

О природе энергетической щели додекаборида иттербия YbB_{12}

© Т.С. Альшутлер, М.С. Бреслер*

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

E-mail: tatiana@dionis.kfti.kcn.ru

Методом ЭПР исследован кондо-изолятор YbB_{12} . Установлено существование электронной щели в энергетическом спектре YbB_{12} шириной $2\Delta \approx 12 \text{ meV}$. Экспериментальные данные интерпретированы в рамках модели экситонного диэлектрика. Определена температурная зависимость энергетической щели: $\Delta(T) = 72 \text{ K}$ при абсолютном нуле температур и исчезает при температуре $\sim 115 \text{ K}$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16080).

Додекаборид иттербия — YbB_{12} — материал с флуктуирующей валентностью, в спектре электронных возбуждений которого наблюдается щель шириной 10–25 meV. Несмотря на широкое использование экспериментальных методов (см., например, [1–5]), природа образования электронной щели в кондо-изоляторах остается до сих пор непонятной. Согласно экспериментальным данным, необычные низкотемпературные свойства кондо-изолятора трактовались в основном в рамках модели $f-d$ гибридизационной щели, частично перенормированной корреляционными эффектами [5]. Однако эта модель не может объяснить некоторые тонкие детали поведения этого материала при низких температурах и поэтому необходимо привлечение более совершенных теорий (экситонно-поляронной модели, развитой в [6] и [7], и модели вигнеровской кристаллизации [8]). В данной работе для исследования додекаборида иттербия был применен метод ЭПР, который оказался весьма полезным при изучении электронной щели в SmB_6 — классическом кондо-изоляторе [9].

1. Эксперимент

Измерения ЭПР были выполнены на порошкообразных образцах додекаборида иттербия, легированного гадолинием Gd^{3+} с концентрацией $c = 0.1, 0.5$ и $1 \text{ at.}\%$: $\text{Yb}_{0.999}\text{Gd}_{0.001}\text{B}_{12}$, $\text{Yb}_{0.995}\text{Gd}_{0.005}\text{B}_{12}$, $\text{Yb}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{B}_{12}$ и додекаборида лютетия, легированного $1 \text{ at.}\%$ Gd^{3+} : $\text{Lu}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{B}_{12}$. Соединение YbB_{12} синтезировалось в индукционной печи в вакууме при 1700 K путем барометрического восстановления оксида Yb_2O_3 . Затем оно расплавлялось в дуговой печи и растворялось в азотной кислоте, чтобы удалить остатки примеси YbB_6 . Однофазный образец в виде черного порошка проверялся с помощью рентгеновского дифракционного анализа. Аналогичным образом приготавливался образец додекаборида лютетия. Размер отдельных зерен в порошке составлял 10–20 μm и был меньше толщины скин-слоя полупроводника YbB_{12} и металла LuB_{12} . Для лучшего

проникновения электромагнитного поля в зерна порошки смешивались с расплавленным парафином.

Измерения были выполнены на частоте $\nu = 9.4 \text{ GHz}$ в температурном диапазоне 1.7–80 K.

Во всех образцах наблюдался интенсивный сигнал ЭПР от иона Gd^{3+} . На рис. 1 приведена температурная зависимость ширины линии $\delta H(T)$ для полупроводника $\text{Yb}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{B}_{12}$ и $\text{Lu}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{B}_{12}$, обладающего металлической проводимостью. В $\text{Lu}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{B}_{12}$ наблюдался сигнал ЭПР от ионов Gd^{3+} с типичной для металлов линейной зависимостью ширины линии от температуры $\delta H = a + bT$. Температурный наклон $b = \delta H/\delta T = 1.25 \text{ Oe/K}$. В $\text{Yb}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{B}_{12}$ зависимость более сложная: ниже 10 K наблюдается небольшое уширение линии, тогда как выше 20 K ширина линии ЭПР увеличивается почти экспоненциально, при 50 K выходит на насыщение, интенсивность сигнала ЭПР падает и выше 80 K ширину линии практически невозможно определить.

На образцах с меньшей концентрацией Gd (рис. 2) сигнал ЭПР наблюдался до 17 ($c = 0.1 \text{ at.}\%$) и до 25 K ($c = 0.5 \text{ at.}\%$). Остаточная ширина линии (δH при

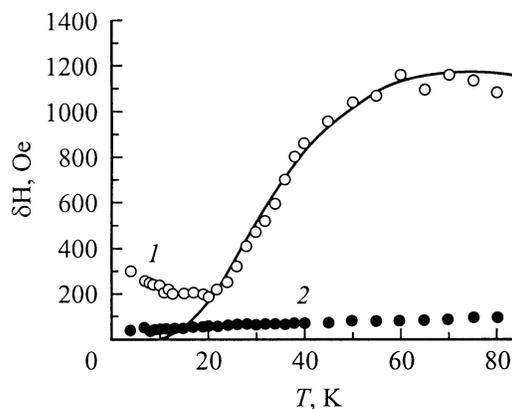


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии ЭПР на ионах Gd^{3+} в додекаборидах иттербия YbB_{12} (1) и лютетия LuB_{12} (2). Расчет — сплошная линия. Концентрация Gd^{3+} составляет $1 \text{ at.}\%$.

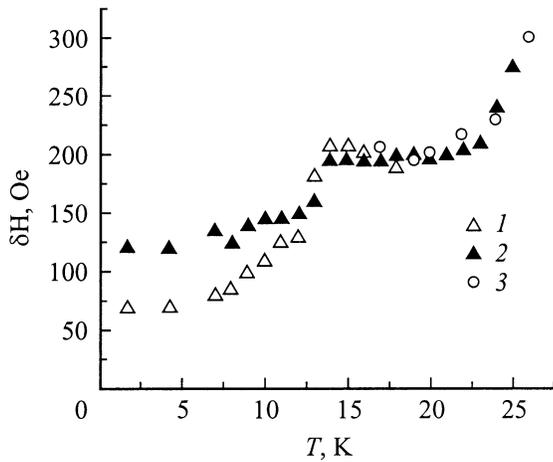


Рис. 2. Температурная зависимость ширины линии ЭПР на ионах Gd^{3+} в додекабориде иттербия YbB_{12} при низких температурах. Концентрация Gd^{3+} 0.1 (1), 0.5 (2) и 1 at.% (3).

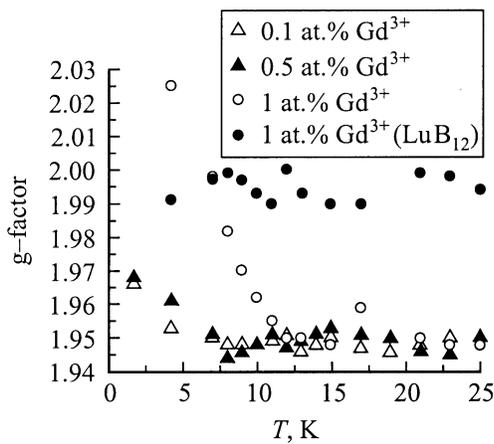


Рис. 3. Температурная зависимость g -фактора ионов Gd^{3+} в додекаборидах иттербия YbB_{12} и лутеция LuB_{12} . Обозначения на рисунке.

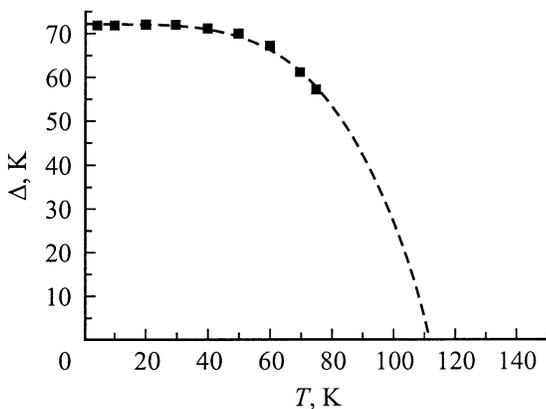


Рис. 4. Температурная зависимость энергетической щели $\Delta(T)$ в додекабориде иттербия YbB_{12} .

$T = 0$) увеличивается с концентрацией Gd, однако с повышением температуры до 13–14 К эта концентрационная зависимость пропадает. Значения δH для всех трех концентраций Gd ложатся на одну кривую. Такое поведение означает, что при $T > 14$ –15 К ширина линии определяется чисто релаксационными процессами. При 13–14 К в образцах наблюдается ярко выраженная особенность ширины линии δH (выступ, или kink).

На рис. 3 представлена температурная зависимость g -фактора ионов Gd^{3+} в LuB_{12} и в YbB_{12} . Гадолиний Gd^{3+} обладает чисто спиновым парамагнетизмом (основное состояние $4f^7, ^8S_{7/2}$), поэтому его g -фактор близок к 2.00. В „корринговском“, металлическом LuB_{12} действительно наблюдается близкий к 2.00 g -фактор: $g_{Lu} = 1.990 \pm 0.005$.

В YbB_{12} поведение g -фактора гадолиния при низких температурах (< 12 К) обнаруживает полную корреляцию с поведением ширины линии, уширение линии сопровождается ростом g -фактора. Такая корреляция объясняется ферромагнитным упорядочением ионов Gd.

При $T > 12$ К g -фактор не зависит от температуры и равен 1.945 ± 0.015 . Видно, что в YbB_{12} наблюдается довольно сильный сдвиг g -фактора ($\delta g_{Yb} = -0.045$) по сравнению с δg в обычных металлах (для $Lu_{0.99}Gd_{0.01}B_{12}$ $\delta g_{Lu} = -0.01$). Хорошо известно, что в кондо-изоляторах плотность состояний на уровне Ферми $N(\epsilon_F)$ из-за sf -гибридизации значительно выше, чем в обычных металлах. Поскольку $\delta g \sim N(\epsilon_F)$, такой сдвиг является указанием на существование флуктуирующей валентности в YbB_{12} .

Действительно, наблюдается тесная корреляция между средней валентностью редкоземельного иона и сдвигом g -фактора в кондо-диэлектриках: средняя валентность Yb в YbB_{12} равна 2.90, а сдвиг g -фактора $\delta g = -0.045$, тогда как средняя валентность Sm в SmB_6 равна 2.65 при сдвиге g -фактора $\delta g = -0.080$ [9]. Кроме этого факта о существовании флуктуирующей валентности в додекабориде иттербия свидетельствует „полупроводниковый“ характер температурной зависимости $\delta H(T)$. Последняя подобна зависимости, наблюдавшейся в SmB_6 — классическом объекте кондо-изолятора [9], и резко отличается от линейной, характерной для металлов зависимости $\delta H(T)$ в додекаборидах других редких земель.

2. Обсуждение результатов

Додекаборид иттербия, YbB_{12} , в отличие от изоструктурного ему додекаборида лутеция LuB_{12} с металлической проводимостью является кубическим кондо-изолятором с узкой щелью (кондо-полупроводником). Температурная зависимость ширины линий ЭПР ионов Gd^{3+} в этих двух соединениях резко отличается (рис. 1). Если в LuB_{12} мы видим линейную зависимость $\delta H(T)$ с относительно малой корринговской релаксацией, характерную для металлов, то экспоненциальное уширение

линии в диапазоне температур 14–80 К в YbV₁₂ обязано наличию щели в спектре электронных возбуждений этого полупроводника. Эта щель может возникнуть, например, из-за гибридизации *s*-электронов проводимости с *f*-электронами валентной зоны Yb. Взаимодействие спина Gd³⁺ со спинами электронов и дырок вызывает уширение линии ЭПР. Поскольку количество *s*-*f*-возбуждений растет экспоненциально с температурой, зависимость $\delta H(T)$ также носит экспоненциальный характер.

Существуют однако различные точки зрения на происхождение щели. Щель связывалась с *sf*-гибридизацией [5], с вигнеровской кристаллизацией [8] и экситонным спариванием *d*-электронов с *f*-дырками [9,10]. Есть существенное расхождение в результатах теории при конечных температурах. Так, гибридизационная щель не меняется с температурой, а экситонная возникает как коллективный эффект и исчезает при температурах порядка самой щели. Расчеты в модели *sf*-гибридизации с постоянной щелью не привели к хорошему описанию наших экспериментальных данных.

Теория основного состояния и необычных свойств YbV₁₂ не разработана с такой степенью детальности как для SmB₆, поэтому будем опираться на теоретические работы, относящиеся к гексабориду самария.

По-видимому, лучше всего необычные свойства SmB₆, включая аномалии фоннного спектра [1] и дисперсию магнитных возбуждений, исследуемую методом неупругого рассеяния нейтронов [12], описываются экситон-поляронной моделью Кикоина и Мищенко [6]. Модель заключается в представлении о том, что основное состояние системы представляет собой суперпозицию состояния f^6 , отвечающего иону Sm²⁺, с состоянием f^5p , отвечающим экситону промежуточной связи, в котором дырка находится в *f*-оболочке иона самария (Sm³⁺), а электрон — на орбите, представляющей собой линейную комбинацию из *p*-состояний окружающих самарий атомов бора (в первой координационной сфере). Экситон находится в синглетном (т.е. немагнитном) состоянии. Корреляция в состоянии экситонов на различных узлах устанавливается, по-видимому, за счет взаимодействия экситонов, не возникающего в приближении среднего поля. Так образуется макроскопически когерентное состояние. Образование экситонов приводит к появлению щели в электронном спектре. Поскольку флуктуации валентности происходят с „фоннными“ частотами 10¹²–10¹³ Hz, неудивительно, что они оказываются „сцепленными“ с колебаниями решетки. При этом происходит смягчение фоннных мод и перенормировка электронных (экситонных) состояний: возникает смешанное экситон-поляронное состояние. С фоннными модами смешиваются как зарядовые возбуждения (полярон), так и спиновые возбуждения (спин-полярон). Источником последних и является наблюдавшийся в SmB₆ эффект Яна–Теллера [13,14] (см. также [15]).

К сожалению, в модели Кикоина–Мищенко не рассчитывалась скорость спиновой релаксации в кондизоляторе. Поэтому мы были вынуждены интерпретиро-

вать свои результаты в рамках расчета, выполненного в [9] Халиуллиным и Хомским, которые построили модель экситонного диэлектрика с экситонами большого радиуса (Мотта–Ванье), состоящими из *d*-электрона и *f*-дырки. Расчеты Халиуллиной–Хомского следовали в общих чертах модели парных корреляций электронов в сверхпроводниках. Естественно, как и в теории сверхпроводимости, возникает зависящая от температуры щель в спектре экситонного диэлектрика; сравнение с экспериментом позволяет определить эту зависимость. Для скорости спиновой релаксации в работе [9] была получена формула

$$T_2^{-1} = 2\pi T f(\Delta) (b_d^2 + b_f^2) \{1 + \alpha[1 - f(\Delta)](\Delta/2T) \ln 2\Delta\tau\},$$

$$f(\Delta) = [1 + \exp(\Delta/T)]^{-1},$$

$$b_i = J_i N_i, \quad \alpha = (b_d + b_f)^2 / (b_d^2 + b_f^2),$$

$\Delta = \Delta(T)$ — экситонная щель, J_d, J_f — обменные интегралы взаимодействия Gd с *d*-электроном и *f*-дыркой, N_d, N_f — плотности состояний соответствующих зон на уровне Ферми в YbV₁₂, τ — время релаксации импульса (потери корреляций).

Мы получили удовлетворительное описание экспериментальных значений T_2^{-1} (см. расчетную кривую на рис. 1) при следующих значениях параметров:

$$b_d = -0.701 \cdot 10^{-2}, \quad b_f = -1.902 \cdot 10^{-2},$$

$$\alpha = 1.65, \quad \tau = 1.00 \text{ K}^{-1}.$$

Хотя b_d, b_f и τ являются независимыми параметрами при подгонке, они должны удовлетворять и остальным экспериментальным результатам. Известно, что πb_d^2 порядка температурного наклона ширины линии Gd в LuV₁₂: $\pi b_d^2 = 1.54 \text{ Oe/K}$, $\delta H/\delta T(\text{exp.}) = 1.25 \text{ Oe/K}$. Сдвиг *g*-фактора в кондо-диэлектриках пропорционален сумме b_d и b_f

$$\delta g = b_d + \gamma b_f, \quad \gamma = [4/3J(J+1)]^{1/2};$$

$$\delta g = -0.09, \quad \delta g_{\text{exp}} = -0.045.$$

Как видно из сравнения, получено неплохое согласие с экспериментом. Возможно, что разница между влиянием на скорость релаксации T_2^{-1} спинов Gd³⁺ экситонов промежуточной связи и экситонов Мотта–Ванье не вносит кардинальных изменений при сравнении эксперимента с теорией. На рис. 4 представлена полученная нами температурная зависимость щели. Видно, что щель $\Delta(T)$ при самых низких температурах равна 72 К, почти не меняется до 40 К, а затем уменьшается и, возможно, исчезает при 115 К. Поскольку щель равна $2\Delta = 140 \text{ K}$, она примерно такого же порядка, как и $T_{\text{cr}} \sim 115 \text{ K}$ в согласии с ожиданиями теории. Наши результаты ($2\Delta = 12 \text{ meV}$) следует сравнить с экспериментальными данными по исследованию фотоэлектронной эмиссии [4] и оптической проводимости [3] в YbV₁₂. В первой из этих работ была обнаружена щель в спектре с энергией

10 meV, которая возникала (при подходе со стороны высоких температур) ниже ~ 75 К. Во второй работе щель шириной 25 meV возникала также при температуре ниже 70 К.

Таким образом, наши результаты вполне удовлетворительно согласуются с данными, полученными другими методами.

Обращает на себя внимание выступ (kink) на температурной зависимости ширины линии ЭПР при низких температурах (рис. 2). Этот выступ наблюдается для двух уровней легирования гадолинием образцов YbV_{12} . Он не виден при 1% Gd, как упоминалось выше, из-за ферромагнитного упорядочения. Интересно отметить, что такой же выступ наблюдался нами и в SmV_6 при тех же температурах и также не зависел от концентрации примеси. По-видимому, возрастание ширины линии при температуре 13–14 К связано с наличием плотности электронных состояний внутри корреляционной щели, что представляет значительный интерес. Наиболее простое объяснение — наличие примесных состояний внутри щели, что, однако, плохо согласуется с отсутствием зависимости наших результатов от концентрации легирующей примеси — гадолиния. Более интересным является предположение о связи этой плотности состояний с особенностями основного состояния системы, например, с образованием связанного полярона, существование которого рассматривается в работе Кёрноу и Кикоина [7]. Во всяком случае, имеющихся экспериментальных данных недостаточно, чтобы делать какие-то окончательные выводы, и вопрос о природе наблюдавшихся дополнительных возбуждений подлежит более подробному исследованию.

Исследование, проведенное нами методом ЭПР, показало, что энергетическая щель в кондо-диэлектриках: YbV_{12} и ранее в SmV_6 [9] не является одночастичной, т. е. вызванной простой s - f -гибридизацией, а имеет коллективную природу. К сожалению, из ЭПР-измерений невозможно сделать выбор между моделями экситонного диэлектрика и вигнеровской кристаллизации. Можно однако утверждать, что щель удовлетворительным образом описывается с помощью модели экситонного диэлектрика, и если принять во внимание отсутствие экспериментальных дынных, характерных для вигнеровской кристаллизации, то модель экситонного диэлектрика кажется нам более предпочтительной.

Список литературы

- [1] T. Yoshino, T. Suzuki, Y. Bando, N. Shimizu, H.V. Lohneysen, F. Iga, G. Nakamoto, T. Takabatake. *J. Magn. Magn. Mater.* **177–181**, 277 (1998).
- [2] F. Iga, N. Shimizu, T. Takabatake. *J. Magn. Magn. Mater.* **177–181**, 337 (1998).
- [3] H. Okamura, S. Kimura, H. Shinozaki, T. Nanba, F. Iga, N. Shimizu, T. Takabatake. *Phys. Rev.* **B58**, R7496 (1998); H. Okamura, N. Shimizu, T. Takabatake, T. Nanba, F. Iga, H. Shinozaki, S. Kimura. *Physica* **B259–261**, 317 (1999).

- [4] T. Suzaki, Y. Takeda, M. Arita, K. Mamiya, A. Fujimori, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Shimizu, F. Iga, T. Takabatake. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 992 (1999).
- [5] G. Aeppli, Z. Fisk. *Comments Condens. Matter Phys.* **16**, 155 (1992).
- [6] К.А. Кикоин, А.С. Мищенко. *ЖЭТФ* **104**, 3810 (1993); К.А. Kikoin, A.S. Mishchenko. *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 307 (1995).
- [7] S. Curnoe, К.А. Kikoin. *Phys. Rev.* **B61**, 15 714 (2000).
- [8] T. Kasuya. *J. Phys. Soc. Japan* **65**, 2548 (1996).
- [9] Т.С. Альтшулер, Г.Г. Халиуллин, Д.И. Хомский. *ЖЭТФ* **90**, 2104 (1986).
- [10] Т.С. Альтшулер, В.Н. Миронов, Г.Г. Халиуллин, Д.И. Хомский. Письма в *ЖЭТФ* **40**, 28 (1984).
- [11] P.A. Alekseev, A.S. Ivanov, B. Dorner. *Europhys. Lett.* **10**, 457 (1989).
- [12] P.A. Alekseev, J.-M. Mignot, J. Rossat-Mignot, V.N. Laazukov, I.P. Sadikov, E.S. Konovalova, Yu.B. Paderno. *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 289 (1995).
- [13] H. Sturm, B. Elschner, K.H. Hoock. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1291 (1985); C. Weber, E. Sigmund, M. Wagner. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1645 (1985).
- [14] Т.С. Альтшулер, М.С. Бреслер. *ЖЭТФ* **115**, 1860 (1999).
- [15] T.P. Nyhus, S.L. Cooper, Z. Fisk, J. Sarrao. *Phys. Rev.* **B55**, 12 488 (1997).