

01,05

## ЭПР в монокристаллах $\text{YbNiAl}_2$ с сильной магнитной анизотропией

© Э.М. Гатауллин<sup>1</sup>, В.А. Иванов<sup>1,¶</sup>, В.В. Изотов<sup>1</sup>, Б.В. Явкин<sup>1</sup>, Н.А. Иванов<sup>2</sup>, Д.А. Соколов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Казань, Россия

<sup>2</sup> Казанский государственный архитектурно-строительный университет,  
Казань, Россия

<sup>3</sup> Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids,  
Dresden, Germany

¶ E-mail: Vladimir.Ivanshin@kpfu.ru

(Поступила в Редакцию 2 августа 2016 г.)

Изучена анизотропия магнитных свойств интерметаллического соединения  $\text{YbNiAl}_2$ . При температурах ниже 20 К зарегистрированы сигналы электронного парамагнитного резонанса, приписанные локализованным магнитным моментам трехвалентного иттербия. Процессы спин-решеточной релаксации типа процесса Орбаха–Аминова с участием первого возбужденного штарковского подуровня иона  $\text{Yb}^{3+}$  с энергией 96 К определяют электронную спиновую динамику и исчезновение линий спектра при дальнейшем повышении температуры. Эффекты сильной магнитной анизотропии обсуждаются в качестве основной причины возникновения электронного парамагнитного резонанса.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения проектной части государственного задания в сфере научной деятельности. Б.В. Явкин признателен также РФФИ за частичную поддержку работы (грант № 14-02-31881 мол\_а).

DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44148.318

### 1. Введение

Изучение природы квантовых фазовых переходов, которые происходят при нулевой температуре в так называемых квантовых критических точках (ККТ), необходимо для понимания физических свойств металлов с тяжелыми фермионами (ТФ) и высокотемпературных сверхпроводников. Количество работ, посвященных ТФ-металлам и сплавам, резко возросло после того, как в некоторых из них было обнаружено нефермижидкостное (НФЖ) поведение с возможным возникновением сверхпроводимости вблизи ККТ [1]. Поэтому особый интерес представляет поиск новых соединений с ККТ, в которых под воздействием некоторых внешних факторов (химическое замещение, давление, магнитное поле) может измениться фазовое состояние системы. К настоящему времени именно квантовая природа фазовых переходов была убедительно доказана в ограниченном числе материалов. Например, для соединений на основе иттербия НФЖ-эффекты были зарегистрированы в  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  при температурах выше точки перехода в антиферромагнитное состояние  $T_N = 65$  мК [2], причем совсем недавно в этом же соединении при температурах около 2 мК обнаружена и ТФ-сверхпроводимость [3]. Для  $\text{YbAgGe}$  НФЖ-поведение наблюдалось при воздействии внешнего магнитного поля более 45 кОе [4]. Новый тип НФЖ-состояния, достигнутого без влияния внешних факторов и сопровождающегося возникновением сверхпроводимости ниже 80 мК, был установлен в  $\text{YbAlB}_4$  [5]. Наконец, в квазиодномерном металле  $\text{YbNi}_4\text{P}_2$  была обнаружена

ККТ между ферромагнитным (ФМ) и немагнитным состояниями с рекордно низкой температурой Кюри  $T_c = 0.17$  К [6]. Последний факт значительно усилил внимание к сплавам на основе иттербия и никеля, в которых было зафиксировано наличие основных состояний самой разнообразной природы [7]. Фактором, определяющим магнитные свойства системы, при этом, как правило, является валентное состояние иттербия, которое способно изменяться вследствие гибридизации электронов  $4f$ -оболочки с электронами зоны проводимости. В большинстве таких сплавов наличие только немагнитного двухвалентного иттербия с электронной конфигурацией  $4f^{14}6s^2$  обуславливает диамагнетизм соединения. Парамагнитный отклик возникает или за счет ионов  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}5d^16s^2$ ) с локализованным магнитным моментом порядка  $4.5 \mu_B$ , или вследствие промежуточной валентности  $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ . Магнитная анизотропия, связанная в редкоземельных (РЗ) сплавах, как правило, с понижением локальной симметрии окружения РЗ-иона [8], может привести к большому различию наблюдаемых физических величин вдоль кристаллографических направлений. Трудности синтеза монокристаллических образцов высокого качества для сплавов на основе иттербия привели к тому, что весьма небольшое количество таких материалов пригодно для измерения анизотропных характеристик. В настоящей работе сообщается о синтезе монокристаллов интерметаллида  $\text{YbNiAl}_2$  и результатах исследования особенностей его магнитного поведения в сравнении с некоторыми родственными соединениями.

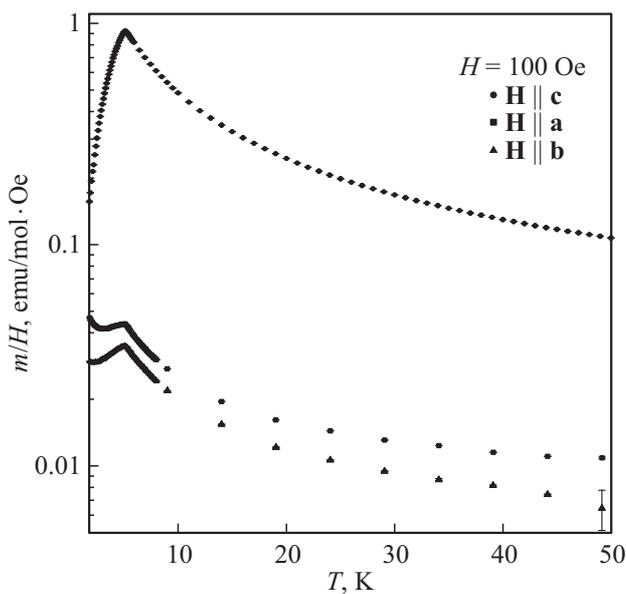
## 2. Методика эксперимента

Монокристаллы  $\text{YbNiAl}_2$  с орторомбической структурой типа  $\text{MgCuAl}_2$  (пространственная группа  $\text{Cmcm}$ ) были получены путем смешивания соответствующих элементов в стехиометрических количествах и дальнейшего отжига смеси в молибденовом тигле при  $800^\circ\text{C}$  в течение 120 h. Идентификация кристаллической структуры с помощью рентгеновской дифракции по методу Лауэ не обнаружила примесных фаз в синтезированных образцах. Исследования магнитных свойств были осуществлены на СКВИД-магнитометре (Quantum Design, MPMS) в диапазоне температур 2–50 K и в магнитных полях до 7 T.

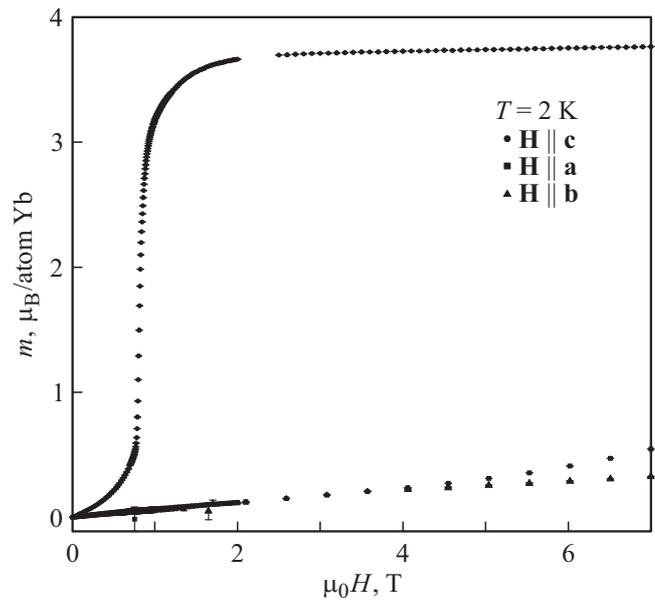
Измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводились на спектрометре  $W$ -диапазона Bruker Elexsys E 680 при сканировании магнитного поля  $H$  и при непрерывном воздействии СВЧ-поля на частоте  $\nu \sim 94 \text{ GHz}$ . При этом измерялась первая производная сигнала поглощения по полю  $dP/dH$ , а поле  $H$  было направлено перпендикулярно кристаллографической оси  $c$  образцов, представлявших собой тонкие игольчатые кристаллы весом от 0.5 до 1 mg. Температура регулировалась в диапазоне от 6 до 300 K с помощью гелиевого проточного криостата Oxford Instruments CF 935.

## 3. Результаты исследований и их обсуждение

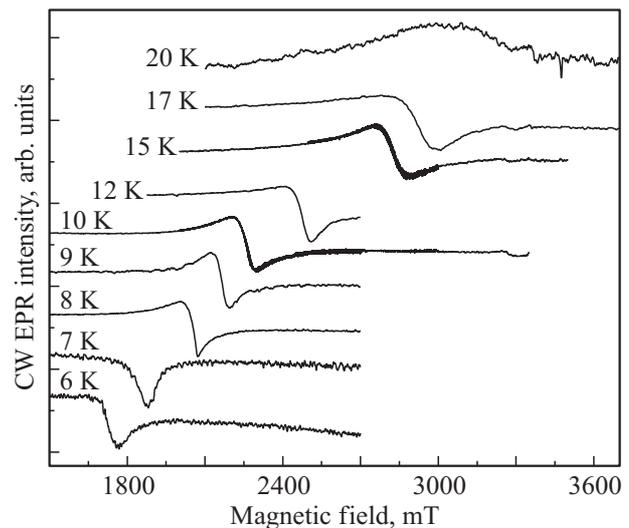
На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности  $m/H$  монокристалла  $\text{YbNiAl}_2$  для магнитного поля вдоль трех кристаллографических направ-



**Рис. 1.** Температурная зависимость намагниченности монокристалла  $\text{YbNiAl}_2$  для трех направлений внешнего магнитного поля  $H = 100 \text{ Oe}$ .

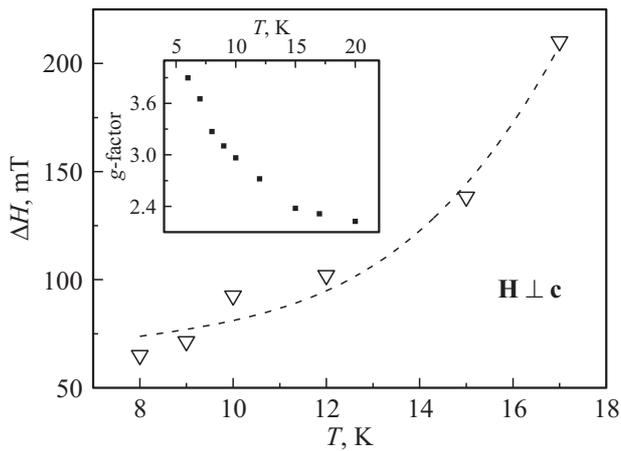


**Рис. 2.** Полевая зависимость эффективного магнитного момента при  $T = 2 \text{ K}$  вдоль кристаллографических осей  $a$ ,  $b$  и  $c$ .



**Рис. 3.** Температурная эволюция спектра ЭПР в монокристалле  $\text{YbNiAl}_2$  на частоте 94 GHz ( $W$ -диапазон).

лений ( $a$ ,  $b$  и  $c$ ), которые указывают на антиферромагнитное упорядочение соединения ниже  $T_N \approx 4.8 \text{ K}$  [7] и резкое возрастание намагниченности для направления магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel c$  по сравнению с наблюдаемым для  $\mathbf{H} \parallel a, b$ . В парамагнитной фазе значения намагниченности (рис. 1) и эффективного магнитного момента (рис. 2) в направлении  $c$  в среднем более чем в 10 раз превышают соответствующие параметры вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $b$ , достигая максимума  $m_c/m_b = 26$  вблизи  $T_N$ . Приблизительная оценка поля магнитной анизотропии, требующегося для того, чтобы развернуть магнитный момент из направления  $c$  вдоль оси  $b$ , дает величину  $H_a \sim 51 \text{ T}$ .



**Рис. 4.** Температурная зависимость ширины линии ЭПР  $\Delta H$  при ориентации постоянного магнитного поля перпендикулярно оси  $c$  кристалла  $\text{YbNiAl}_2$ . Штриховая линия — аппроксимация с помощью формулы (1). На вставке — зависимость эффективного  $g$ -фактора ЭПР от температуры.

Одиночные сигналы ЭПР нам удалось обнаружить лишь при температурах ниже 20 К (рис. 3). Их интенсивность была примерно на порядок величины меньше, чем в  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  — самом первом ТФ-соединении, в котором ЭПР наблюдался без использования специальных зондов (парамагнитных примесей некоторых РЗ-ионов в небольшой концентрации, таких как  $\text{Gd}^{3+}$  или  $\text{Ce}^{3+}$ ) [9]. Значение  $g$ -фактора ЭПР  $g \sim 3.9$  при 6 К (вставка на рис. 4) характерно для иона  $\text{Yb}^{3+}$  с орторомбической симметрией кристаллического поля [10]. Температурная зависимость ширины линии сигнала ЭПР  $\Delta H$ , показанная на рис. 4, может быть описана формулой

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

Здесь  $\Delta H_0 \approx 520$  Ое — остаточная ширина линии ЭПР,  $b = 27$  Ое/К — коэффициент Корринги для низкотемпературной релаксации через электроны проводимости, а  $C \approx 315$  кОе — множитель для другого релаксационного вклада: спин-решеточной релаксации за счет процесса Орбаха–Аминова [9]. Последний механизм представляет собой последовательное поглощение и излучение фононов с энергией  $\Delta$  между основным и первым возбужденным штарковскими подуровнями парамагнитного иона. Аналогичная зависимость  $\Delta H$  от температуры была приписана релаксации локализованных магнитных моментов  $\text{Yb}^{3+}$  и в некоторых других сплавах на основе иттербия, например в  $\text{YbIr}_2\text{Si}_2$  [11],  $\text{YbCo}_2\text{Si}_2$  [12],  $\text{YbRh}_2\text{Pb}$  [13] и  $\text{YbNi}_2$  [14]. Измеренное в наших экспериментах по ЭПР значение  $\Delta \approx 96$  К хорошо коррелирует с величиной  $\Delta_1 = 102$  К для первого возбужденного уровня штарковской структуры иона  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{YbNiAl}_2$ , полученной при анализе температурной зависимости удельной теплоемкости [15].

В настоящее время нет четкого понимания причин наблюдения достаточно узких линий ЭПР с  $\Delta H \leq 1$  кОе в некоторых концентрированных ТФ-сплавах. В соответствии с классическими теориями ЭПР [10] резонансные линии в них под влиянием эффективной спиновой релаксации должны быть настолько уширены, что наблюдение их с помощью стандартных коммерческих спектрометров не представлялось бы возможным. Неожиданное обнаружение сигналов ЭПР в  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  [9] показало высокую эффективность метода ЭПР при изучении соединений с НФЖ-поведением и инициировало появление множества различных гипотез, объясняющих ЭПР в недопированных ТФ-интерметаллидах на основе иттербия и церия (см. обзор [1] и ссылки в нем). Однако общепризнанным ныне является лишь тот факт, что между РЗ-спинами, взаимодействующими с „газом“ из электронов проводимости, могут возникать ФМ-флуктуации ближнего порядка, которые приводят к возрастанию магнитной восприимчивости, уменьшению ширины линии сигнала ЭПР и, следовательно, к возможности его регистрации [16]. Роль магнитной анизотропии при этом, однако, является предметом дискуссий: допускается, что она может быть пренебрежимо слаба [17], в то время как в рамках модели Хубера [18] предполагаются ярко выраженные анизотропные эффекты под воздействием кристаллического электрического поля и спин-орбитального взаимодействия.

Для разрешения данного противоречия мы сопоставили наши экспериментальные данные по  $\text{YbNiAl}_2$  с результатами измерений в двух других близких по химическому составу ФМ-соединениях с тяжелыми фермионами:  $\text{YbNiSn}$  и  $\text{YbNi}_4\text{P}_2$ , в которых подробно изучены особенности анизотропии магнитных свойств. Нам не удалось обнаружить сигналов ЭПР в  $\text{YbNiSn}$  ( $T_c = 5.65$  К). Кроме того, ЭПР отсутствует и в квантово-критическом материале  $\text{YbNi}_4\text{P}_2$  [19], хотя предполагалось, что близость к ККТ может способствовать наблюдению узких линий ЭПР [20,21]. В то же время литературные данные указывают на сравнительно слабую (по сравнению с наблюдаемой в  $\text{YbNiAl}_2$ ) магнитную анизотропию в обоих материалах. В парамагнитной фазе  $\text{YbNiSn}$  среднее значение  $m_c/m_a \approx 7$ , поле анизотропии  $H_a \sim 1$  Т при 1.8 К [22], а в  $\text{YbNi}_4\text{P}_2$  отношение  $m_c/m_{a,b}$  не превышает 5, по крайней мере в области температур выше 1.8 К [23]. Интересно, что значительная магнитная анизотропия с  $m_c/m_a \approx 11$ , сходная по порядку величины с имеющей место в случае  $\text{YbNiAl}_2$ , была недавно отмечена и для  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  [24]. Важность учета магнитной анизотропии была также подчеркнута в двух независимых подходах для объяснения ЭПР-поглощения в  $\text{YbAlB}_4$  [20,25]. В этих работах обнаружена корреляция температурных и ориентационных зависимостей магнитной восприимчивости и определенного исходя из измерений ЭПР эффективного  $g$ -фактора.

## 4. Заключение

Мы полагаем, что именно эффекты низкотемпературной магнитной анизотропии, которые в  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  и  $\text{YbNiAl}_2$  выражены значительно сильнее, чем в соединениях  $\text{YbNiSn}$  и  $\text{YbNi}_4\text{P}_2$ , играют решающую роль для возникновения интенсивных суженных спектров ЭПР при температурах ниже 20 К. Это означает, что наличие ФМ-флуктуаций является необходимой, но не достаточной причиной появления детектируемого поглощения ЭПР в неразбавленных РЗ-сплавах с тяжелыми фермионами. Таким образом, магнитная анизотропия РЗ-иона и его ближайшего окружения, обусловленная совместным влиянием эффектов кристаллического поля и сильного спин-орбитального взаимодействия, должна быть принята во внимание при разработке новых теорий ЭПР в таких соединениях.

## Список литературы

- [1] P. Schlottmann. In: Handbook of magnetic materials. V. 23 / Ed. K.H.J. Buschow. Elsevier, Amsterdam (2015). P. 86.
- [2] O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle, C. Langhammer, F.M. Grosche, P. Gegenwart, M. Lang, G. Sparn, F. Steglich. Phys. Rev. Lett. **85**, 626 (2000).
- [3] E. Schuberth, M. Tippmann, L. Steinke, S. Lausberg, A. Steppke, M. Brando, C. Krellner, C. Geibel, R. Yu, Q. Si, F. Steglich. Science **351**, 485 (2016).
- [4] S.L. Bud'ko, E. Morosan, P.C. Canfield. Phys. Rev. B **69**, 014415 (2004).
- [5] S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Machida, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Karaki, H. Ishimoto, S. Yonezawa, Y. Maeno, E. Pearson, G.G. Lonzarich, L. Balicas, H. Lee, Z. Fisk. Nature Phys. **4**, 603 (2008).
- [6] C. Krellner, S. Lausberg, A. Steppke, M. Brando, L. Pedrero. New J. Phys. **13**, 103014 (2011).
- [7] D.P. Rojas, J. Rodríguez Fernández, J.I. Espeso, J.C. Gómez Sal. Physica B **404**, 2938 (2009).
- [8] Ю.П. Ирхин. УФН **154**, 321 (1988).
- [9] J. Sichelschmidt, V.A. Ivanshin, J. Ferstl, C. Geibel, F. Steglich. Phys. Rev. Lett. **91**, 156401 (2003).
- [10] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [11] J. Sichelschmidt, J. Wykhoff, H.-A. Krug von Nidda, I.I. Fazli-shanov, Z. Hossain, C. Krellner, C. Geibel, F. Steglich. J. Phys.: Condens. Matter **19**, 016211 (2007).
- [12] T. Gruner, J. Sichelschmidt, C. Klingner, C. Krellner, C. Geibel, F. Steglich. Phys. Rev. B **85**, 035119 (2012).
- [13] В.А. Иваньшин, Т.О. Литвинова, А.А. Суханов, Д.А. Соколов, М.К. Аронсон. Письма в ЖЭТФ **90**, 126 (2009).
- [14] E.M. Gataullin, V.A. Ivanshin, D.P. Rojas, L. Fernández Barquín. JPS Conf. Proc. **3**, 012028 (2014).
- [15] D.P. Rojas, J. Rodríguez Fernández, J.I. Espeso, J.C. Gómez Sal. J. Alloys Compd. **480**, 126 (2009).
- [16] C. Krellner, T. Förster, H. Jeevan, C. Geibel, J. Sichelschmidt. Phys. Rev. Lett. **100**, 066401 (2008).
- [17] E. Abrahams, P. Wölfle. Phys. Rev. B **78**, 104423 (2008).
- [18] D. Huber. Mod. Phys. Lett. B **29**, 1230021 (2012).
- [19] J. Sichelschmidt, T. Gruner, D. Jang, A. Steppke, M. Brando, K. Mitsumoto, C. Geibel. J. Phys.: Conf. Ser. **592**, 012017 (2015).
- [20] A. Ramires P. Coleman. Phys. Rev. Lett. **112**, 116405 (2014).
- [21] В.А. Иваньшин, Т.О. Литвинова, А.А. Суханов, Н.А. Иваньшин, С. Джиа, С.Л. Будько, П.К. Кэнфилд. Письма в ЖЭТФ **99**, 173 (2014).
- [22] P. Bonville, P. Bellot, J.A. Hodges, P. Imbert, G. Jéhanno, G. Le Bras, J. Hammann, L. Leylekian, G. Chevrier, P. Théury, L. D'Onofrio, A. Hamzic, A. Barthélémy. Physica B **182**, 105 (1992).
- [23] C. Krellner, C. Geibel. J. Phys.: Conf. Ser. **391**, 012032 (2012).
- [24] S. Kambe, H. Sakai, Y. Tokunaga, G. Lapertot, T.D. Matsuda, G. Knebel, J. Flouquet, R.E. Walstedt. Phys. Rev. B **91**, 161110(R) (2015).
- [25] D. Huber, J. Phys.: Condens. Matter **26**, 382201 (2014).