Двойственность природы электронного спинового резонанса в интерметаллиде YbCo₂Zn₂₀

В. А. Иваньшин¹⁾, Т. О. Литвинова, А. А. Суханов⁺, Н. А. Иваньшин^{*}, С. Джиа^{×2)}, С. Л. Будько^{×2)}, П. К. Кэнфилд^{×2)}

Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

+Казанский физико-технический институт им. Завойского КазНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

*Казанский государственный архитектурно-строительный университет, 420043 Казань, Россия

* Ames Laboratory, U.S. Department of Energy, and Department of Physics and Astronomy, Iowa State University, IA 50011 Ames, USA

Поступила в редакцию 30 декабря 2013 г.

В монокристаллах интерметаллического соединения $YbCo_2Zn_{20}$ в диапазоне температур от 4.2 до 300 К обнаружено сосуществование сигналов электронного спинового резонанса от локализованных магнитных моментов кобальта и коллективизированных электронов. Показано, что относительный вклад коллективизированных электронов в суммарный магнитный момент не превышает 9%. Мы предполагаем, что электронная спиновая динамика в системах с тяжелыми фермионами $YbCo_2Zn_{20}$ и YbCuAlопределяется влиянием магнитной подсистемы локализованных 3d-электронов. Обсуждаются общие аспекты спектроскопии электронного спинового резонанса в недопированных интерметаллидах на основе иттербия и отображение в спектрах взаимосвязи между эффективностью гибридизации f-электронов с электронами внешних оболочек, эффектами кристаллического поля и близостью к квантовой критической точке.

DOI: 10.7868/S0370274X14030096

1. Введение. Взаимосвязь между коллективизированными и локализованными электронами является одной из наиболее известных нерешенных проблем физики твердого тела. Локализованные электроны 4f/5f-оболочек в некоторых сплавах на основе церия, самария, европия, иттербия и урана вследствие эффекта Кондо сильно взаимодействуют с электронами проводимости (ЭП) и их химическим окружением. Возникающая при этом гибридизация локализованных магнитных моментов *f*-электронов с электронами других внешних оболочек приводит к возникновению новых очень интересных основных состояний. Последние могут быть объяснены лишь в предположении о существовании квазичастиц с эффективной массой, в сотню раз и более превышающей массу электрона (так называемых тяжелых фермионов) [1]. Как локализованные магнитные моменты, так и ЭП могут быть причиной сигнала электронного спинового резонанса (ЭСР) [2]. Несомненными преимуществами метода ЭСР являются его высокая чувствительность и способность исследовать анизотропию наблюдаемых явлений.

Всего лишь десять лет назад считалось, что наблюдение ЭСР в концентрированных тяжелофермионных (ТФ) системах невозможно из-за чрезмерного увеличения ширины линий спектра ЭСР в условиях сильных электронных корреляций [3]. Для обнаружения ЭСР в ТФ-материалах в них в качестве зондов обычно вводили редкоземельные (РЗ) ионы типа Ce^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} или Gd^{3+} в небольшой концентрации (1–3%). Однако исследование ЭСР при низких температурах, например, допированного таким образом соединения UBe₁₃ показало, что обменные взаимодействия между ураном и РЗ-ионами настолько малы, что в результате анализа экспериментальных данных невозможно получить полноценную информацию о магнитных свойствах самой ТФ-системы [4].

Неожиданное обнаружение достаточно узких и интенсивных линий ЭСР в системе с квантовым критическим поведением YbRh₂Si₂ [5, 6] послужило причиной публикации к настоящему времени почти 20 теоретических статей (см., например, [7–11] и ссылки в них). Их авторы, используя различные модели, указывают на возможность сужения и последующего

¹⁾e-mail: Vladimir.Ivanshin@kpfu.ru

²⁾S. Jia, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield.

детектирования линий ЭСР в некоторых недопированных интерметаллидах с ферромагнитными (ФМ) флуктуациями или статическим ФМ-упорядочением [12] за счет эффективной гибридизации между локализованными *f*-электронами и ЭП.

В этом письме мы сообщаем о результатах исследования методом ЭСР ТФ-соединения YbCo₂Zn₂₀. Синтез данного материала, а также его основные макроскопические магнитные, транспортные и термодинамические свойства подробно описаны в работе [13]. Его характерными особенностями являются относительно низкая температура Кондо ($T_K \sim 1.5 \,\mathrm{K}$) и аномально большие значения коэффициента Зоммерфельда ($\gamma \sim 7.9\,\mathrm{Д}\mathrm{ж/моль}\cdot\mathrm{K}^2$) и множителя $Approx 165\,{
m mKOm}\cdot{
m cm}/{
m K}^2$ в температурной зависимости электрического сопротивления вида $\rho = \rho_0 + AT^2$. Они могут являться признаком ФМ основного состояния с доминирующим влиянием атомов кобальта. В то же время при снижении температуры до 1.8 К для YbCo₂Zn₂₀ характерно обычное для металлов поведение магнитной восприимчивости по закону Кюри-Вейса со значением эффективного момента $\mu_{\rm eff} = 4.5 \mu_{\rm B}$ и без признаков какого-либо упорядочения вплоть до 20 мК. Данные по температурной зависимости сопротивления указывают на его минимум, возникающий вследствие эффекта Кондо, вблизи 50 К и четкий пик около 2 К [14]. Соединение YbCo₂Zn₂₀ считается близким к квантовой критической точке, так как под действием внешнего давления более 1 ГПа в нем происходит магнитный переход при температуре $T_M \sim 0.15 \,\mathrm{K}$ [15].

2. Методика измерений. Регистрация спектров ЭСР проводилась с помощью спектрометра фирмы Bruker ER 200 SRC (EMX/plus) на частоте $\nu \sim 9.4 \, \Gamma \Gamma$ ц. Проточные (гелиевый и азотный) криостаты фирмы Bruker позволяли исследовать температурные и угловые зависимости спектров ЭСР в диапазоне от 4.2 до 300 К. При этом в высококачественных монокристаллах YbCo₂Zn₂₀ (весом от 1 до 2 мг) измерялось поглощение мощности Р поперечного микроволнового магнитного поля в зависимости от величины постоянного магнитного поля *H*, которое было направлено перпендикулярно по отношению к различным кристаллографическим плоскостям образца. В ходе экспериментов определялись ширина линии ЭСР ΔH (как расстояние между двумя пиками первой производной сигнала поглощения), а также положение резонансного поля $H_{\rm res}$ и величина эффективного ЭСР g-фактора g = $= hv/\mu_{\rm B}H_{\rm res}.$

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение. Одиночная сильно анизотропная асимметричная линия ЭСР со специфическим искажением ее формы в металлах, описанным Дайсоном [16], и с шириной ΔH , которая немонотонно изменялась в пределах от 500 до 925 Э, была зафиксирована во всем температурном диапазоне от 4.2 до 300 К для неориентированного образца [17] и в большинстве кристаллографических плоскостей, например в (101) [18]. Похожие одиночные сигналы ЭСР наблюдались и в других концентрированных кондо-решетках на основе иттербия, например в YbRh₂Si₂ [5, 6], YbCuAl [19], YbIr₂Si₂ [20] и YbCo₂Si₂ [21]. Однако наиболее полно спектр ЭСР оказался разрешен в плоскости (011). Его температурная эволюция представлена на рис. 1. Помимо низкополевой дайсоновской линии 1



Рис. 1. Температурная эволюция спектра ЭСР в монокристалле YbCo₂Zn₂₀ на частоте $9.4 \Gamma \Gamma \mu$ (*X*-диапазон) в плоскости (011)

с величиной g-фактора $g \sim 5.7$ на 300 K, наблюдалась линия 2 в более высоких полях ($g \sim 2.16$) с совершенно другой, лоренцевой формой. Она показана на рис. 2 для температуры $T = 130 \,\mathrm{K}$. Кроме того, при температурах ниже 60 К появлялся еще один очень слабый изотропный сигнал $(3, g \sim 4.23)$. По своей интенсивности он оказался сопоставимым с "паразитной" линией вблизи 3400 Э от микроволнового резонатора. Анизотропия значений д-факторов этих сигналов для температур 4.2 и 300 К представлена на рис. 3. Следует заметить, что для линии 1 эти значения изменяются в пределах от 4 до 7.3. Таким образом, они существенно больше эффективных *g*-факторов иона Yb³⁺, не превышающих, как правило, величины 3.7 в соединениях с различной симметрией кристаллического поля [22].

Температурная зависимость ширины линии 1, представленная на рис. 4, отражает кроссоверное поведение: ΔH возрастает при понижении температу-



Рис. 2. Спектр ЭСР в монокристалле YbCo₂Zn₂₀ в плоскости (011) при температуре 130 К. Пунктир – аппроксимация с помощью дайсоновской и лоренцевой линий



Рис. 3. Угловая зависимость эффективного ЭСР gфактора для линий спектра ЭСР в плоскости (011) с рис. 1 для температур 4.2 и 300 К: 1 – квадраты (пустые при 4.2 К, заштрихованные при 300 К), 2 – круги (пустые при 4.2 К, заштрихованные при 300 К), 3 – треугольники (при 4.2 К)

ры от комнатной, достигая максимума при некоторой температуре $T_m > T_c$, где T_c – точка Кюри, а затем уменьшается при более низких температурах. Именно такая эволюция $\Delta H(T)$ предсказывалась для слабых ферромагнетиков [23, 24] и наблюдалась в экспериментах по ЭСР в кристаллическом гадолинии, никеле, а также в соединениях CrB_3 и EuO [25]. Она существенно отличается от температурной зависимости ΔH в парамагнитной (ПМ) фазе вида

$$\Delta H(T) = \Delta H_0 + bT + C \frac{\Delta_x}{\exp(\Delta_x/T - 1)} \qquad (1)$$

Письма в ЖЭТФ том 99 вып. 3-4 2014



Рис. 4. Зависимости ширины линий ЭСР ΔH от температуры в плоскости (011): линия 1 – квадраты; линия 2 – круги

для релаксации локализованных магнитных моментов в металлах [26], которая наблюдалась в YbRh₂Si₂ [5,6], YbIr₂Si₂ [20], YbCo₂Si₂ [21], YbRh₂Pb [27] и YbRh₆P₄ [28]. Здесь ΔH_0 – остаточная ширина линии ЭСР, b – коэффициент Корринги для низкотемпературной релаксации через ЭП, С – множитель для третьего релаксационного вклада - спин-решеточной релаксации (СРР) за счет процесса Орбаха–Аминова [22], сопровождающегося последовательным поглощением и излучением фононов, резонансных с энергетическим интервалом Δ_x между основным и некоторым возбужденным штарковским подуровнем в пределах дебаевского спектра. Во всех указанных системах ЭСР наблюдался лишь при температурах ниже 30 К. Он был приписан локализованным магнитным моментам трехвалентного иттербия. Определенная из экспериментов величина Δ_x лежала в пределах от 60 К (YbIr₂Si₂) до 115 К (YbRh₂Si₂). Кроме того, выполненный совсем недавно по результатам измерений удельной теплоемкости расчет штаркструктуры иона Yb³⁺ в YbCo₂Zn₂₀ показал, что удовлетворительного согласия с экспериментальными данными можно добиться только для области температур ниже 1 К [29]. Причиной этого является чрезвычайно сильная гибридизация *f*-электронов иттербия с электронами внешних оболочек, которая приводит к аномально низкому расположению возбужденных и очень широких ("размытых") штарковских подуровней – дублета $\Gamma_7 \ (\Delta_1 = 6.8 \, \mathrm{K})$ и квадруплета $\Gamma_8 \ (\Delta_2 = 12 \, \text{K}).$ Степень их "размытости" по порядку величины сравнима с соответствующими значениями Δ . Поэтому мы предполагаем, что электронная CPP сигнала 1 в $YbCo_2Zn_{20}$ в температурном диапазоне от 4.2 до 300 К обусловлена магнитной подрешеткой ионов кобальта, а сигнал 3 вызван небольшими ФМкаплями (кластерами) из ионов Co^{2+} ($3d^7$) со спином S = 3/2, возникающими в ПМ-матрице YbCo₂Zn₂₀ поблизости от точки Кюри. Возникающие при зарождении этого сигнала внутренние магнитные поля сделали невозможным точное измерение параметров ЭСР линии 2 в области температур между 50 и 70 К вследствие ее смещения в сторону низких полей.

Линия 2 с формой, близкой к лоренцевой (рис. 2), практически изотропна, лишена дайсоновских искажений, а ее *g*-фактор $g \sim 2.05$ (при T = 4.2 K) почти не зависит от температуры (рис. 3) и близок к *g*-фактору свободного электрона. Соответствующая этой линии интегральная интенсивность, пропорциональная магнитной спиновой восприимчивости (рис. 5), также не проявляет температурных из-



Рис. 5. Температурная зависимость интегральной интенсивности линий ЭСР в плоскости (011): линия 1 – квадраты, 2 – круги

менений (паулиевский тип восприимчивости). Поэтому линия 2 может быть идентифицирована как спиновый резонанс от ЭП около поверхности Ферми, где гибридизация довольно слаба. Приведенные результаты отчасти сходны с данными ЭСР-экспериментов в первом сверхпроводнике на основе иттербия, β -YbAlB₄ [30]. В них детектируемый в температурном диапазоне 30-300 К одиночный сигнал от ЭП $(g \approx 2.4)$ при дальнейшем понижении температуры смещался в сторону низких полей ($g \approx 3.0$ при $T = 4.2 \,\mathrm{K}$) и был приписан иону Yb^{3+} . Вместе с тем одновременная регистрация линий ЭСР от локализованных магнитных моментов и ЭП в недопированном 4f-3d-интерметаллиде является уникальным фактом. В некоторых теоретических работах утверждалось, что подобный эффект крайне трудно осуществим (либо даже невозможен) из-за маскировки резонанса от ЭП процессами СРР 4f-иона [31, 32]. По всей вероятности, нам удалось наблюдать оба этих сигнала вследствие большой разницы значений эффективных *g*-факторов кобальта и ЭП, а также благодаря высокому качеству монокристаллов YbCo₂Zn₂₀ с сильной анизотропией. Сходство температурных зависимостей интегральных интенсивностей для линий 1 и 2 отражает сильную взаимосвязь между магнитными подсистемами кобальта и ЭП в температурном интервале между 120 и 300 К. При более низких температурах относительный вклад в магнитную восприимчивость от ионов кобальта возрастает при приближении к точке Кюри. Сравнение вкладов обеих подсистем в суммарный магнитный момент показывает, что доля в нем от ЭП слабо зависит от температуры и меняется в пределах от 3 до 9%.

Предположение о доминирующей роли 3*d*подрешетки в электронной спиновой динамике позволяет объяснить и самое первое наблюдение ЭСР в недопированном ТФ-материале – YbCuAl [19]. Авторы [19] обнаружили между 4 и 77 К дайсоновскую линию со средним *g*-фактором $\hat{g} \sim 1.93$, которая с ростом температуры сначала сужалась от значения $\Delta H \approx 1100$ Э, достигая минимума в 400 Э около 40 К, а потом слегка уширялась в соответствии с законом Корринги с наклоном $b \sim 9.2 \, \Im/K$. Однако они не смогли однозначно установить природу сигнала. С другой стороны, спектры неупругого нейтронного рассеяния YbCuAl, полученные еще в 1985 г. [33], до сих пор не удалось интерпретировать с помощью набора ярко выраженных штарковских подуровней иона Yb³⁺. По всей вероятности, это является признаком очень эффективной гибридизации 4f-электронов с зонными состояниями. Основная роль взаимодействия Кондо при наличии хотя и значительных, но все же более слабых эффектов кристаллического поля была установлена в YbCuAl в результате его изучения методом резонансной рентгеновской спектроскопии. Эти эксперименты указали в том числе и на вероятную близость интерметаллида к квантовой критической точке [34]. Кроме того, с помощью аналогичного метода совсем недавно был установлен достаточно нетривиальный факт наличия магнитоупорядоченной подрешетки марганца в соединении с промежуточной валентностью иттербия, $YbMn_6Ge_{6-x}Sn_x$ [35]. Таким образзом, принимая во внимание, что измеренные для YbCuAl величины эффективного ЭСР д-фактора (с учетом отрицательного паулиевского сдвига -8% в металлическом окружении

Письма в ЖЭТФ том 99 вып. 3-4 2014

[6]) и коэффициента Корринги b весьма близки к соответствующим значениям для иона Cu²⁺ [22, 36], можно сделать вывод о доминирующем вкладе медной подрешетки в процессы электронной спиновой динамики в YbCuAl.

4. Заключение. Анализ полученных нами результатов и имеющихся литературных данных позволяет понять, как в спектрах ЭСР различных концентрированных ТФ-систем на основе иттербия отображаются три основных режима конкуренции между гибридизацией (взаимодействием Кондо) с характеристической степенью Υ и эффектами анизотропии кристаллического поля, выраженными в расщеплении Δ_x [11].

1. Слабая гибридизация ($\Delta_x/\Upsilon \gg 1$) наблюдается в сплавах без каких-либо признаков квантовых критических точек: YbCo₂Si₂ [21], YbRh₂Pb [27] и YbRh₆P₄ [28]. Основные параметры спектров ЭСР определяются ионом Yb³⁺. Полученное из экспериментов по CPP значение Δ_x с высокой точностью совпадает с данными аналогичных измерений другими методами.

2. Промежуточный режим ($\Delta_x/\Upsilon \geq 1$) является причиной квантовых критических явлений в YbRh₂Si₂ [5,6], YbIr₂Si₂ [20] и β -YbAlB₄ [30]. Интенсивные узкие (в монокристаллах) линии спектров ЭСР и их спиновая динамика хорошо коррелируют с релаксацией иона Yb³⁺. Однако погрешность при расчетах Δ_x из измерений методом ЭСР может достигать 50–80 % по сравнению с центральным положением широких штарковских подуровней в спектрах нейтронного рассеяния.

3. Сильная гибридизация ($\Delta_x/\Upsilon < 1$), характерная для ТФ-соединений, близких к квантовым критическим точкам (YbCuAl [19] и рассмотренного в данном письме YbCo₂Zn₂₀), приводит к очень широким ("размытым") штарковским подуровням иона Yb³⁺. Линии ЭСР столь же интенсивны, как и в промежуточном режиме, но обусловлены локализованными магнитными ионами 3*d*-оболочек.

Наиболее интересными для физики сильнокоррелированных электронных систем, несомненно, являются режимы 2 и 3. Мы считаем, что метод ЭСР может служить индикатором близости к квантовому критическому поведению для ФМ-материалов с тяжелыми фермионами на основе не только иттербия, но и других 4f/5f-элементов.

Авторы выражают глубокую признательность Г.Р. Булке за помощь при идентификации кристаллографических плоскостей образца. В.А. Иваньшин благодарен З. Зейдову и Г.-А. Кругу фон Нидда за техническую поддержку при воспроизведении некоторых экспериментов по ЭСР в университете г. Аугсбурга (ФРГ) в рамках стипендии Немецкой службы по академическим обменам (DAAD).

- 1. G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. 56, 755 (1984).
- S. Schultz, D.,R. Fredkin, B. L. Gehman, and M. R. Shanabarger, Phys. Rev. Lett. **31**, 1297 (1973).
- H.-A. Krug von Nidda, M. Heinrich, and A. Loidl, in Relaxation Phenomena: Liquid Crystals, Magnetic Systems, Polymers, High-Tc Superconductors, Metallic Glasses, ed. by W. Haase and S. Wrobel, Springer, Berlin (2003).
- F. Gandra, S. Schultz, S. B. Oseroff, Z. Fisk, and J. L. Smith, Phys. Rev. Lett. 55, 2719 (1985).
- В. А. Иваньшин, Л. К. Аминов, И. Н. Куркин, Й. Зищельшмидт, О. Штокерт, Ю. Ферстль, К. Гайбель, Письма в ЖЭТФ 77, 625 (2003).
- J. Sichelschmidt, V.A. Ivanshin, J. Ferstl, C. Geibel, and F. Steglich, Phys. Rev. Lett. **91**, 156401 (2003).
- A. A. Zvyagin, V. Kataev, and B. Buchner, Phys. Rev. B 80, 024412 (2009).
- 8. D. Huber, Mod. Phys. Lett. B 29, 1230021 (2012).
- 9. P. Schlottmann, J. Appl. Phys. 113, 175E109 (2013).
- P. Wölfle and E. Abrahams, Phys. Rev. B 84, 041101 (2011).
- A. Ramires and P. Coleman, arXiv condmat/1307.4109v1.
- C. Krellner, T. Förster, H. Jeevan, C. Geibel, and J. Sichelschmidt, Phys. Rev. Lett. **100**, 066401 (2008).
- M. C. Torikachvili, S. Jia, E. D. Mun, S. T. Hannahs, R. C. Black, W. K. Neils, D. Martien, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, PNAS 104, 9960 (2007).
- 14. S. Jia, N. Ni, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, Phys. Rev. B 80, 104403 (2009).
- Y. Saiga, K. Matsubayashi, T. Fujiwara, M. Kosaka, S. Katano, M. Hedo, T. Matsumoto, and Y. Uwatoko, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 053701 (2008).
- 16. F. J. Dyson, Phys. Rev. 98, 349 (1955).
- V. A. Ivanshin, D. A. Sokolov, M. C. Aronson, S. Jia, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, J. Alloys Compds. 480, 126 (2009).
- V. A. Ivanshin, T. O. Litvinova, and A. A. Sukhanov, J. Phys.: Conf. Ser. 273, 012035 (2011).
- C. Tien, J.-T. Yu, and H.-M. Duh, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 2658 (1993).
- J. Sichelschmidt, J. Wykhoff, H.-A. Krug von Nidda, I. I. Fazlishanov, Z. Hossain, C. Krellner, C. Geibel, and F. Steglich, J. Phys.: Condens. Matter 19, 016211 (2007).
- T. Gruner, J. Sichelschmidt, C. Klingner, C. Krellner, C. Geibel, and F. Steglich, Phys. Rev. B 85, 035119 (2012).
- А. Абрагам, Б. Блини, ЭПР переходных ионов, Мир, М. (1972).

- 23. D.L. Huber, J. Phys. Chem. Sol. 32, 2145 (1971).
- 24. С.В. Малеев, ЖЭТФ **66**, 1809 (1974).
- P. Burgardt and M.S. Seehra, Phys. Rev. B 16, 1802 (1977).
- 26. S. E. Barnes, Adv. Phys. **30**, 801 (1981).
- В.А. Иваньшин, Т.О. Литвинова, А.А. Суханов, Д.А. Соколов, М.К. Аронсон, Письма в ЖЭТФ 90, 126 (2009).
- V.A. Ivanshin, E.M. Gataullin, A.A. Sukhanov, U. Pfannenschmidt, and R. Pöttgen, J. Phys.: Conf. Ser. 391, 012024 (2012).
- M. A. Romero, A. A. Aligia, J. G. Sereni, and G. Nieva, J. Phys.: Cond. Matt. 26, 025602 (2014).
- L. M. Holanda, J. M. Vargas, C. Rettori, S. Nakatsuji, K. Kuga, Z. Fisk, S. B. Oseroff, and P. G. Pagliuso, Phys.

Rev. Lett. 107, 026402 (2011).

- E. Abrahams and P. Wolfle, Phys. Rev. B 78, 104423 (2008).
- 32. P. Schlottmann, Phys. Rev. B 79, 045104 (2009).
- 33. A. P. Murani, W. C. M. Mattens, F. R. de Boer, and G. H. Lander, Phys. Rev. B **31**, 52 (1985).
- H. Yamaoka, N. Tsujii, Y. Utsumi, H. Sato, I. Jarrige, Y. Yamamoto, J.-F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, and J. Mizuki, Phys. Rev. B 87, 205120 (2013).
- T. Mazet, D. Malterre, M. Francois, C. Dallera, M. Grioni, and G. Monaco, Phys. Rev. Lett. **111**, 096402 (2013).
- H.-A. Krug von Nidda, G. Kruschel, A. Loidl, and B. Elschner, Magn. Reson. Solids 6, 155 (2004).