

## Исследование методом ЭПР соединения с флуктуирующей валентностью $\text{YbV}_{12}$

А. Е. Альтшулер\*, Т. С. Альтшулер, Б. С. Рамеев, Е. П. Хаймович

*Физико-технический институт РАН, Россия, 420029, г. Казань, Сибирский тракт, 10/7*

*\* Институт биологии РАН, Россия, 420503, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31*

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

Статья поступила в редакцию 28 ноября 1997 г., после переработки 4 марта 1998 г.

С помощью ЭПР исследовано соединение с флуктуирующей валентностью  $\text{YbV}_{12}$ . Высказано предположение о том, что частота флуктуации валентности ионов иттербия  $\nu > 10^{10}$  Гц. В спектре электронных возбуждений установлено существование щели порядка 6–7 мэВ.

За допомогою ЕПР досліджено сполуку  $\text{YbV}_{12}$  з валентністю, яка флукутує. Виказано допущення про те, що частота флукутації валентності іонів ітербію  $\nu > 10^{10}$  Гц. В спектрі електронних збуджень встановлено існування щілини порядку 6–7 меВ.

PACS: 33.35.+r, 75.20.Hr

Известен целый класс соединений, в которых сильная межэлектронная корреляция приводит к таким аномальным явлениям, как флуктуирующая валентность и образование тяжелых фермионов. К сожалению, в отличие от тяжелых фермионов, в классе соединений с флуктуирующей валентностью интенсивно исследовался лишь  $\text{SmV}_6$ . Однако для выяснения общих закономерностей необходимо изучение возможно большего числа соединений этого класса. Настоящая работа посвящена исследованию методом ЭПР додекаборида иттербия  $\text{YbV}_{12}$ , который, согласно [1,2], также является соединением с флуктуирующей валентностью.

Соединение  $\text{YbV}_{12}$  приготавливалось в индукционной печи в вакууме при 1700 К барометрическим восстановлением из окиси  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , затем переплавлялось в дуговой печи и, чтобы избавиться от примеси  $\text{YbV}_6$ , растворялось в азотной кислоте. С помощью рентгенограмм установлена однофазность образца, представляющего собой порошок черного цвета. Измерения проводились на двух образцах: чистом  $\text{YbV}_{12}$  и  $\text{YbV}_{12}$ , легированном 1 ат.%  $\text{Gd}^{3+}$ . Гадолиний обладает чисто спиновым парамагнетизмом (основное состояние  $^8S_{7/2}$ ) и используется в качестве метки. Измерения были

выполнены на частоте  $\nu = 9,4$  ГГц в температурном диапазоне 4,2–60 К.

Редкоземельные додекабориды  $\text{RB}_{12}$  имеют кристаллическую решетку NaCl с металлическим атомом на месте Na и кубооктаэдром из 12 боров на месте Cl [3]. Обычно редкоземельные ионы в  $\text{RB}_{12}$  трехвалентны, а проводимость додекаборидов металлическая. Мультиплет  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}$ ,  $^8F_{7/2}$ ) расщепляется кристаллическим полем кубической симметрии на дублет  $\Gamma_6$ , квартет  $\Gamma_8$  и дублет  $\Gamma_7$ . В основном состоянии могут оказаться крамерсовы дублеты  $\Gamma_6$  или  $\Gamma_7$ , и на них можно наблюдать сигнал ЭПР. Однако сигнал ЭПР на чистом  $\text{YbV}_{12}$  нами не наблюдался. Причина, вероятно, заключается в следующем. Как показали исследования электропроводности, восприимчивости и фотоэмиссии [1,2], валентность иттербия в  $\text{YbV}_{12}$  нецелочисленная и равна 2,9, а проводимость полупроводниковая. Такое отклонение от поведения обычных додекаборидов связано с существованием в  $\text{YbV}_{12}$  флуктуирующей валентности ионов Yb, т.е. валентность флуктуирует между состояниями  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$ , причем 90% времени иттербий находится в трехвалентном состоянии и 10% — в двухвалентном. Линию ЭПР от  $\text{Yb}^{3+}$  можно наблюдать только в том случае, когда частота флуктуации валентности  $\nu_{\text{Yb}}$  между  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$  ниже частоты ЭПР спектрометра. Поскольку

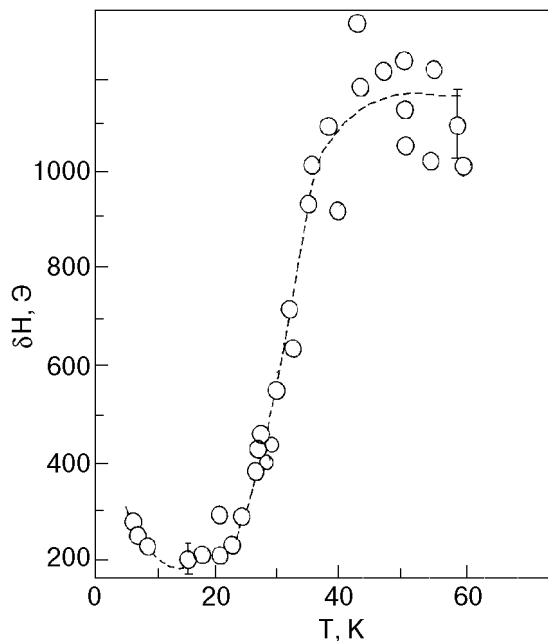


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии ЭПР для  $\text{YbB}_{12}$ .

спектр ЭПР не наблюдался, по-видимому,  $\nu_{\text{Yb}} > 10^{10}$  Гц. Возможно, что в  $\text{YbB}_{12}$ , как и в  $\text{SmB}_6$  [4], частота флуктуации порядка  $10^{12}-10^{14}$  Гц.

Во всем интервале температур наблюдался интенсивный сигнал ЭПР от  $\text{Gd}^{3+}$  с  $g$ -фактором равным  $1.95 \pm 0.02$ . Температурная зависимость ширины линии  $\Delta H$  показана на рис. 1. При температурах ниже 10 К наблюдается уширение линии ЭПР, что связано с эффектами магнитного упорядочения. Выше 20 К ширина линии быстро увеличивается от 200 Э до 1200 Э при 50 К, а затем выходит на насыщение.

Температурная зависимость  $\Delta H$  в этой области температур неплохо описывается экспоненциальным законом

$$\Delta H = A \exp(-\Delta/T),$$

где  $A = 7220$ ;  $\Delta = 75$  К.

Такое поведение  $\Delta H(T)$  можно объяснить двумя причинами:

1. Из работ [5,6] известно, что по экспоненциальному закону изменяется ширина линии  $\Delta H$  при обменном взаимодействии спина примеси с возбужденными состояниями магнитной решетки. В нашем случае это обмен спина гадолиния с  $f$ -электронами возбужденного состояния ионов  $\text{Yb}^{3+}$ .

2. Уширение  $\Delta H(T)$  может быть связано с существованием в спектре электронных возбуждений узкой щели, возникающей,

например, из-за гибридизации  $s$ -электронов проводимости с  $f$ -электронами валентной зоны  $\text{Yb}$ . Взаимодействие спина  $\text{Gd}^{3+}$  со спинами электронов и дырок вызывает уширение линии ЭПР. Поскольку количество  $s$ - $f$ -возбуждений и соответственно плотность состояний на краях щели растет экспоненциально, зависимость  $\Delta H(T)$  также носит экспоненциальный характер.

В работе [7] Суговары и др. проведены расчеты зависимости спин-спиновой релаксации  $T_2^{-1}$  ( $T_2^{-1} \sim \Delta H$ ) примеси (с основным  $S$  состоянием) от  $t = T/[E(\Gamma_8) - E(\Gamma_6)]$  для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в поле кубической симметрии, где  $T$  — температура;  $E(\Gamma_8)$  — энергия возбужденного квартета  $\Gamma_8$ ;  $E(\Gamma_6)$  — энергия основного состояния — дублета  $\Gamma_6$  ионов  $\text{Yb}$ .

Из расчетов следует, что скорость  $T_2^{-1}$  увеличивается при рассеянии спинов на  $f$ -электронах возбужденного состояния  $\Gamma_8$  ионов иттербия всего на 25 %. Поскольку в нашем случае уширение  $\Delta H$  при изменении температуры от 10 до 50 К составляет 500 %, т.е. значительно превышает 25 %, то, вероятнее всего, ширина линии в  $\text{YbB}_{12}$  связана, как и в  $\text{SmB}_6$  [8], с наличием щели в спектре электронных возбуждений.

Косвенным доводом в пользу этого предположения является и наблюдаемая при низких температурах относительно узкая линия ЭПР  $\text{Gd}^{3+}$ . Поскольку при  $T = 0$  К в системе нет свободных дырок и электронов, нет и рассеяния на них электронов  $\text{Gd}$ . В этом случае, если ширина линии ЭПР определяется взаимодействием спинов гадолиния со спинами электронов и дырок иттербия, то она будет стремиться к нулю. Действительно, если экстраполировать кривую  $\Delta H(T)$  к нулевой температуре, исключая эффекты упорядочения, которые наблюдаются при  $T \leq 15$  К, то  $\Delta H(0)$  близка к нулю. Если  $\Delta H(T)$  определяется рассеянием спинов гадолиния на возбужденных уровнях  $\text{Yb}$ , то при  $T = 0$  К будет наблюдаться незначительное сужение линии (на 25%, согласно [7]), так как даже при нулевой температуре возможны спонтанные возбуждения  $f$ -электронов  $\text{Yb}$ .

Проведенная нами оценка величины щели  $\Delta = 75$  К = 6,5 мэВ такого же порядка, как и в  $\text{SmB}_6$  ( $\Delta = 4,5-7$  мэВ) [4,8].

В дальнейшем мы предполагаем рассмотреть вопрос о природе щели: обусловлена ли она  $s$ - $f$ -гибридизацией или, как в  $\text{SmB}_6$  [8], связана с экситонным спариванием  $s$ -электронов с  $f$ -дырками.

A. E. Altshuler, T. S. Altshuler, B. S. Rameev,  
and E. P. Khaimovich

1. M. Kasaya, F. Iga, K. Negishi, S. Nakai, and T. Kasuya, *J. Magn. Magn. Mater.* **31–34**, 437 (1983).
2. F. Iga, Y. Takakuwa, T. Takahashi, M. Kasaya, T. Kasuya, and T. Sagawa, *Solid State Commun.* **50**, 903 (1984).
3. F. Bertaut and P. Blum, *CR Acad. Sci.* **34**, 666 (1949).
4. T. Kasuya, T. Tanaka, K. Takegahara, T. Fujita, and E. Bannai, *J. Phys. (Paris)* **40**, C5-308 (1979).
5. K. Sugawara and C. Y. Huang, *J. Phys. Soc. Jpn.* **40**, 295 (1976).
6. T. Moriya, *Progr. Theor. Phys.* **28**, 371 (1962).
7. K. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **42**, 1154 (1977).
8. Т. С. Альтшулер, Г. Г. Халиуллин, Д. И. Хомский, *ЖЭТФ* **90**, 2104 (1986).

The fluctuating valency compound  $\text{YbB}_{12}$  was investigated by the EPR method. It is suggested that the valency fluctuation frequency of the Yb ions  $\nu$ , is higher than  $10^{10}$  Hz. It is found that the electronic excitation spectrum has a gap of about 6–7 meV.