Письма в ЖЭТФ, том 101, вып. 1, с. 39 – 43 © 2015 г. 10 января

# Природа тяжелофермионных состояний в $LaB_6$ в окрестности изолированной магнитной примеси церия и гольмия

*Н. Е. Случанко*[+1)], *М. А. Анисимов*[+], *А. В. Богач*[+], *В. В. Воронов*[+], *С. Ю. Гаврилкин*[*], *В. В. Глушков*[+×], *С. В. Демишев*[+×], *В. Н. Краснорусский*[+], *В. Б. Филиппов*[○], *Н. Ю. Шицевалова*[○]

[+]*Институт общей физики им. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия*

[*]*Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[×]*Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия*

[○]*Институт проблем материаловедения им. Францевича НАНУ, 03680 Киев, Украина*

Поступила в редакцию 26 ноября 2014 г.

Исследовано поведение сопротивления и магнитосопротивления гексаборида лантана с изолированными ($\sim 1\,\%$) магнитными примесями Се и Но. Показано, что низкотемпературный рост удельного сопротивления не является кондовским, а характеризует режим слабой локализации носителей заряда. Отрицательное магнитосопротивление, наблюдаемое в $Ce_xLa_{1-x}B_6$ и $Ho_xLa_{1-x}B_6$ при гелиевых температурах, также не описывается моделью Кондо, отвечая возникновению многочастичных состояний спин-поляронного типа в $LaB_6$ в окрестности редкоземельных ионов.

DOI: 10.7868/S0370274X15010087

**1.** Редкоземельные (РЗ) гексабориды $Ce_xLa_{1-x}B_6$ являются наиболее яркими представителями систем с тяжелыми фермионами (ТФ) [1–3]. При этом в $CeB_6$ вследствие равенства концентраций носителей заряда и $4f$-центров ($n_e \approx n_{4f}$, [4, 5]) наблюдается рекордный для ТФ-металлов рост удельного сопротивления (примерно в 3 раза, см. [5, 6]) с понижением температуры. Состояние ТФ обнаружено, в частности, при измерениях электронной теплоемкости гексаборида церия, для которого получено значение коэффициента Зоммерфельда $\gamma \approx 250\,$мДж/(моль$^{-1}$K$^{-2}$) [7], существенно (примерно в 100 раз) превышающее величину $\gamma \approx 2.6\,$мДж/(моль$^{-1}$K$^{-2}$), найденную для немагнитного аналога $LaB_6$.

Принято считать, что гексабориды $Ce_xLa_{1-x}B_6$ являются классическими примерами систем в режимах (а) кондо-примеси (при $x < 0.10$) и (б) кондо-решетки (при $x = 1$) [1–4]. Таким образом, возникновение тяжелых фермионов в них предполагается непосредственно связанным с кондо-компенсацией локализованных магнитных моментов ионов $Ce^{3+}$ при низких температурах, приводящей к формированию кондовского синглетного состояния (“кондовское облако”) в широкой окрестности РЗ иона на расстояниях, существенно превышающих постоянную решетки $a \sim 4.1\,$Å. При этом считается надежно установленным, что температура спиновых флуктуаций $T_K$ в этих соединениях составляет 1–2 K и крайне слабо зависит от концентрации $x$ магнитных центров [6, 8].

Сравнительно недавно для твердых растворов замещения $Ce_xLa_{1-x}B_6$ как в режиме малых концентраций ($x = 0.03$ и 0.10), так и для решетки магнитных центров Ce ($x = 1$) было установлено [5, 9, 10], что низкотемпературный рост удельного сопротивления в этих соединениях в широком интервале температур ($T \leq 20\,$K) описывается степенной функцией вида $\Delta\rho \sim T^{-\alpha}$ ($\alpha = 0.36 - 0.49$ в зависимости от состава $x$), отвечающей режиму слабой локализации носителей заряда [11]. В [9, 10] было показано, что магнитный вклад в удельное сопротивление составов с $x \leq 0.10$ не может быть описан логарифмической кондовской зависимостью $\Delta\rho \sim -\ln T$, предложенной ранее в [6, 11] для аппроксимации кривых $\rho(T)$ только в интервале 0.5–2 K. Кроме того, в [10] было обнаружено, что эффект отрицательного магнитосопротивления (ОМС), наблюдающийся при низких температурах в $Ce_xLa_{1-x}B_6$ с $x = 0.03$ и 0.10, количественно описывается соотношением $-\Delta\rho/\rho \sim M^2 \sim \chi^2_{loc}H^2$ ($M$ и $\chi_{loc}$ – локальные намагниченность и восприимчивость), полученным Иосидой [12] в рамках $s$–$d$ обменной модели. Лежащий в основе результата Иосиды спин-поляронный эффект пред-

[1)]e-mail: nes@lt.gpi.ru

ставляет собой альтернативное кондовскому описание многочастичного резонанса в плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми. Вместе с асимптотикой слабой локализации в удельном сопротивлении, найденной в [9, 10], он позволяет предложить отличное от общепринятого объяснение природы тяжелых фермионов в $Ce_xLa_{1-x}B_6$. Для выбора из двух возможностей представляет интерес провести сравнительное исследование низкотемпературных вкладов в сопротивление, возникающих при введении в немагнитную матрицу $LaB_6$ крамерсовского ($Ce^{3+}$) и некрамерсовского (некондовского) РЗ-ионов.

**2.** С целью выяснения природы многочастичных состояний, возникающих в окрестности магнитных РЗ-ионов в матрице $LaB_6$, в работе выполнено исследование сопротивления и магнитосопротивления гексаборида лантана с примесью замещения церия ($4f^1$-конфигурация) и гольмия ($4f^{10}$-конфигурация). Поскольку согласно исследованиям [6] эффекты взаимодействия между тяжелофермионными состояниями соседних ионов $Ce^{3+}$ становятся существенными уже для составов с $x > 0.03$, нами исследовались гексабориды $R_xLa_{1-x}B_6$ (R–Ce, Ho) с концентрацией $x$(Ho) $= 0.005$ и $x$(Ce) $= 0.011$. Изучаемые монокристаллические образцы высокого качества были выращены методом вертикального бестигельного индукционного зонного плавления в атмосфере аргона в ИПМ НАНУ (Киев). Значения концентраций Ce и Ho в монокристаллах $LaB_6$ найдены методом микрозондового анализа на установке JXA 8200 (JEOL, Япония). Резистивные измерения выполнены четырехконтактным методом на постоянном токе на оригинальной установке, описанной в [5], в интервале температур 1.8–300 K в магнитном поле до 8 Тл.

**3.** Полученные в работе температурные зависимости удельного сопротивления в отсутствие внешнего магнитного поля и в поле 8 Тл для образцов $Ce_{0.011}La_{0.989}B_6$ и $Ho_{0.005}La_{0.995}B_6$ представлены на рис. 1 (панели a и b соответственно). Для сравнения на панели c показаны соответствующие кривые $\rho(T)$ при $\mu_0 H = 0$ и 8 Тл для немагнитного реперного соединения $LaB_6$. Как видно из рис. 1c, для гексаборида лантана характерна металлическая зависимость удельного сопротивления, причем изменение $\rho$ между комнатной и гелиевой температурами достигает 370 раз. С ростом внешнего магнитного поля в $LaB_6$ наблюдается большое положительное магнитосопротивление (ПМС), которое в интервале температур $T < 30$ K в поле 8 Тл составляет 750 %. Введение магнитных примесей Ce и Ho в $LaB_6$ приводит к появлению на кривых $\rho(T)$ в интервале $T \leq 20$ K участка роста сопротивления с понижением температуры (рис. 1a и b). Во внешнем магнитном поле при температурах вблизи минимума на кривых $\rho(T)$ наблюдается эффект ПМС, а при гелиевых температурах в поле 8 Тл регистрируется значительное отрицательное магнитосопротивление (см. рис. 1a и b). Измерения полевых зависимостей магнитосопротивления (рис. 2) позволяют более детально исследовать смену режима ПМС-ОМС на кривых $\Delta\rho/\rho = f(H, T_0)$. Как видно из рис. 2, положительное магнитосопротивление доминирует выше 8 и 3 K для составов с примесью Ce и Ho соответственно.

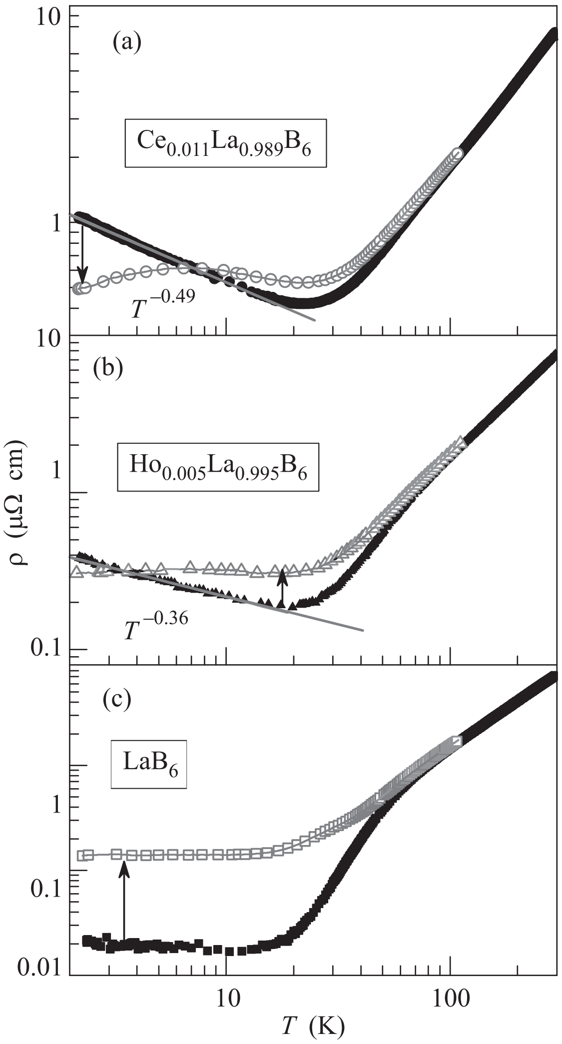


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ в отсутствие внешнего магнитного поля (закрытые символы) и в поле 8 Тл (открытые символы) для соединений $Ce_{0.011}La_{0.989}B_6$ (a), $Ho_{0.005}La_{0.995}B_6$ (b) и $LaB_6$ (c). Линиями на панелях a и b показана зависимость вида $\rho(T) \sim T^{-\alpha}$, где $\alpha = 0.49$ ($Ce_{0.011}La_{0.989}B_6$) и 0.36 ($Ho_{0.005}La_{0.995}B_6$)

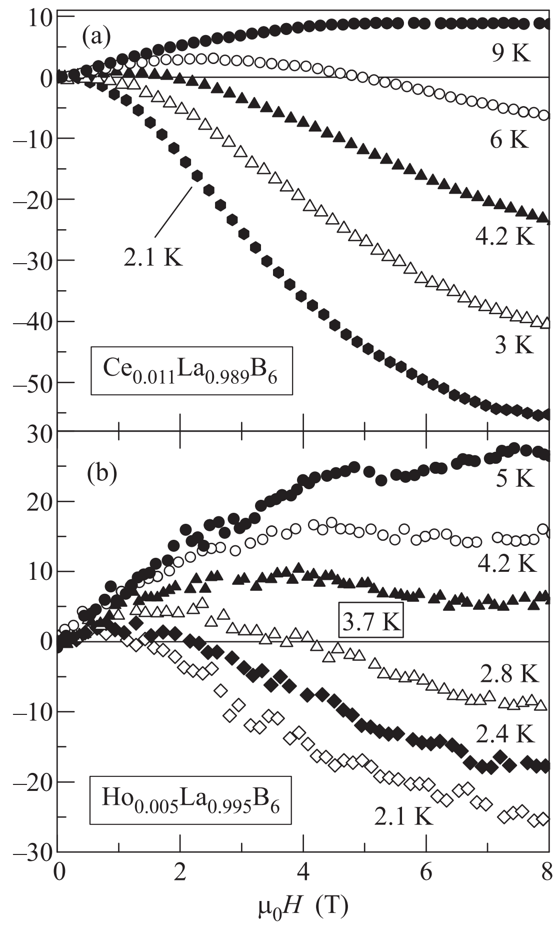


Рис. 2. Полевые зависимости магнитосопротивления $Ce_{0.011}La_{0.989}B_6$ (a) и $Ho_{0.005}La_{0.995}B_6$ (b)

С ростом магнитного поля линейный участок на зависимости ПМС сменяется насыщением (см. кривые $T_0 = 9$ и 5 K на рис. 2a и b соответственно), причем в случае кристалла $Ho_{0.005}La_{0.995}B_6$ при $T > 3$ K нами наблюдаются также квантовые осцилляции сопротивления (эффект Шубникова–де Гааза). Напротив, при $T_0 \sim 2$ K характер полевой зависимости магнитосопротивления определяет эффект ОМС (см. кривые для $T_0 = 2.1$ K на рис. 2), причем, в отличие от ПМС вклада, для ОМС в области малых полей до 2 Тл регистрируется квадратичная зависимость вида $-\Delta\rho/\rho \sim H^2$, сменяющаяся тенденцией к насыщению в интервале $\mu_0 H > 6$ Тл. Наблюдаемая при промежуточных температурах перестройка кривых, очевидно, объясняется возрастанием амплитуды ОМС эффекта с понижением температуры.

**4.** Как видно из рис. 1 и 2, поведение удельного сопротивления и магнитосопротивления кристаллов LaB$_6$ с магнитными примесями Ce и Ho в целом оказывается подобным. Количественный анализ также приводит к близким результатам при описании участка низкотемпературного роста на кривых $\rho(T)$ двух исследуемых кристаллов La(R)B$_6$ (R–Ce, Ho). Использованное на рис. 1 представление данных в двойных логарифмических координатах позволяет выделить протяженный линейный участок, отвечающий зависимости вида $\rho(T) \sim T^{-\alpha}$ (результаты линейной аппроксимации в интервале 1.8–15 K представлены на рис. 1a и b). Полученные для примесей Ce и Ho значения показателя степени ($\alpha = 0.49$ и 0.36 соответственно) с хорошей точностью отвечают предсказаниям модели слабой локализации [13]. Подчеркнем, что приближение слабой локализации носителей позволяет с хорошей точностью описать низкотемпературный рост удельного сопротивления, наблюдающийся в широком интервале температур (1.8–20 K), для всех исследовавшихся ранее составов $Ce_xLa_{1-x}B_6$, включая результаты, полученные авторами [1, 3–11].

Принято считать, что отрицательное магнитосопротивление является “визитной карточкой” эффекта Кондо в системе $Ce_xLa_{1-x}B_6$. При этом подавление внешним магнитным полем кондовского рассеяния с переворотом спина носителей заряда на локализованных магнитных моментах (ЛММ) РЗ-ионов считается обусловленным поляризацией в магнитном поле как спинов электронов проводимости, так и ЛММ магнитных центров. Поскольку кондо-компенсация ЛММ магнитной примеси при понижении температуры приводит к уменьшению эффективного момента, то разрушение кондовского состояния внешним магнитным полем при фиксированной температуре вблизи $T_K$ должно сопровождаться увеличением эффективного момента. Напротив, обусловленное спин-поляронным эффектом ОМС, предсказанное Иосидой в [12], как отмечалось выше, описывается в рамках соотношения $-\Delta\rho/\rho \sim M^2$. Таким образом, представляется возможным из анализа полевой зависимости ОМС сделать выбор между существующими моделями.

Как видно из рис. 2a, при гелиевых температурах ($T_0 = 2$–$3$ K) эффект ОМС в $Ce_{0.011}La_{0.989}B_6$ доминирует во всем интервале полей. Для $Ho_{0.005}La_{0.995}B_6$, где концентрация магнитной примеси в LaB$_6$ существенно (примерно в 2 раза) ниже, в области малых полей ($\mu_0 H < 2$ Тл) на кривых $\Delta\rho/\rho = f(H, T_0 = 2$–$3$ K) наблюдается малое положительное магнитосопротивление. Для грубой количественной оценки вклада ПМС, присутствующего в качестве аддитивной компоненты вместе с ОМС-компонентой на измеренных полевых зависимостях $\Delta\rho/\rho = f(H, T_0)$ при $T_0 = 2$ и 3 K, в $Ho_{0.005}La_{0.995}B_6$ нами использовалась экспериментальная кривая магнитосопротивления при $T_0 = 5$ K (рис. 2b). При этом сопоставление наклонов в области малых полей для полевых зависимостей при $T_0 = 2$ и 5 K (рис. 2b) показывает, что именно присутствие ПМС-вклада делает полевые кривые магнитосопротивления при данных температурах знакопеременными. При вычитании указанной зависимости для $Ho_{0.005}La_{0.995}B_6$ из кривых $\Delta\rho/\rho = f(H, T_0)$ для $T_0 = 2$ и 3 K были получены ОМС-составляющие, представленные на рис. 3a ($T_0 = 2$ K) и 3b ($T_0 = 3$ K) в координатах

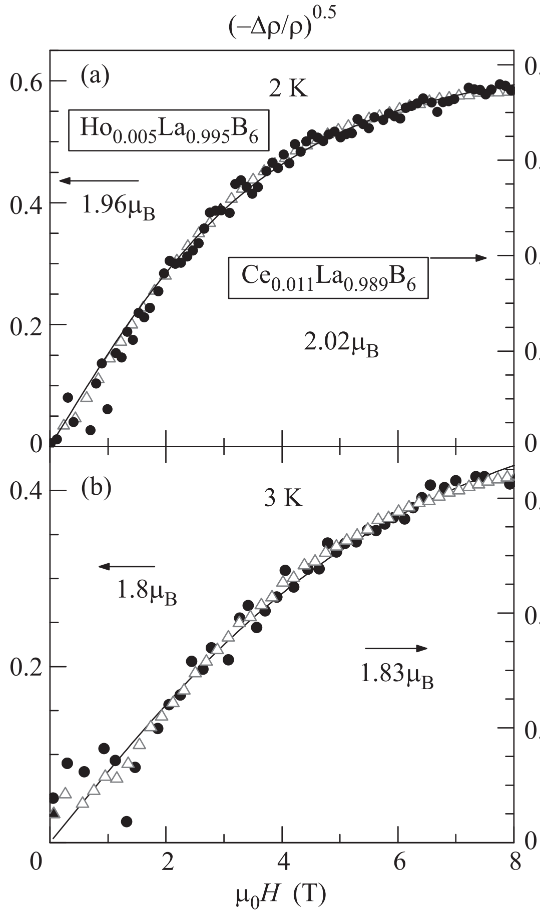


Рис. 3. Полевые зависимости ОМС-составляющих, представленные при $T_0 = 2$ K (a) и $T_0 = 3$ K (b) в координатах $(-\Delta\rho/\rho)^{1/2} = f(H, T_0)$ для $Ce_{0.011}La_{0.989}B_6$ (треугольники, правые оси) и $Ho_{0.005}La_{0.995}B_6$ (кружки, левые оси). Линиями показаны результаты аппроксимации ланжевеновской зависимостью (см. текст)

$(-\Delta\rho/\rho)^{1/2} = f(H, T_0)$ (левые оси). Там же показаны ОМС для $Ce_{0.011}La_{0.989}B_6$ (правые оси). Используемое нами на рис. 3 представление результатов позволяет (i) сравнить между собой данные, полученные для кристаллов $LaB_6$ с примесью Ce и Ho при фиксированных температурах $T_0 = 2$ и 3 K, и (ii) проанализировать поведение кривых $(-\Delta\rho/\rho)^{1/2} = f(H, T_0)$ с помощью одной из модельных функций, описывающих намагниченность системы невзаимодействующих магнитных моментов. При сравнении данных рис. 3 отметим, что для двух различных магнитных примесей в $LaB_6$ – крамерсовского иона $Ce^{3+}$ ($4f^1$, $\Gamma_8$ квартетное основное состояние мультиплета $^2F_{5/2}$) и некрамерсовского (некондовского) иона $Ho^{3+}$ ($4f^{10}$, $\Gamma_{51}$ триплетное основное состояние мультиплета $^5I_8$) — как при $T_0 = 2$ K (рис. 3a), так и при $T_0 = 3$ K (рис. 3b) нами были получены практически совпадающие кривые. При использовании в качестве простейшей модельной зависимости намагниченности функции Ланжевена, $M/M_{\rm sat} = L(\alpha) = {\rm cth}(\alpha) - 1/\alpha$ (где $\alpha = \mu_{\rm eff}H/k_{\rm B}T$, $k_{\rm B}$ – константа Больцмана, $\mu_{\rm eff}$ – эффективный магнитный момент на центре), была получена хорошая аппроксимация ОМС-вкладов (линиями рис. 3a и b) с эффективными моментами $\mu_{\rm eff}(2\,{\rm K}) \sim 2\mu_{\rm B}$ и $\mu_{\rm eff}(3\,{\rm K}) \sim 1.8\mu_{\rm B}$. Представляется очевидным, что как обнаруженный нами рост величины $\mu_{\rm eff}$ с понижением температуры от 3 до 2 K, так и постоянное, не зависящее от магнитного поля в интервале до 8 Тл и определяемое функцией Ланжевена значение $\mu_{\rm eff}$ при фиксированной температуре $T \sim T_{\rm K}$ невозможно объяснить в рамках модели Кондо. Напротив, спин-поляронный подход [12] предсказывает наблюдаемое поведение отрицательного магнитосопротивления $-\Delta\rho/\rho \sim M^2$. При этом для объяснения роста с понижением температуры величины $\mu_{\rm eff}$ следует предположить присутствие при низких температурах в окрестности РЗ-ионов ферромагнитных спиновых флуктуаций, обнаруженных недавно при измерениях ЭПР [14] и при анализе спектров неупругого рассеяния нейтронов [15] в соединении $CeB_6$.

**5.** Анализ полученных в работе результатов резистивных измерений показывает, что общепринятое описание зарядового транспорта в классической системе с тяжелыми фермионами $Ce_xLa_{1-x}B_6$ в рамках модели кондо-примеси применяется необоснованно. Выполненное нами в рамках спин-поляронного подхода сопоставление особенностей низкотемпературного магниторезистивного эффекта, обусловленного введением в матрицу $LaB_6$ изолированных магнитных примесей, приводит к заключению о формировании близких по характеристикам многочастичных состояний в окрестности крамерсовского (Ce) и некрамерсовского (Ho) магнитных ионов. Таким образом, по-видимому, в окрестности ионов Ce и Ho в матрице $LaB_6$ формируется тяжелофермионное состояние спин-поляронного типа. Вместе с тем природа локальных $4f$–$5d$ спиновых флуктуаций, приводящих к возникновению спиновой поляризации вблизи РЗ-ионов, требует дальнейшего экспериментального изучения.

В то же время, учитывая особенности исследуемых РЗ-гексаборидов (слабо связанное состояние РЗ-иона [16], вакансии бора [17], статический беспорядок в расположении ионов $R^{3+}$ в полостях, образованных кубооктаэдрами $B_{24}$ [18, 19]), по нашему мнению, наиболее вероятным механизмом, приводящим к локальным 4f-5d спиновым флуктуациям, является туннелирование тяжелой частицы в двухямном потенциале, аналогичное предложенному в [20]. Этот механизм в отличие от кондовского позволяет объяснить наблюдаемые нами эффекты. Он, очевидно, является общим для различных РЗ-ионов и, на наш взгляд, определяет особенности возникновения ЛММ РЗ-ионов в матрице гексаборида лантана. По-видимому, этот сценарий с учетом колебаний магнитного иона между минимумами двухямного потенциала позволяет объяснить происхождение $4f$–$5d$ спиновых флуктуаций, формирование тяжелых фермионов и спиновой поляризации на крамерсовских и некрамерсовских РЗ-ионах. Кроме того, он естественным образом приводит к малым значениям ($\sim 4$ Å) радиуса локализации многочастичных состояний.

Авторы признательны Г.Е. Гречневу, В.В. Мощалкову, А.В. Кузнецову и И. Станкиевич (J. Stankiewicz) за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ # МК-6427.2014.2 и программы ОФН РАН "Сильнокоррелированные электроны в металлах, полупроводниках и магнитных материалах".

1. W. Felsch, Z. Phys. B **29**, 211 (1978).
2. P. S. Riseborough, Phil. Mag. **86**, 2581 (2006).
3. S. Nakamura, M. Endo, H. Yamamoto, T. Isshiki, N. Kimura, H. Aoki, T. Nojima, S. Otani, and S. Kunii, Phys. Rev. Lett. **97**, 237204 (2006).
4. C. Marcenat, D. Jaccard, J. Sierro, J. Flouquet, Y. Onuki, and T. Komatsubahara, J. Low Temp. Phys. **78**, 261 (1990).
5. Н. Е. Случанко, А. В. Богач, В. В. Глушков, С. В. Демишев, В. Ю. Иванов, М. И. Игнатов, А. В. Кузнецов, Н. А. Самарин, А. В. Семено, Н. Ю. Шицевалова, ЖЭТФ **131**, 133 (2007).
6. N. Sato, A. Sumiyama, S. Kunii, H. Nagano, and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 1923 (1985).
7. T. Furuno, N. Sato, S. Kunii, T. Kasuya, and W. Sasaki, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 1899 (1985).
8. N. Sato, S. Kunii, I. Oguro, T. Komatsubara, and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 3967 (1984).
9. N. E. Sluchanko, V. V. Glushkov, S. V. Demishev, N. A. Samarin, A. V. Bogach, K. V. Gon'kov, E. I. Khayrullin, V. B. Filipov, and N. Yu. Shitsevalova, Physica B **403**, 1393 (2008).
10. A. V. Bogach, V. V. Glushkov, S. V. Demishev, N. E. Sluchanko, N. Y. Shitsevalova, V. B. Fillipov, and K. Flachbart, Sol. St. Sci. **14**, 1629 (2012).
11. K. Winzer, Sol. St. Commun. **16**, 521 (1975).
12. K. Yosida, Phys. Rev. **107**, 396 (1957).
13. W. L. McMillan, Phys. Rev. B **24**, 2739 (1981).
14. S. V. Demishev, A. V. Semeno, A. V. Bogach, N. A. Samarin, T. V. Ishchenko, V. B. Filipov, N. Yu. Shitsevalova, and N. E. Sluchanko, Phys. Rev. B **80**, 245106 (2009).
15. H. Jang, G. Friemel, J. Ollivier, A. V. Dukhnenko, N. Yu. Shitsevalova, V. B. Filipov, B. Keimer, and D. S. Inosov, Nat. Mat. **13**, 682 (2014).
16. D. Mandrus, B. C. Sales, and R. Jin, Phys. Rev. B **64**, 012302 (2001).
17. M. Korsukova, J. Jap. Appl. Phys. Series **10**, 15 (1994).
18. М. А. Анисимов, В. В. Глушков, А. В. Богач, С. В. Демишев, Н. А. Самарин, С. Ю. Гаврилкин, К. В. Мицен, Н. Ю. Шицевалова, А. В. Левченко, В. Б. Филипов, С. Габани, К. Флахбарт, Н. Е. Случанко, ЖЭТФ **143**, 877 (2013).
19. M. Anisimov, A. Bogach, V. Glushkov, S. Demishev, N. Samarin, S. Gavrilkin, K. Mitsen, N. Shitsevalova, A. Levchenko, V. Filippov, S. Gabani, K. Flachbart, and N. Sluchanko, Acta Phys. Pol. A **126**, 350 (2014).
20. Ю. Каган, Н. В. Прокофьев, ЖЭТФ **90**, 2176 (1986).