μ_B	M_y, μ_B	M_z, μ_B	M_{tot}, μ_B	R-factors	$T_N(K)$
0.0: EuCu ₂ Ge ₂	3.1	6.0		6.7(1)	Rp = 0.07, Rwp = 0.09	15
0.4: EuCu ₂ Si _{0.8} Ge _{1.2}	3.3	4.1		5.3(1)	Rp = 0.09, Rwp = 0.12	19
0.6: EuCu ₂ Si _{1.2} Ge _{0.8}	2.6		4.6	5.3(1)	Rp = 0.05, Rwp = 0.07	17

$$MM (\text{Eu}^{2+}) = 7.94\mu_B$$

EuCu₂(Si_xGe_{1-x})₂ magnetic phase diagram



What is the origin of this phase diagram ?

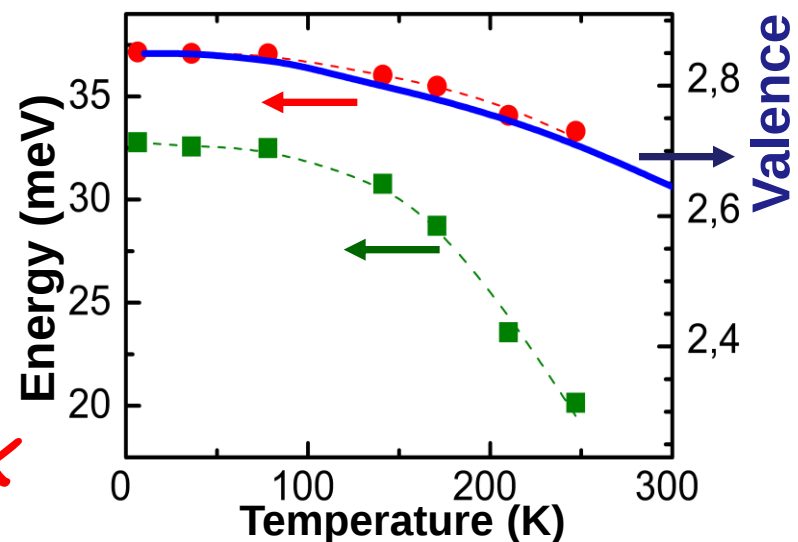
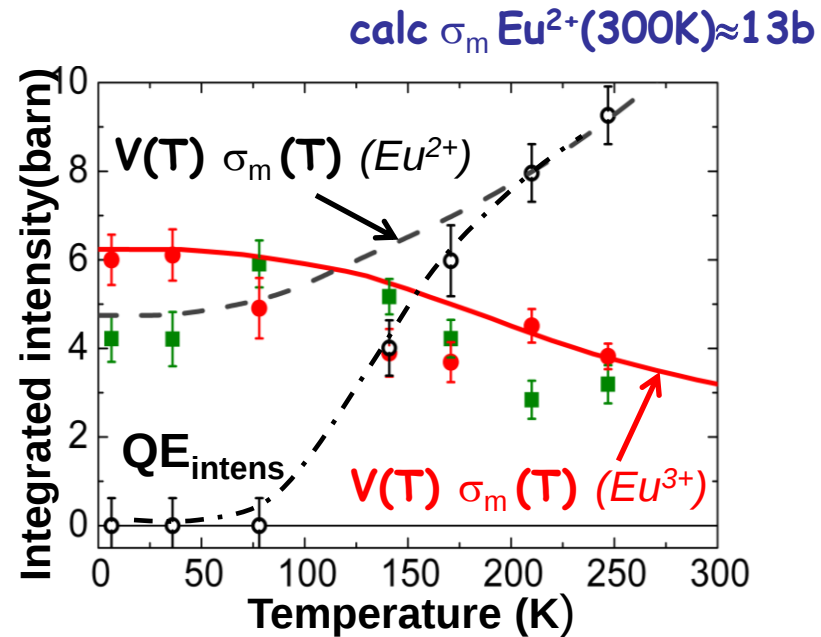
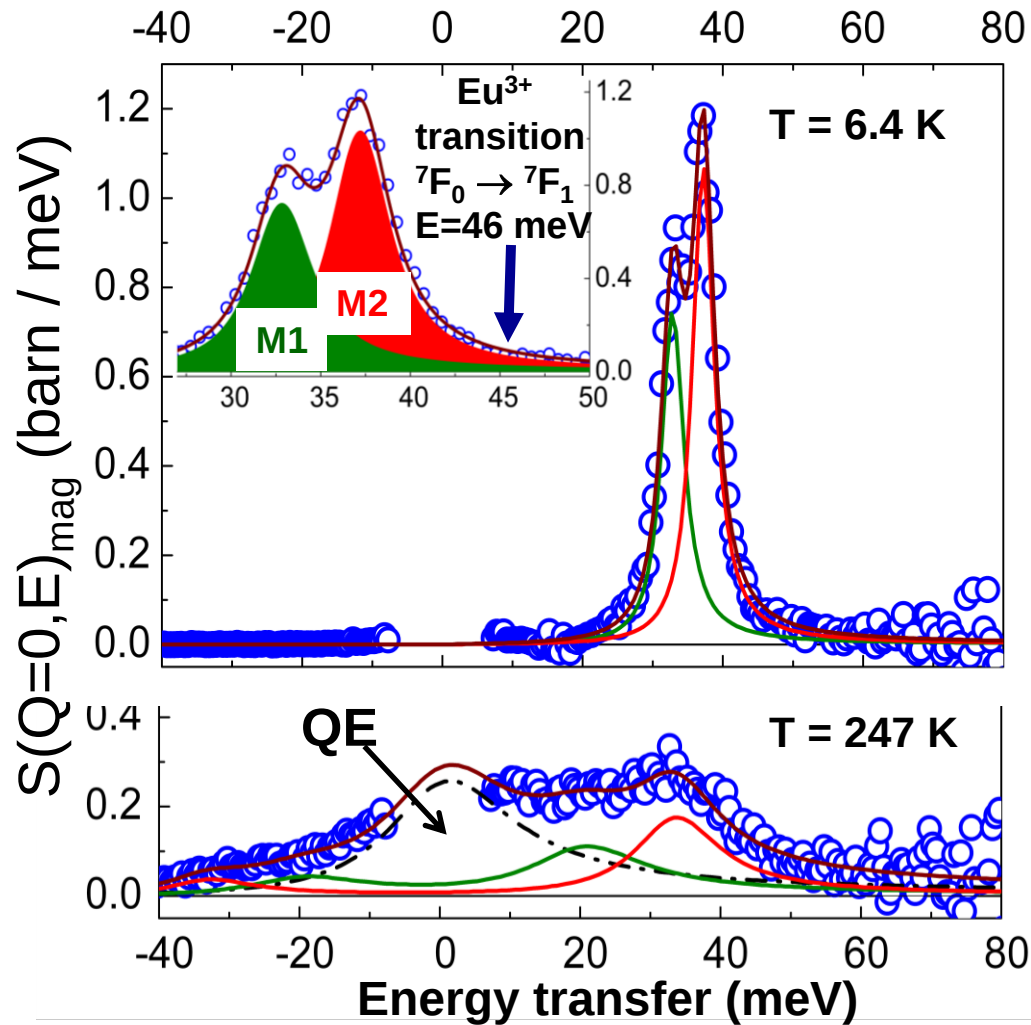
Two possible states for Europium:

Eu³⁺, ⁷F₀ → ⁷F₁ SO-transition: E=46 meV, σ=7.34 barn,

Eu²⁺ J=S=7/2, σ=38.51 barn

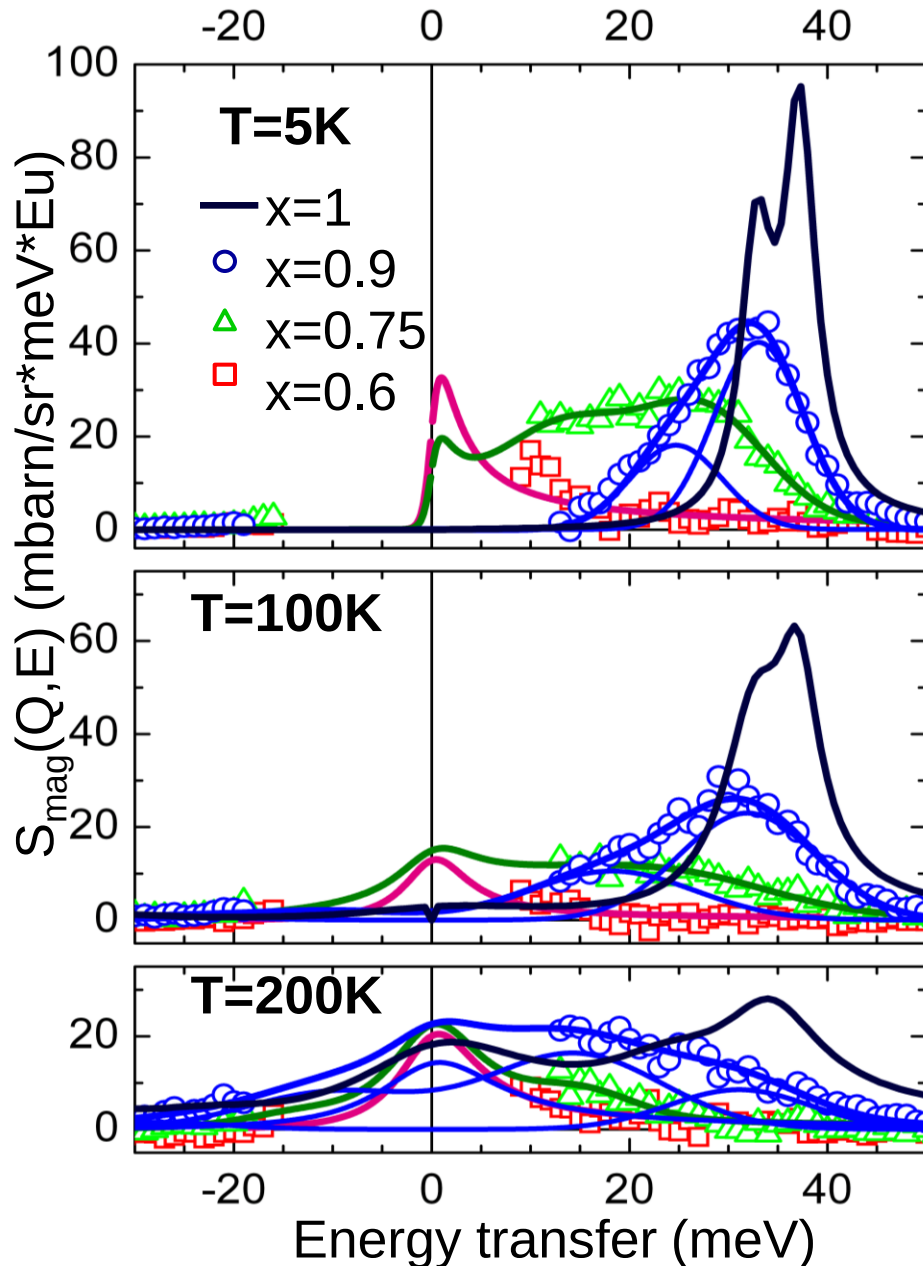
Then to neutron spectroscopy data (ISIS (HET, MARI) and ILL (IN-4C))

Magnetic excitations in EuCu_2Si_2



Spin-gap is developed at $T < 150\text{K}$

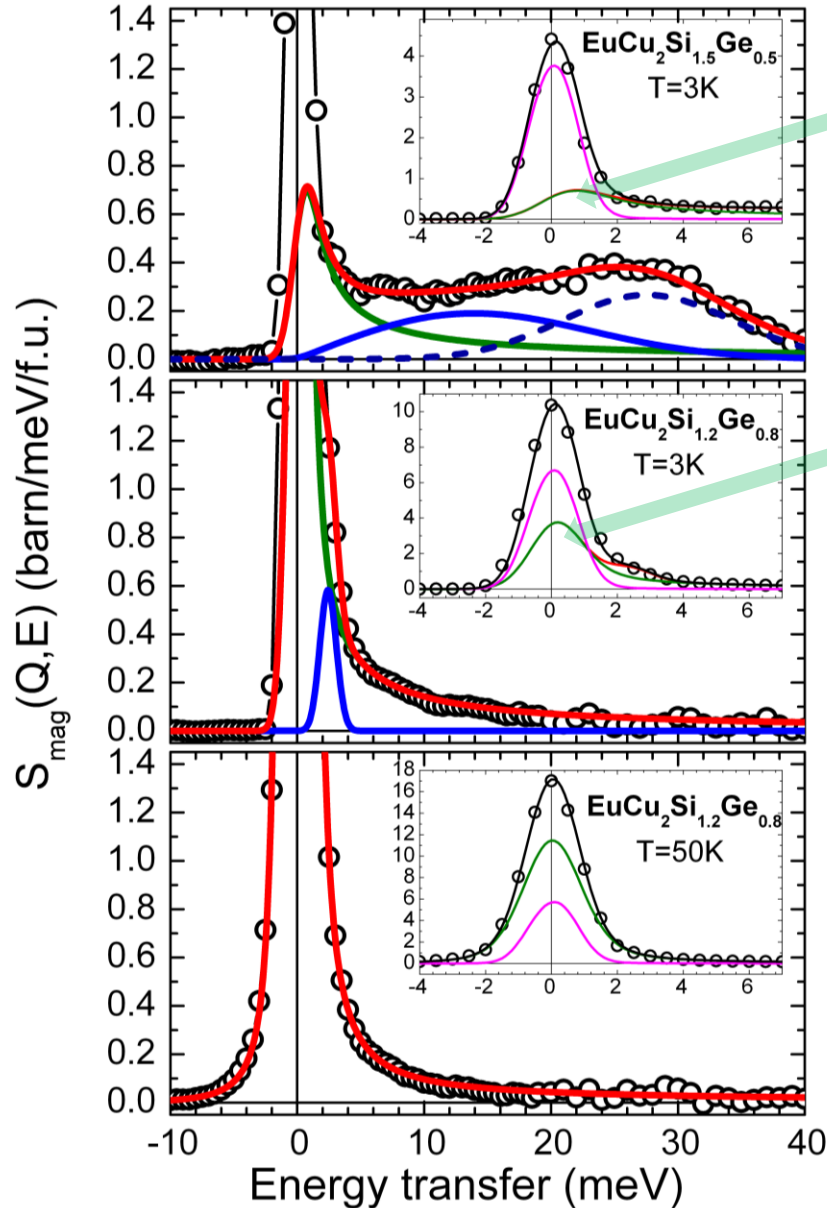
Magnetic excitations in $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$



effect of Ge for Si substitution:

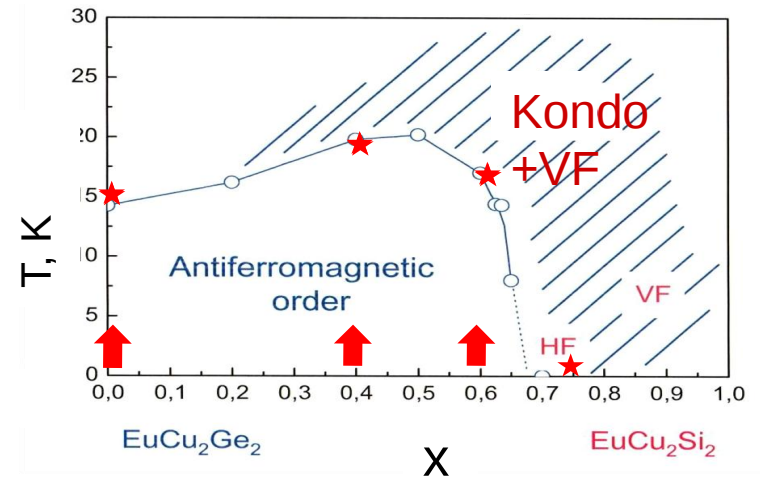
- suppression and broadening of both M1 and M2
- further shifting of both M1 and M2 towards low energies;
- appearance of quasielastic scattering signal already at low temperature (at least for $x=0.75$)
- at $x=0.6$: inelastic peaks are shifted below 10 meV or suppressed; QE-signal is narrow and exists starting from the low temperature

Magnetic excitations in $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$

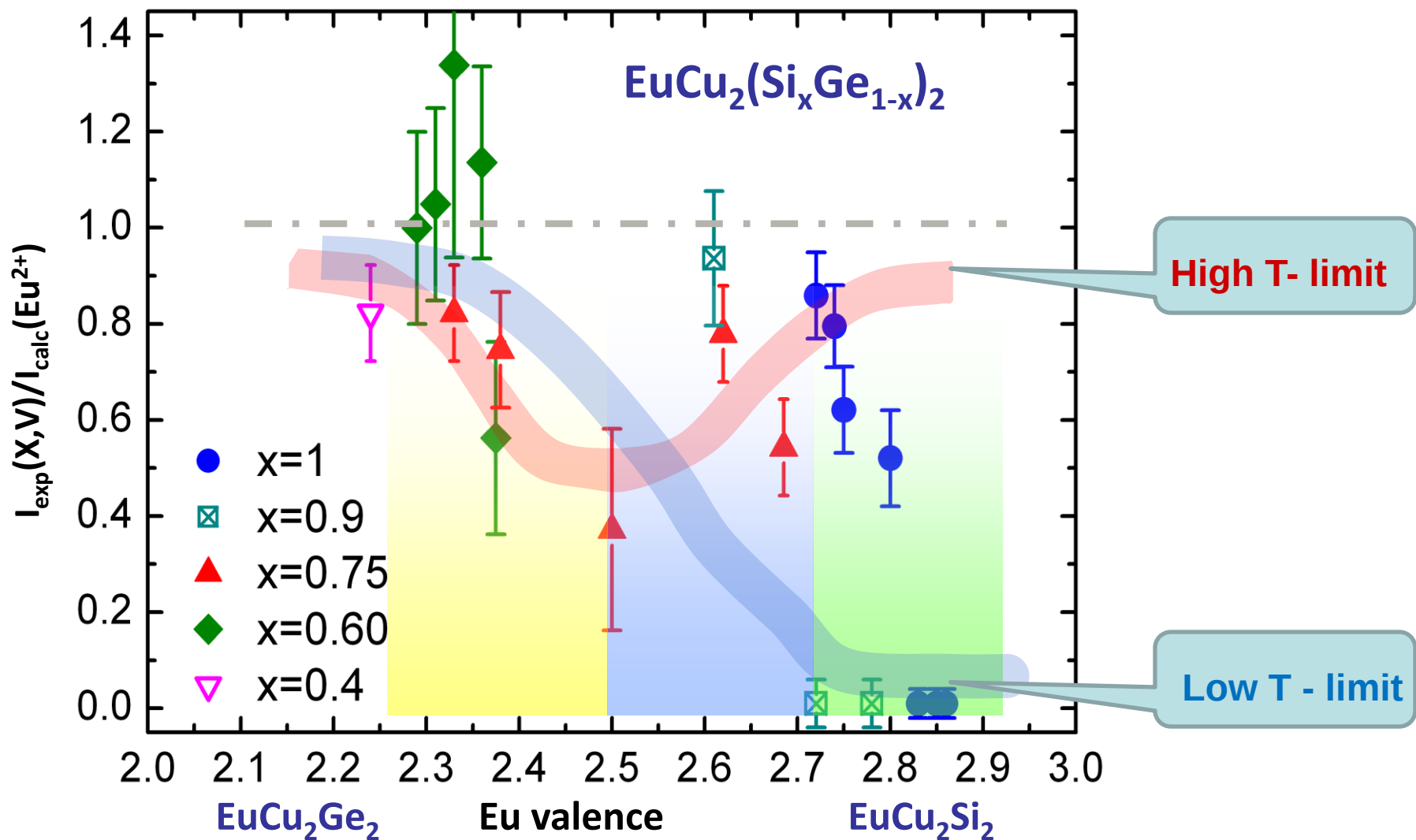


$\text{EuCu}_2\text{Si}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}$ T Φ
 T=3K, $\Gamma q \approx 1.5$ meV
 T=50K, $\Gamma q \approx 3$ meV

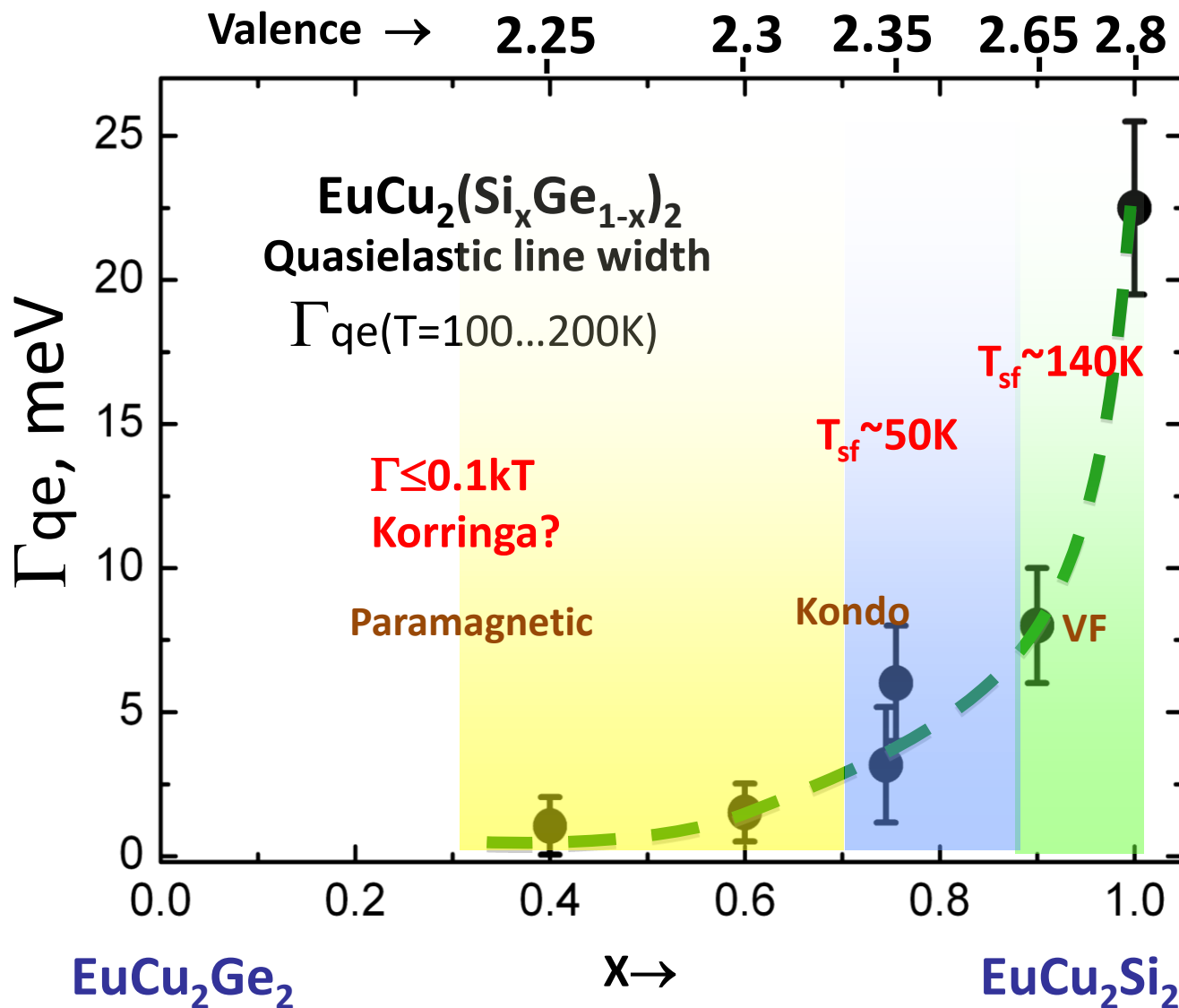
$\text{EuCu}_2\text{Si}_{1.2}\text{Ge}_{0.8}$ A Φ M+ Π B
 T=3K, $\Gamma q \approx 0.3$ meV
 T=50K, $\Gamma q \approx 0.8$ meV
 T=100K, $\Gamma q \approx 1.3$ meV



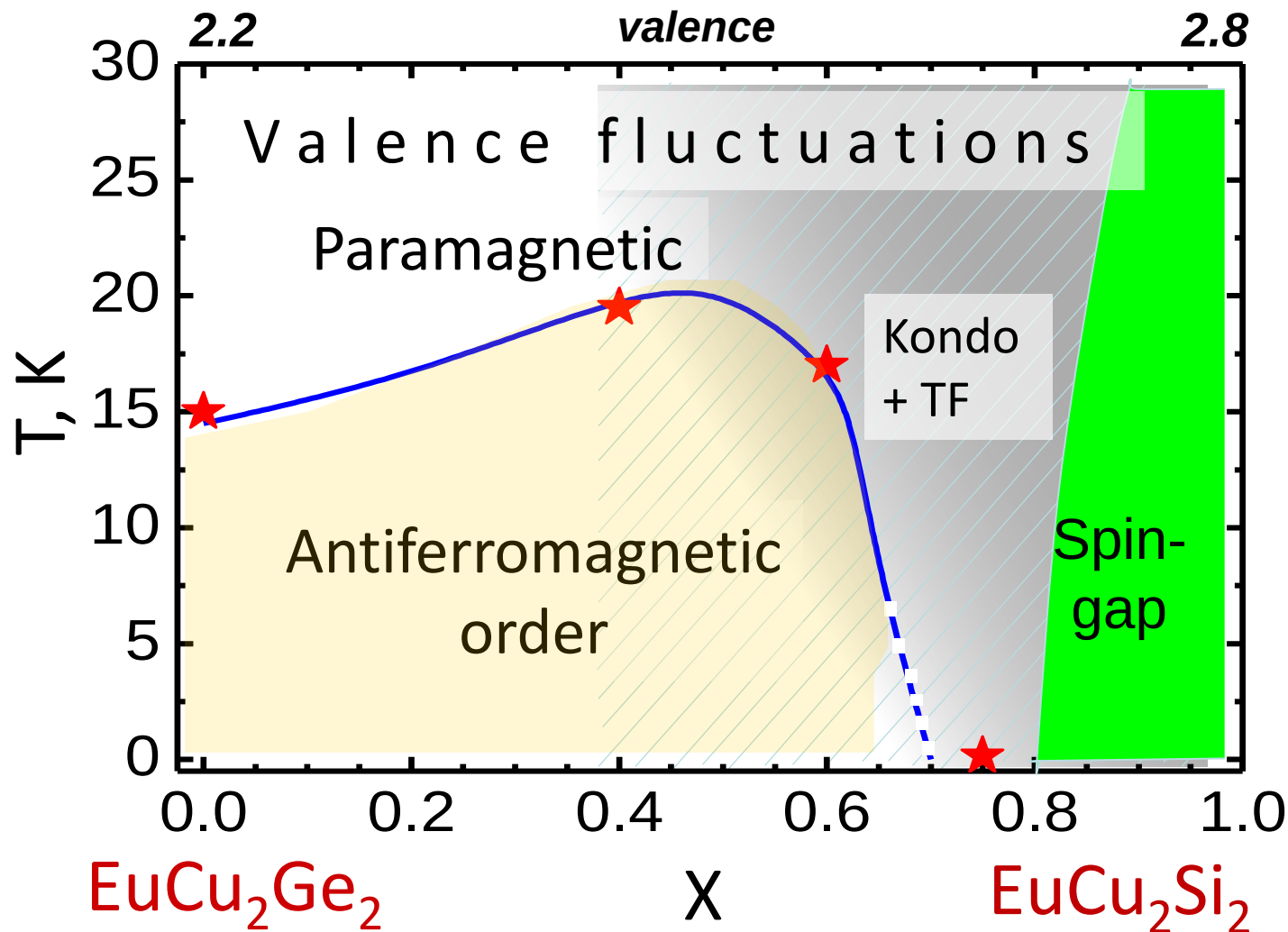
Quasielastic intensity in $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$



Quasielastic width in $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$



$\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ phase diagram



Очевидно, есть некоторая область сосуществования ДМП ($\kappa=1/3, 0, 0$) и спиновых флуктуаций в режиме однородной ПВ, соответствующей всему диапазону x

Some analogy: AFM – HF transition for Kondo-systems

Spin dynamics of CeX_2Si_2 (X=Au, Pd, Rh, Ru)

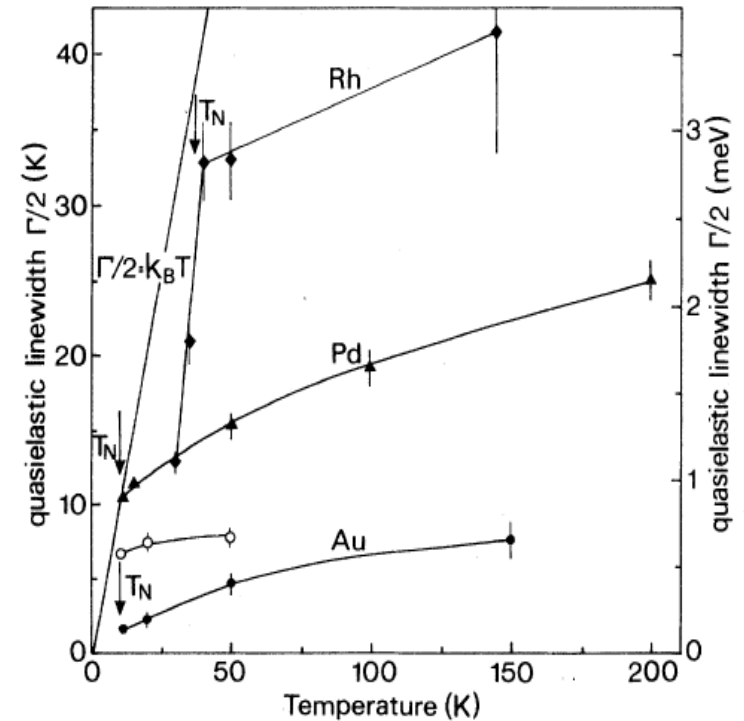
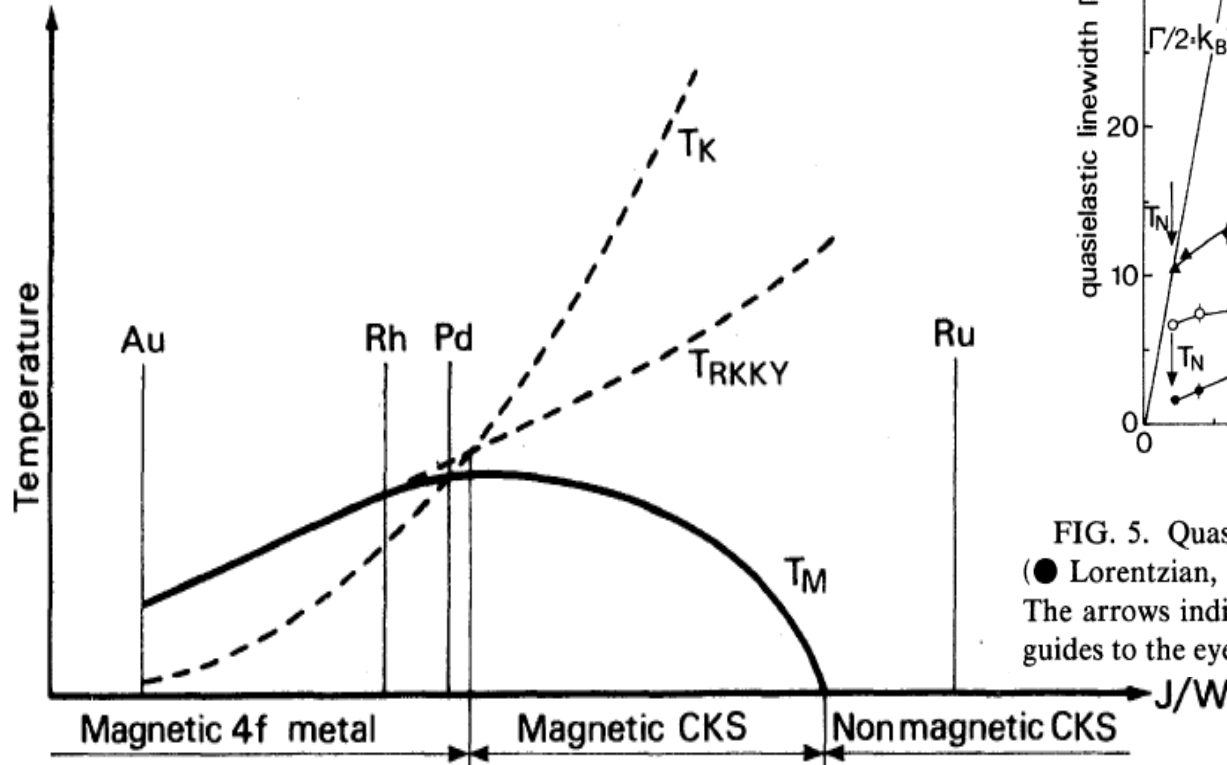


FIG. 5. Quasielastic linewidths vs temperature for CeAu_2Si_2 (● Lorentzian, ○ Gaussian), CePd_2Si_2 (▲) and CeRh_2Si_2 (◆). The arrows indicate the Néel temperatures. The solid lines are guides to the eye.

A. Severing, E. Holland-Moritz, B. Frick, *PRB* 39 (7) 4164 (1989)

But: NO Intermediate Valence

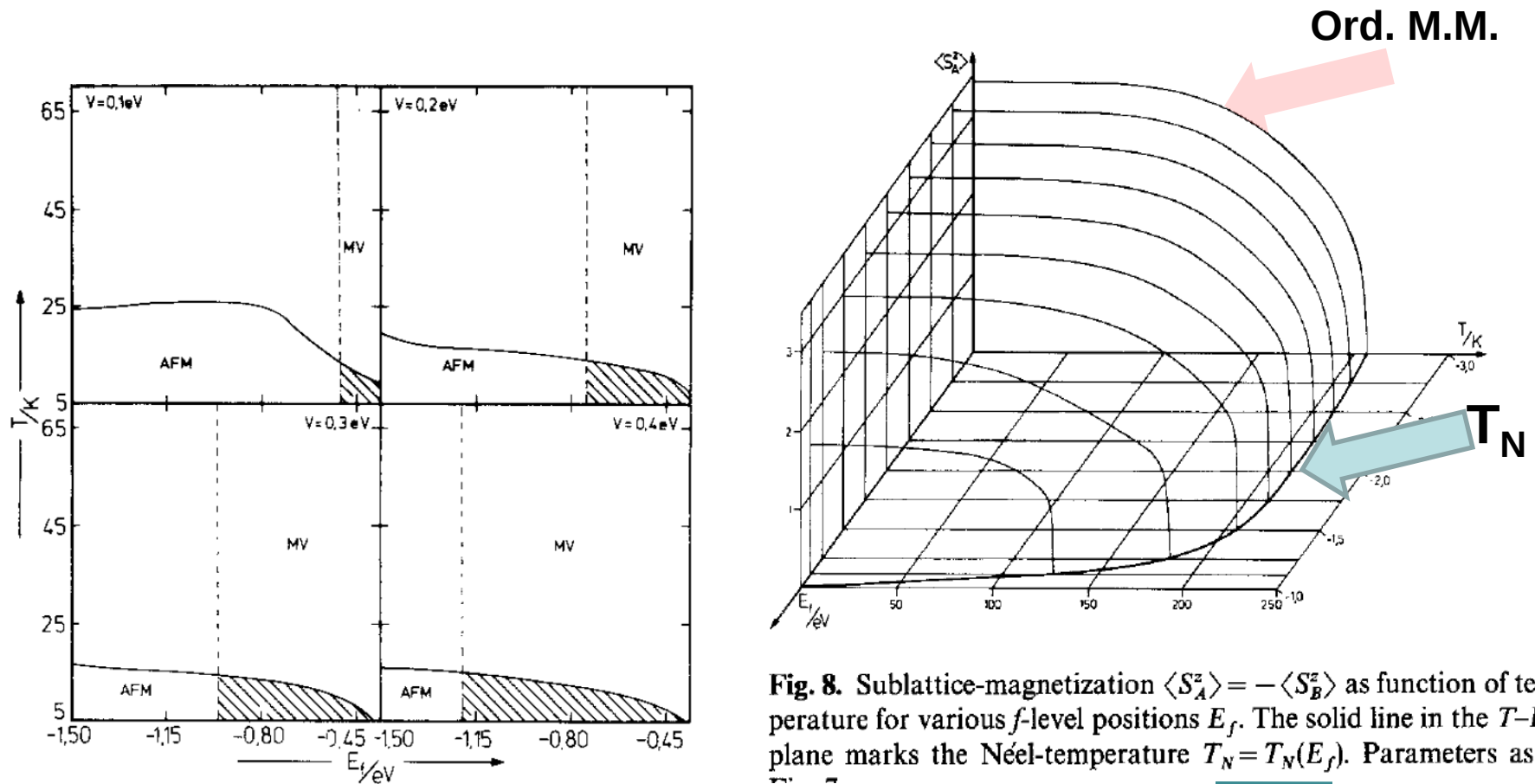
Model consideration: **Antiferromagnetism in 4f-systems with valence instabilities**

G. Bulk, W Nolting, Z. Phys. B - Condensed matter, 70 (1988) 473-483

Parameters:

hybridization V and f -level position E_f

Increase of V or decrease of E_f (pressure, alloying) results in intensification of electronic fluctuations. They tend to quenching of local moments, but enhance the coupling between them. This results in typical behaviour of T_N



Summary

- Induction of magnetism in the *Eu* - IV ground state by transformation of magnetic excitation spectrum with valence is the possible origin of sequence of phase transformations for $EuCu_2(Si_xGe_{1-x})_2$;
- Physical model invention is needed

Благодарю за внимание

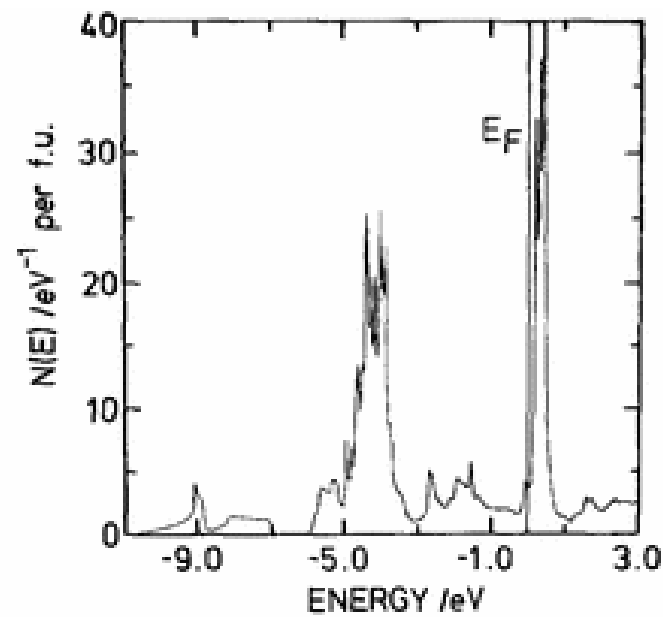


Fig. 1. LDA-state density per formula unit for CeCu_2Si_2

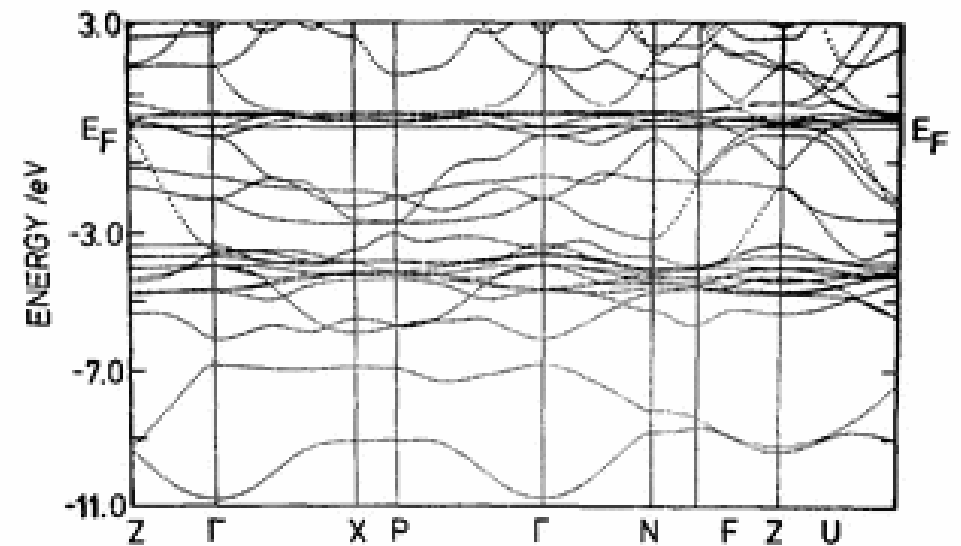
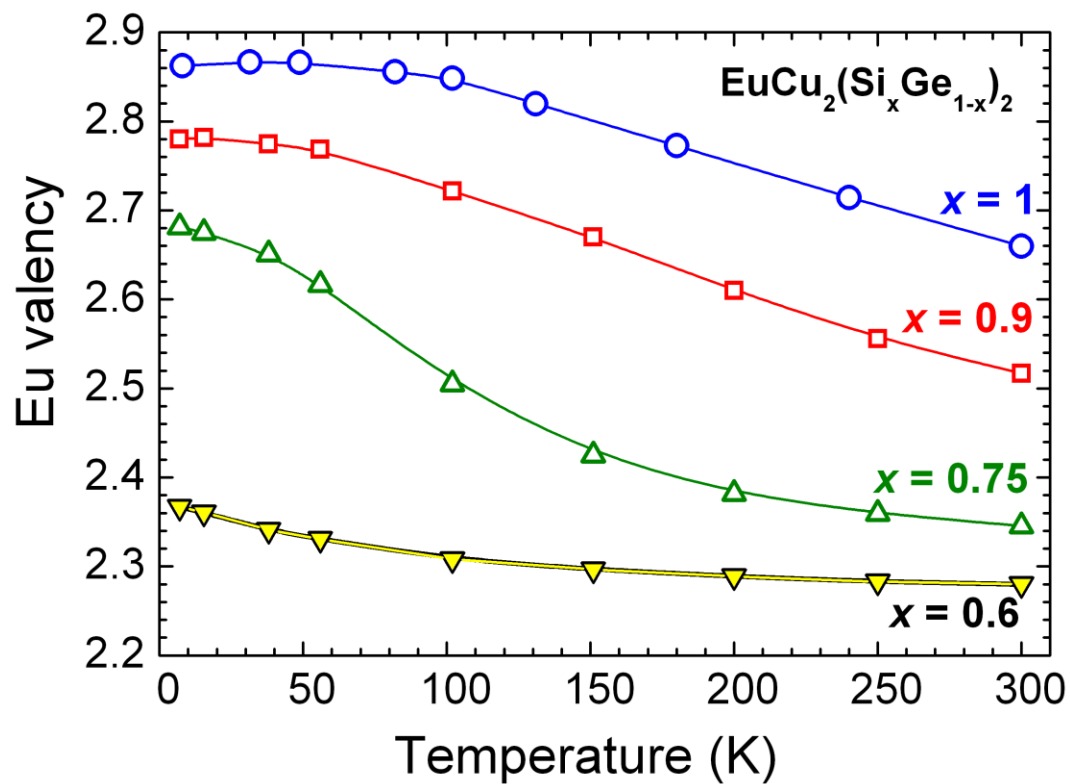
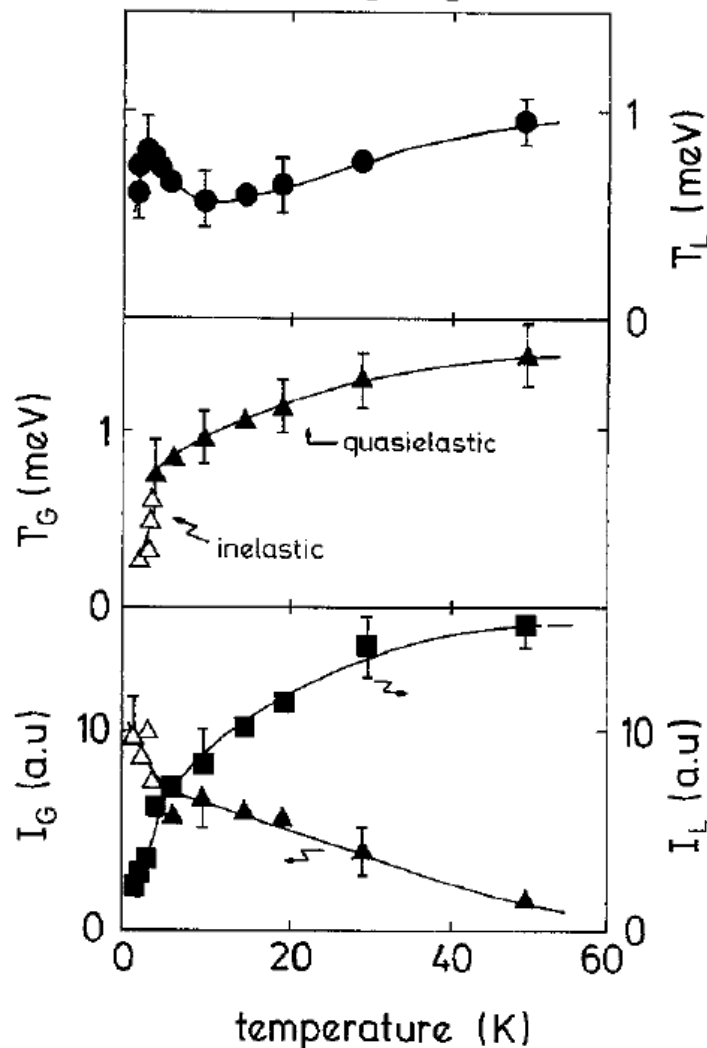
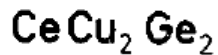


Fig. 2. LDA-band structure for CeCu_2Si_2

J.Sticht, N. d'Ambrumenil, J.Kubler, Z.
Phys.B – Condensed Matter 65, (1986) 149

L_{III} -edge Eu-valence data for our samples (2011)





CeCu₂Ge₂ - Kondo-lattice:

$$\gamma(0) \sim 1400 \text{ mJ/molK}^2$$

$$T_K \sim 10 \text{ K}$$

$$T_N = 4.1 \text{ K}$$

$$q_0 = (0.28, 0.28, 0.54), M = 0.74 \mu\text{B}$$

G. Knopp, A. Loidl, K. Knorr, e. a.
Z. Phys B – Condensed Matter 77, 95-104 (1989)

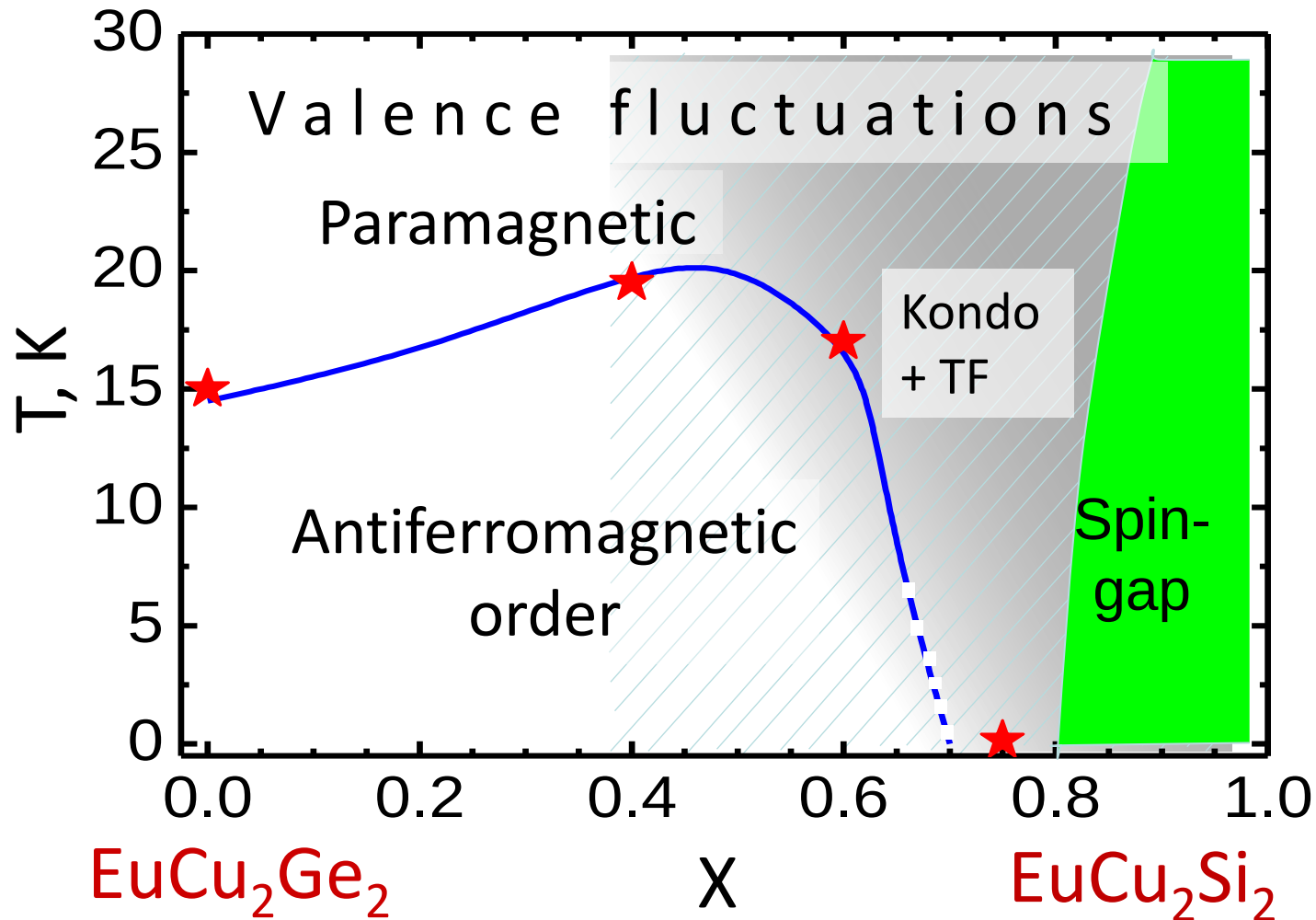
Fig. 12. Temperature dependence of the intensities and widths of the Lorentzian and Gaussian components. The lines are drawn to guide the eye. *Upper frame:* quasielastic Lorentzian width ($\bullet$) (Γ_L), *middle frame:* quasielastic ($\blacktriangle$) and inelastic ($\triangle$) Gaussian width (Γ_G), *lower frame:* elastic ($\blacktriangle$) and inelastic ($\triangle$) Gaussian intensities (I_G); quasielastic Lorentzian intensities (I_L) ($\blacksquare$)

Magnetic Phase Transition and Soft Mode in Singlet Ground State Systems

Problem:

**Induced magnetic ordering in systems
with nonmagnetic ground state.**

$\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ phase diagram



Очевидно, есть область сосуществования ДМП и спиновых флуктуаций в режиме однородной ПВ, соответствующей всему диапазону x