

Влияние дефектов на валентность ионов иттербия в YbB_{12}

© Т.С. Альшулер, М.С. Бреслер*, Ю.В. Горюнов, Ф. Ига**, Т. Такабатаке**

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

** ADSM and MaRCH, Hiroshima University, 2-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima,
739-8526 Japan

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

В соединении с переменной валентностью YbB_{12} обнаружен сигнал ЭПР от ионов иттербия с целочисленной валентностью +3. Измерения проводились на монокристалле YbB_{12} в диапазоне температур 1.6–4.2 К. Спектр ЭПР описывается существованием обменно-связанных пар ионов иттербия.

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

Додекаборид иттербия YbB_{12} относится к классу кондо-изоляторов [1–8], классическим представителем которого является гексаборид самария SmB_6 . Валентность самария флуктуирует между состояниями Sm^{2+} ($4f^6$) and Sm^{3+} ($4f^5$) с частотой 10^{13} – 10^{14} Hz. Средняя валентность ионов самария +2.6, т.е. 40% времени один из электронов локализован на f -уровне, а 60% — находится в зоне проводимости. Обнаружено, что вакансии и дефекты изменяют стехиометрию системы и увеличивают среднюю валентность самария [9,10]. Отклонению от стехиометрии подвергается лишь металлическая подрешетка SmB_6 , подрешетка бора отличается большой устойчивостью. В работе [9] показано, что в $\text{Sm}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_6$ при 30% концентрации вакансий V ($x \sim 0.3$) происходит полный переход системы в состояние с целочисленной валентностью Sm^{3+} . Увеличение средней валентности самария происходит не за счет изменения частоты флуктуаций, а за счет ее стабилизации. Даже в высококачественных монокристаллах с низкой плотностью дефектов и вакансий наблюдается сигнал ЭПР от ионов самария со стабилизированной валентностью Sm^{3+} ($c = 0.05$ – 0.1 at.%).

В последнее время началось интенсивное исследование другого соединения с переменной валентностью — додекаборида иттербия YbB_{12} . Исследованы электрические свойства [1,2], магнитная восприимчивость [1,2], теплоемкость [3], оптическая проводимость в дальней инфракрасной области спектра [4], проведены также исследования методами неупругого рассеяния нейтронов [5,6], фотоэмиссионной [7] и ЯМР [8] спектроскопии. Однако, насколько известно авторам данной статьи, вопросы стехиометрии и стабилизации валентности ионов иттербия в чистых образцах YbB_{12} при низких температурах не изучались. Между тем факт стабилизации валентности ионов в металлической подрешетке во флуктуирующей системе интересен не только сам по себе, но и тем, что дает возможность исследования этого соединения методом ЭПР без допирования парамагнитными ионами в качестве маркеров. ЭПР оказался

полезным для изучения основного состояния SmB_6 , был найден эффект Яна–Теллера [11,12] и температурная зависимость электронной щели [13].

Данная работа посвящена исследованию методом ЭПР монокристалла YbB_{12} .

Исследования проводились на монокристалле YbB_{12} , выращенном методом плавающей зоны с использованием четырех ксеноновых ламп, позволяющих стабилизировать высокую температуру в печи во времени и пространстве на уровне $2200 \pm 50^\circ\text{C}$. Однородность монокристаллической фазы подтверждалась лауэграммами и порошковым дифракционным анализом. Суммарная примесь редких земель не превышала 0.05% [14]. Исследования ЭПР проводились на спектрометре фирмы Брукер, на частоте 10^{10} Hz в диапазоне температур 1.6–4.2 К.

Додекабориды редких земель RB_{12} имеют кубическую гранцентрированную решетку типа NaCl, причем металл занимает положение натрия, а в положении хлора находится кубический октаэдрон из 12 атомов бора. Мультиплет Yb^{3+} ($4f^{13}, {}^8F_{7/2}$) расщепляется кристаллическим путем кубической симметрии на дублет Γ_6 , квартет Γ_8 и дублет Γ_7 . Тогда основным состоянием в RB_{12} может быть крамерсов дублет Γ_6 или Γ_7 , и сигнал ЭПР может наблюдаться на любом из них. Однако YbB_{12} является соединением с флуктуирующей валентностью, причем частота флуктуации валентности (10^{13} – 10^{14} Hz) выше частоты ЭПР-спектрометра (X -диапазон– 10^{10} Hz), и поэтому сигнал ЭПР на флуктуирующих ионах иттербия наблюдать невозможно. Тем не менее в диапазоне температур 1.6–4.2 К наблюдался сигнал ЭПР. При 4.2 К спектр состоял из двух линий, между которыми наблюдался еще один, менее интенсивный пик (рис. 1). Расстояние между пиками не превышает 100 Ое, ширина линий ЭПР такого же порядка $\delta H \cong 80$ Ое, g -фактор центральной линии 2.57, что близко к $g = 2.59$ для дублета Γ_6 иона Yb^{3+} [15]. С понижением температуры до 1.6 К интенсивность двух крайних линий возросла более чем на порядок (рис. 2), замаскировав центральный пик.

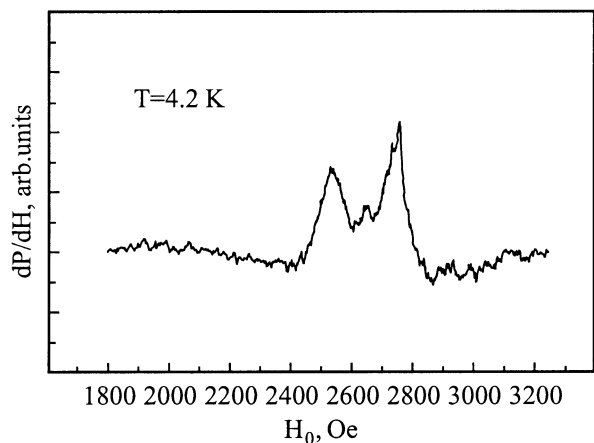


Рис. 1. Спектр ЭПР монокристалла YbV_{12} для $\phi = 0^\circ$ между направлением магнитного поля и осью четвертого порядка, $T = 4.2 \text{ K}$.

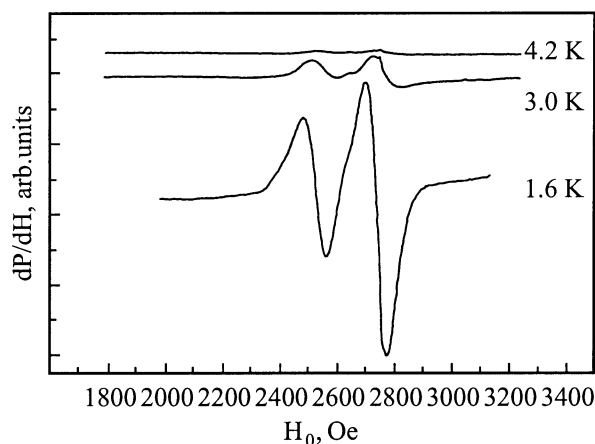


Рис. 2. Спектр ЭПР монокристалла YbV_{12} для $\phi = 0^\circ$ между направлением магнитного поля и осью четвертого порядка, $T = 1.6\text{--}4.2 \text{ K}$.

Среднее значение g -фактора этих двух линий равно 2.55, что также близко к $g = 2.59$ для дублета Γ_6 . Сравнение с сигналами ЭПР ионов Gd, Er известных концентраций в порошках YbV_{12} и ДФПГ показало, что концентрация редкой земли составляет не менее 0.3%. Этот факт и значение g -фактора являются доказательством того, что мы видим спектр ЭПР именно от ионов иттербия Yb^{3+} . По-видимому, здесь как и в гексабориде самария, дефекты и вакансии стабилизируют валентность части ионов иттербия.

На рис. 3 представлены зависимости положения линий ЭПР от угла между направлением магнитного поля и кубической осью при повороте магнитного поля в плоскости (110). Позиция центрального пика дублета Γ_6 , как и следовало ожидать, не зависит от угла. Угловая зависимость двух наиболее интенсивных и симметрично расположенных от центрального пика линий хорошо описывается функцией

$H = 2635 \pm 14(5 \cos 3\phi + 3 \cos \phi)$. Величина 2635 Oe соответствует g -фактору $g = (7148 \cdot \nu)/2635 = 2.55$. Эта величина g -фактора и практически изотропное поведение среднего g -фактора (анизотропия не превышает 5%) позволяет отождествить, как уже указывалось выше, основное состояние иона Yb^{3+} с состоянием Γ_6 . Модуляция g -фактора описывается полиномом Лежандра третьего порядка $Y_{30}(\cos \phi)$. Вместе с тем вместо одной резонансной линии, соответствующей состоянию Γ_6 , наблюдаются две резонансные линии с частотами резонанса, отличающимися от средней на одинаковую величину при разных знаках сдвига. Такое поведение непосредственно указывает на наличие двух одинаковых, но взаимодействующих осцилляторов. Эта ситуация хорошо известна в теории ЭПР: она отвечает паре одинаковых ионов, обменно взаимодействующих друг с другом [16]. Спин-гамильтониан пары взаимодействующих спинов $S = 1/2$ имеет вид

$$\begin{array}{l} |++\rangle \\ |+-\rangle \\ |-+\rangle \\ |--\rangle \end{array} \begin{vmatrix} +G_z + (1/4)\tilde{J}_z & 0 & 0 & (1/4)(\tilde{J}_x - \tilde{J}_y) \\ 0 & -(1/4)J_z & (1/4)(\tilde{J}_x + \tilde{J}_y) & 0 \\ 0 & (1/4)(\tilde{J}_x + \tilde{J}_y) & -(1/4)\tilde{J}_z & 0 \\ (1/4)(\tilde{J}_x - \tilde{J}_y) & 0 & 0 & -G_z + (1/4)\tilde{J}_z \end{vmatrix},$$

где $G_z = g\beta H_z$ — зеемановское расщепление состояния Γ_6 , \tilde{J}_x , \tilde{J}_y , \tilde{J}_z — компоненты тензора обменного интеграла для состояний пары взаимодействующих спинов. Обменное взаимодействие спинов пары приводит к расщеплению уровней и появлению двух линий ЭПР на частотах, одинаково смещенных от средней частоты, характерной для состояния Γ_6 : $h\nu = g\beta H_z \pm \frac{3}{4}\tilde{J}'_z$, где $\tilde{J}'_z = \tilde{J}_z - \frac{1}{3}(\tilde{J}_x + \tilde{J}_y + \tilde{J}_z)$.

Расщепление одной резонансной линии на две при взаимодействии спинов пары наблюдается только в том случае, когда обменное взаимодействие анизотропно: в противном случае происходит расщепление термов пары на триплет и синглет, но смещения частоты при

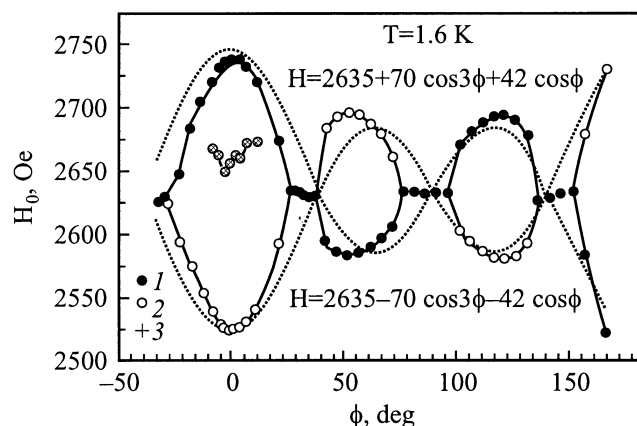


Рис. 3. Экспериментальная (1, 2) и теоретическая (штриховые линии) зависимости положения ЭПР ионов иттербия от угла ϕ между направлением магнитного поля и осью четвертого порядка при вращении магнитного поля в плоскости (110), $T = 1.6 \text{ K}$; 3 — положение центрального пика, наблюдаемого при $T = 4.2 \text{ K}$.

резонансных переходах внутри триплета не происходит. Следует заметить, что в условиях нашего эксперимента можно ожидать анизотропного обмена, но смещение частоты в этом случае будет описываться функцией $\cos^2 \phi$, а не полиномом Лежандра третьего порядка. Поэтому для объяснения наших результатов модель, описываемая в книге Абрагама и Блини [16], является недостаточной и ее следует дополнить взаимодействием, имеющим требуемую экспериментом симметрию.

Если включить в гамильтониан нашей задачи

$$H = g\beta H_z T_z + (1/2)(\mathfrak{J}'_x T_x^2 + \mathfrak{J}'_y T_y^2 + \mathfrak{J}'_z T_z^2) + (1/2)\mathfrak{J}\{T(T+1) - 3/2\}$$

член

$$a(3T_{1z}T_{2z} - \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2)(\mathbf{T}_2\mathbf{H}),$$

где в обозначениях Абрагама и Блини $T_z = S_{1z} + S_{2z}$, z — проекция суммарного спина пары, то он преобразуется при повороте магнитного поля как $(3 \cos^3 \phi - \cos \phi)$. Эта величина несколько отличается от полинома Лежандра третьего порядка, но может быть дополнена обменной поправкой $b(\mathbf{T}_1\mathbf{T}_2)(\mathbf{T}_2\mathbf{H})$, которая преобразуется как $\cos^3 \phi$.

Предполагается, что обмен между близко расположенными спинами, образующими пару, изотропен.

Сильная температурная зависимость интенсивности резонанса может быть объяснена малым обменным расщеплением основного триплета и возбужденного синглетта, что приводит почти к одинаковому заполнению всех уровней пары уже при 4.2 К.

Насколько нам известно, обменные пары на ионах Yb^{3+} наблюдались только в [17,18] в соединении CsCdBr_3 . Внешне спектр ЭПР от четного изотопа ^{170}Yb похож на наблюдаемый нами на рис. 1. Однако есть существенная разница: в отличие от CsCdBr_3 , где пары описываются анизотропным поведением D_{6h}^4 кристалла, в нашем случае они находятся в кубическом O_h кристалле.

Обращает на себя внимание отсутствие сверхтонкой структуры от нечетных изотопов иттербия. Причина, вероятно, в следующем. В YbB_{12} обе линии находятся на расстоянии порядка самой ширины линии, а ширина линий δH почти на порядок больше, чем в CsCdBr_3 , и определяется, по-видимому, неоднородным уширением, благодаря которому происходит взаимное „погашение“ линий СТС. Возможно также, что в кондо-изоляторах постоянные СТС меньше, чем в обычных изоляторах. Во всяком случае, этот вопрос требует дальнейших исследований.

Основные результаты работы могут быть сформулированы следующим образом.

1) В монокристалле кондо-изолятора YbB_{12} обнаружен сигнал от ионов иттербия с целочисленной валентностью Yb^{3+} с концентрацией не менее 0.3 at.%. При $T = 4.2$ и 1.6 К измерены зависимости спектра ЭПР от угла между направлением магнитного поля и осью четвертого порядка в плоскости (110).

2) Наблюдаемый спектр описывается с учетом образования обменно-связанных пар ионов иттербия. Причиной стабилизации валентности ионов иттербия, по-видимому, является наличие дефектов и вакансий в образцах.

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] F. Iga, S. Hiura, J. Klijn, N. Shimizu, T. Takabatake, M. Ito, Y. Matsumoto, F. Masaki, T. Suzuki, T. Fujita. Physica **B259–261**, 312 (1999).
- [4] 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).
- [5] A. Bouvet, T. Kasuya, M. Bonnet, L.P. Regnault, J. Rossat-Mignot, F. Iga, B. Fåk, A. Severig. J. Phys.: Condens. Matter **10**, 5667 (1998); T. Takabatake, A. Bouvet, A. Hiess, T. Kasuya, L.P. Regnault, F. Iga. J. Phys. Chem. Sol. **60**, 1193 (1999).
- [6] E.V. Nefeodova, P.A. Alekseev, J.-M. Mignot, V.N. Lazukov, I.P. Sadikov, Yu.B. Paderno, N.Y. Shitsevalova, R.S. Eccelston. Phys. Rev. **B60** 13 507 (1999); E.V. Nefeodova, P.A. Alekseev, J.-M. Mignot, V.N. Laazukov, I.P. Sadikov, Yu.B. Paderno, N.Y. Shitsevalova, R.S. Eccelston. Physica **B276–278**, 770 (2000).
- [7] T. Suzuki, 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).
- [8] K. Ikushima, Y. Kato, M. Takigawa, F. Iga, S. Hiura, T. Takabatake. Physica **B281–282**, 274 (2000).
- [9] K. Niihara. Bull. Chem. Soc. Japan. **44**, 963 (1971).
- [10] K. Kojima, M. Kasaya, Y. Kay. J. Phys. Soc. Japan **44**, 4, 1124 (1978).
- [11] H. Sturm, B. Elschner, K.H. Hoeck. Phys. Rev. Lett. **54**, 1291 (1985); C. Weber, E. Sigmund, M. Wagner. Phys. Rev. Lett. **55**, 1645 (1985).
- [12] Т.С. Альтшулер, М.С. Бреслер. ЖЭТФ **115**, 1860 (1999).
- [13] Т.С. Альтшулер, Г.Г. Халиуллин, Д.И. Хомский. ЖЭТФ **90**, 2104 (1986).
- [14] F. Iga, N. Shimizu, T. Takabatake. J. Magn. Magn. Mater. **177&181**, 337 (1998).
- [15] Р.Ю. Абдулсабиров, А.А. Антипин, С.Л. Кораблева, Л.Д. Ливанова. ФГТ **12**, 2497 (1970).
- [16] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс ионов переходных металлов. Мир, М. (1973). § 9.5.
- [17] B.Z. Malkin, A.M. Leushin, A.I. Iskhakova, J. Heber, M. Altwein, K. Moller, I.I. Fazlizhanov, V.A. Ulanov. Phys. Rev. **B62**, 7063 (2000).
- [18] V. Mehta, D. Gourier. J. Phys. Condens. Matter. **13**, 4567 (2001).