

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ ПОДРЕШЕТКЕ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МАГНИТНУЮ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ КОНДО-ИЗОЛЯТОРА YbB_{12}

П. А. Алексеев ^{a,b*}, А. В. Кузнецов ^b, П. С. Савченков ^{a,b},

А. П. Менушенков ^b, Н. Ю. Шицевалова ^c

^a Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^b Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, Москва, Россия

^c Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича
Национальной академии наук Украины
03680, Киев Украина

Поступила в редакцию 8 января 2017 г.

Проведен совместный анализ результатов измерения статической и динамической магнитных восприимчивостей для нескольких серий образцов на основе кондо-изолятора YbB_{12} с замещением по редкоземельной подрешетке. Замещение проводилось немагнитными изоэлектронными ионами Lu, магнитными изоэлектронными ионами Tm, неизоэлектронными немагнитными ионами Y, Sc, Zr. Статическая восприимчивость измерялась на СКВИД-магнетометре в слабых магнитных полях, динамическая восприимчивость определена по данным неупругого рассеяния нейтронов. Выполнено моделирование магнитных свойств с использованием спектральной функции, извлекаемой из нейтронного эксперимента. Установлено взаимно-однозначное соответствие между влиянием примеси на нейтронный спектр и температурной зависимостью статической восприимчивости. Полученные результаты позволяют судить о взаимосвязи магнитных свойств и электронного строения данного класса соединений.

DOI: 10.7868/S004445101706013X

1. ВВЕДЕНИЕ

По своим физическим свойствам YbB_{12} является типичным кондо-изолятором, т.е. соединением с сильными электронными корреляциями. В силу определенного баланса между гибридизацией f -электронов и электронов зоны проводимости, а также между эффектами кристаллического поля и обменного взаимодействия основное состояние представляет собой узкощелевой полупроводник. При этом имеются щель в спектре магнитных возбуждений с синглетным основным состоянием и слабая степень валентной нестабильности для редкоземельного (РЗ) иона.

Существует ряд хорошо установленных экспериментальных фактов [1–4] о структуре и харак-

тере температурной эволюции спектра магнитных возбуждений (определяемого мнимой частью динамической магнитной восприимчивости $\chi''(\mathbf{Q}, E, T)$, \mathbf{Q} и E — передача импульса и энергии) и о формировании щели в плотности состояний вблизи уровня Ферми по мере понижения температуры.

Экспериментально величина $\chi''(\mathbf{Q}, E, T)$ может быть определена [5] из измеряемой методом неупругого рассеяния нейтронов функции рассеяния $S(\mathbf{Q}, E, T)$, которая в общем виде определяется выражением

$$S(\mathbf{Q}, E, T) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{g_N r_e}{\mu_B} \right)^2 \frac{\chi''(\mathbf{Q}, E, T)}{1 - \exp(-E/k_B T)}, \quad (1)$$

где

$$\chi'(\mathbf{Q}, E, T) = \pi \chi'(\mathbf{Q}, 0, T) P(\mathbf{Q}, E, T) E, \quad (2)$$

E — передача энергии в нейтронном эксперименте, $\chi'(\mathbf{Q}, 0, T)$ — действительная часть статической магнитной восприимчивости, а $P(\mathbf{Q}, E, T)$ — спектраль-

* E-mail: pavel_alekseev-r@mail.ru

ная функция (т. е. совокупность лоренцианов, гауссианов или δ -функций), интеграл от которой нормируется на единицу. Таким образом, статическая и динамическая восприимчивости оказываются связанными интегральным соотношением

$$\chi'(0, 0, T) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(0, E, T)}{E} dE, \quad (3)$$

а экспериментально измеряемая в нейтронной спектроскопии функция рассеяния $S(0, E, T)$ входит в это соотношение в виде

$$\chi'(0, 0, T) = 0.22 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{S(0, E, T)}{E} \times \left[1 - \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \right] dE, \quad (4)$$

где статическая магнитная восприимчивость $\chi'(0, 0, T) \equiv \chi_{local}(T)$ выражается в ед. СГСМ/моль, а $S(Q, E, T)$ — в мэВ · ср · форм. ед. В принципе, при отсутствии каких-либо дополнительных взаимодействий или кооперативных эффектов имеем $\chi_{local}(T) = \chi_{bulk}(T)$, где $\chi_{bulk}(T)$ — величина, измеряемая в магнитометрическом эксперименте. Взаимное соответствие динамической и статической магнитных восприимчивостей для YbB_{12} обсуждалось в целом ряде публикаций (см. ниже), начиная с работы [4].

Наряду с этим для YbB_{12} существует несколько теоретических моделей [6–9], определяющих физическую природу особенностей спектра $\chi''(\mathbf{Q}, E)$ и основывающихся на различных подходах к соотношению между кооперативными и одноузельными эффектами. В частности, в работе [7] происхождение спиновой щели и связанных с ней особенностей (пииков) в спектре считается одноузельным, в то время как в других подходах [6, 8, 9], различающихся конкретными существенными деталями, важная роль отводится взаимодействию между РЗ-ионами.

С экспериментальной точки зрения соотношение между локальными и кооперативными эффектами проще всего установить, изучая влияние дефектов в соответствующей периодической структуре на физические характеристики. Для исследования происхождения тех или иных особенностей спектра возбуждений также возможно использование допирования электронной подсистемы (оценка роли электронов проводимости) и модификации гибридационных эффектов путем воздействия на зонную структуру. В случае YbB_{12} эти подходы могут быть

Таблица. Параметры a кубической решетки ряда додекаборидов по данным рентгеновской дифракции

RB_{12}	$a, \text{Å}$
YbB_{12}	7.469 [2, 4]
$Yb_{0.8}Zr_{0.2}B_{12}$	7.456
$Yb_{0.9}Sc_{0.1}B_{12}$	7.472*
LuB_{12}	7.465 [11]
TmB_{12}	7.476 [11]
ZrB_{12}	7.408 [11]
YB_{12}	7.500 [11]

*Соединение $R_{1-x}Sc_xB_{12}$ стабилизируется при концентрации скандия $x \leq 0.1$ для $R = Lu, Tm, Y$ с параметрами решетки, близкими к параметрам RB_{12} -матриц [12].

реализованы за счет того или иного вида замещения в РЗ-подрешетке, т. е. замены иттербия другими элементами при сохранении кристаллической структуры системы.

Реализация такого подхода для YbB_{12} имеет одну важную особенность. Додекабориды как класс соединений формируют трехмерную каркасно-кластерную структуру [10], которую можно представить как совокупность кубооктаэдров B_{24} , образующих трехмерную решетку с довольно большим периодом (около 7.5 Å), а пустоты внутри каждого из кластеров заполняются металлическими ионами. Электронное строение этих ионов во многом определяет электрические свойства всей системы, в то время как механические и термодинамические (твердость, тугоплавкость и т. п.) свойства обусловлены борным каркасом. Поэтому при замещении Yb на другие ионы, даже и не РЗ-серии, не происходит сколь-нибудь существенного изменения параметра кубической кристаллической решетки, обычно значимого для физических свойств интерметаллидов.

Для количественного представления о масштабе влияния типа металлического иона на межионные расстояния в изоструктурных додекаборидах в таблице приведены значения параметра кубической решетки для додекаборидов, в том числе и исследованных в данной работе.

Таким образом, используя YbB_{12} как основу и замещая Yb , можно вводить в РЗ-подрешетку те или иные «дефекты», не только изменяя при этом

степень когерентности, но и влияя различным образом на электронные и магнитные свойства. Важно, что при этом сохраняются практически неизменными (в пределах 0.1%) средние межатомные расстояния, поэтому из числа действующих факторов исключаются все, зависящие от расстояний.

Типичный базовый случай РЗ-иона в додекабориде — это ион с частично заполненной $4f$ -оболочкой, несущей соответствующий магнитный момент, и пустой $5d$ -оболочкой. При замещении магнитного РЗ-иона можно создать условия для 1) нарушения когерентности за счет введения как немагнитного (Lu), так и магнитных (другие магнитные РЗ-ионы) изоэлектронных дефектов; 2) формирования неизоэлектронных дефектов путем введения d -металлов, различающихся отсутствием f -оболочки, неидентичностью d -зоны и/или величиной валентности (такие элементы, как Y: $4d^1 5s^2$, Sc: $3d^1 4s^2$, Zr: $4d^2 5s^2$). Такое замещение приводит к изменениям магнитных и спектральных свойств кондо-изолятора YbB_{12} , характер которых зависит от типа и концентрации замещающего иона. Поэтому для ряда примесей М в соединениях $\text{Yb}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_{12}$ мы исследовали влияние обоих этих факторов.

Еще одно обстоятельство, которое необходимо отметить, это специфичное для большинства кондо-изоляторов небольшое отклонение эффективной валентности РЗ-иона (в данном случае Yb^{3+} [13]) от целочисленной. Поэтому, строго говоря, любая примесь замещения, даже такая «близкая», как Lu, не просто нарушает «магнитную» подрешетку, а создает дефекты в кондо-решетке, где, благодаря многочисленным эффектам взаимодействия электронов проводимости и локальных моментов, формируется синглетное основное состояние [6–9].

Данная работа посвящена анализу как новых, так и уже известных результатов воздействия на РЗ-подрешетку и электронную подсистему в YbB_{12} путем введения примесей замещения. Сформулированы выводы об экспериментальной оценке роли кооперативных эффектов и межэлектронной гибридизации в формировании низкотемпературных свойств и основного состояния этого кондо-изолятора.

В работе обсуждаются результаты измерений статической и (для ряда отдельных случаев) динамической магнитных восприимчивостей, а также результаты измерений других физических свойств для ряда систем с замещением $\text{Yb}^{3+} : 4f^{13} 5d^0 6s^0$ на $\text{Lu}^{3+} : 4f^{14} 5d^0 6s^0$, $\text{Tm}^{3+} : 4f^{12} 5d^0 6s^0$, $\text{Y}^{3+} : 4d^0 5s^0$, $\text{Zr}^{4+} : 4d^0 5s^0$, $\text{Sc}^{3+} : 3d^0 4s^0$.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы были изготовлены и аттестованы в ИПМ им. И. М. Францевича НАНУ (Киев) по традиционной технологии, описанной в работе [4]. Для измерений динамической магнитной восприимчивости методом неупругого рассеяния нейтронов использовались образцы на основе изотопа ^{11}B , не поглощающего нейтроны.

Измерения $\chi_{bulk}(T)$ — статической магнитной восприимчивости YbB_{12} , $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_{12}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2$), $\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_{12}$, $\text{Yb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{B}_{12}$ проводились на СКВИД-магнитометре, измерения динамической восприимчивости — на спектрометрах тепловых нейтронов по времени пролета НЕТ (RAL) и IN4 (ILL).

Спектральные характеристики динамической магнитной восприимчивости были измерены для систем YbB_{12} [4, 13–15], $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ ($x = 0.25, 0.75$) [16, 17], $\text{Yb}_{1-x}\text{Tm}_x\text{B}_{12}$ ($x = 0.08, 0.15$) [18], $\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_{12}$ [19, 20]. Измерения функции рассеяния $S(\mathbf{Q}, E, T)$ для образцов $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ показывают, что значительной перестройки спектра возбуждений по отношению к YbB_{12} не происходит, как минимум, вплоть до концентраций $x = 0.25$. Замещение в основном ведет к уширению пиков, особенно при $E = 15$ мэВ, при этом спиновая щель не исчезает вплоть до $x = 0.75$. Однако, как показано ниже, замещение другими ионами существенно изменяет характер спектра.

Статическая магнитная восприимчивость измерена для всех образцов, за исключением $(\text{Yb}, \text{Tm})\text{B}_{12}$, ввиду ожидаемого существенного вклада от магнитного момента иона Tm^{3+} , составляющего $4.7\mu_B$ в основном состоянии кристаллического электрического поля для YbB_{12} [18] ($7.5\mu_B$ — полный момент). Результаты измерений статической восприимчивости приведены на рис. 1.

На рис. 1а проанализировано происхождение низкотемпературного роста восприимчивости, хорошо описываемого законом $1/T$, наблюдаемого, как правило, для поликристаллических образцов. Наиболее вероятным источником этого роста является наличие 2–4 ат. % ионов Yb^{3+} [13], видимо, находящихся на межзеренных границах, так как у монокристаллов низкотемпературный рост восприимчивости отсутствует.

Рассмотрим сначала изоэлектронное замещение Yb немагнитным ионом Lu. На рис. 1б видно, что введение Lu изменяет кривую восприимчивости фактически лишь при низких температурах, при этом с увеличением концентрации Lu наблюдает-

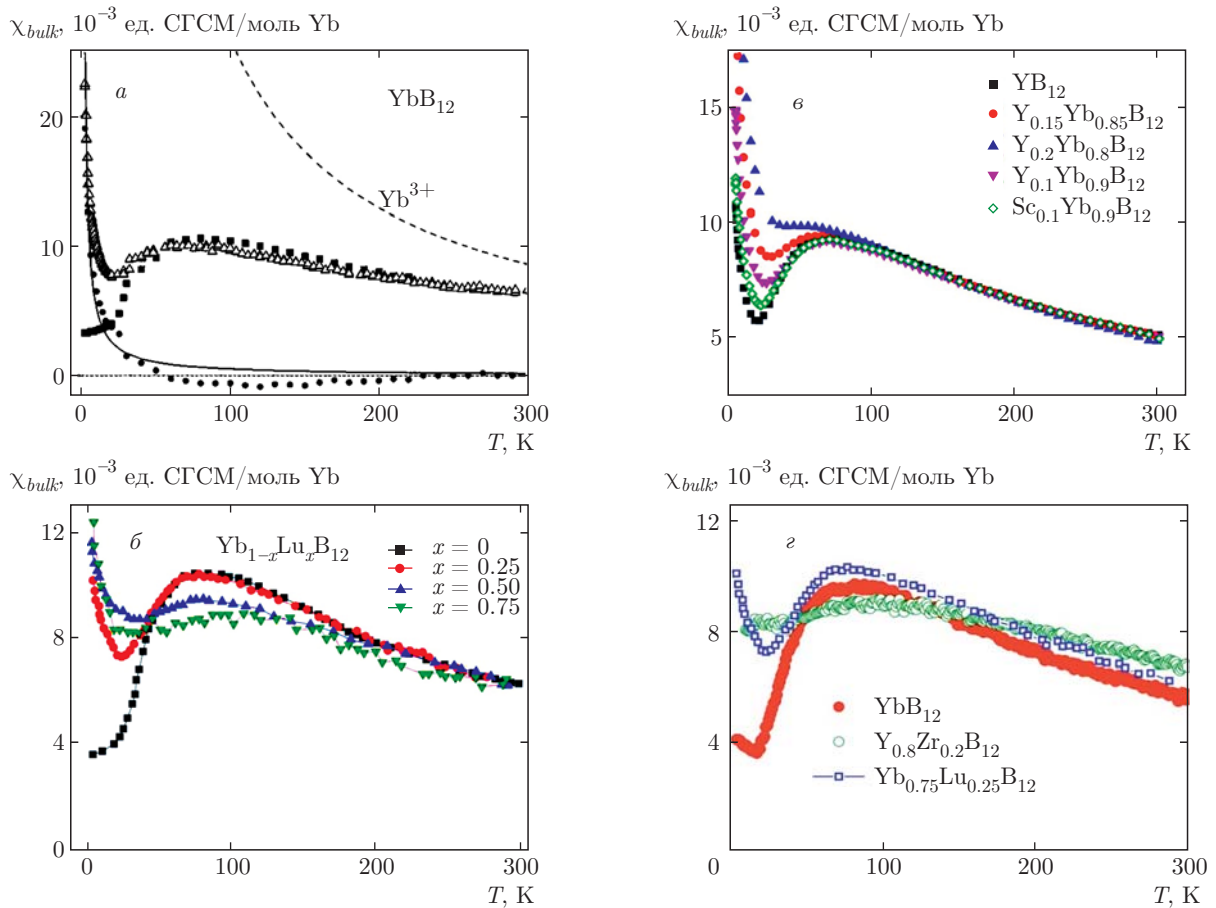


Рис. 1. (В цвете онлайн) Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости систем на основе YbB_{12} : *a* — восприимчивость YbB_{12} , треугольники и квадраты — соответственно эксперименты на поликристалле [13] и монокристалле [21], кружки — их разность, сплошная линия — ее аппроксимация законом Кюри для 2-процентной примеси Yb^{3+} (магнитный момент $4.5\mu_B$), штриховая линия — расчет восприимчивости Yb^{3+} ; *б* — данные для $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$, полученные из результатов работы [21]; *в* — восприимчивость для систем YbB_{12} , $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_{12}$ и $\text{Yb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{B}_{12}$, измеренная в настоящей работе; *г* — сопоставление данных для $\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_{12}$ (светлые кружки) с данными YbB_{12} (темные кружки) и $\text{Yb}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{B}_{12}$ (квадраты, линия проведена по точкам) из работы [20]

ся уменьшение провала на кривой $\chi_{bulk}(T)$ при $T < 70$ К. В нейтронных спектрах эта область температур соответствует перестройке спектральной функции $P(\mathbf{Q}, E, T)$, связанной с формированием «спиновой» щели и близких к ней по энергии возбуждений: резонансной моды при энергии 15 мэВ [4, 15] и пика вблизи 20 мэВ с сильной зависимостью интенсивности от волнового вектора. По нейтронным данным [14, 15] пик при $E = 20$ мэВ отсутствует вблизи центра зоны Бриллюэна, резонансная мода также существует только вблизи границ зоны. При низких температурах в магнитном спектре YbB_{12} формируется изотропная щель и низкоэнергетические пики в области щели выпадают из спектра при $Q = 0$. По этой причине их ван-флековский вклад в статическую восприимчивость исчезает

(согласно выражениям (3), (4)), что и приводит к резкому уменьшению статической восприимчивости при понижении температуры (показано стрелкой на рис. 2).

На рис. 2 приведена локальная восприимчивость, вычисленная по спектральной функции, полученной из порошковых нейтронных измерений [16]. Кружки и квадраты представляют результаты расчета без учета специфической [13, 14] зависимости интенсивности пиков при $E = 15$ мэВ и $E = 20$ мэВ от волнового вектора [15], а стрелка и ромб показывают, как изменяется восприимчивость при $T = 10$ К, если эти пики исключить из рассмотрения в соответствии с нейтронными данными. Видно, что для $\text{Yb}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{B}_{12}$ восприимчивости $\chi_{bulk}(T)$ и $\chi_{local}(T)$ практически совпадают. Для

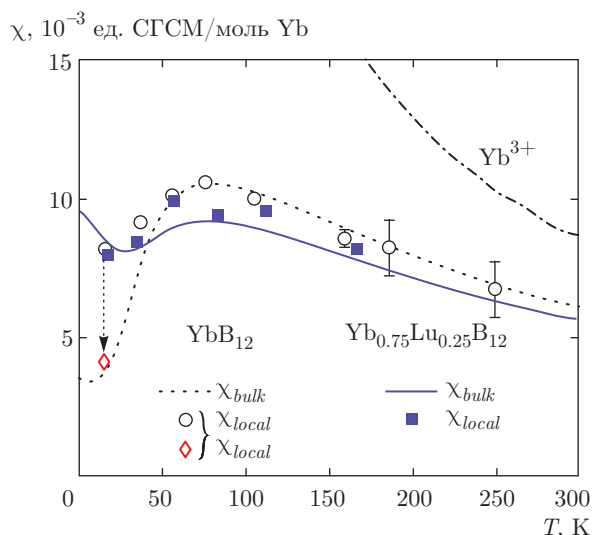


Рис. 2. Сопоставление магнитных восприимчивостей YbB_{12} и $\text{Yb}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{B}_{12}$, полученных из магнитометрических измерений, $\chi_{bulk}(T)$ (соответственно пунктирная и сплошная линии) и путем интегрирования экспериментального спектра магнитных возбуждений, $\chi_{local}(T)$ (соответственно кружки и квадраты). Исключение из расчета низкоэнергетических пиков при низкой температуре (см. текст) приводит к согласию магнитометрических результатов и расчета (ромб). Показан фрагмент расчетной кривой $\chi_{local}(T)$ для свободного иона Yb^{3+} . Рисунок из работы [16]

YbB_{12} и $\text{Yb}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{B}_{12}$ (на моль Yb) в пределах погрешности они также совпадают при $T > 40$ K, однако для YbB_{12} $\chi_{bulk}(T)$ и $\chi_{local}(T)$ сильно различаются при низких температурах. Причина этого, как ясно из рис. 2, — отсутствие двух пиков в центре зоны Бриллюэна. Почему же такого эффекта нет в $\text{Yb}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{B}_{12}$, где в магнитном спектре дисперсия сохраняется, хотя и несколько слабеет? Различие в низкотемпературном поведении объясняется возникновением дефектов в РЗ-подрешетке. В дефектной структуре измеряемая восприимчивость $\chi_{bulk}(T)$ уже не соответствует исключительно величине $Q = 0$, а усредняется по некоторой области в Q -пространстве. В $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ это приводит к появлению вклада в восприимчивость от дисперсионных пиков при $E = 15, 20$ мэВ.

Таким образом, спектр магнитных возбуждений поликристаллических образцов $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ слабо изменяется в области $0 < x < 0.25$ [16], а учет дисперсионности возбуждений спектра устанавливает, в пределах точности эксперимента, взаимно-однозначное соответствие между $\chi_{local}(T)$ и $\chi_{bulk}(T)$ для YbB_{12} . Это позволяет использовать данные измере-

ний $\chi_{bulk}(T)$ для $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ в качестве экспериментальной оценки эффекта нарушения когерентности в РЗ-подрешетке YbB_{12} , вносимого примесью, по крайней мере для концентраций $x = 0.25-0.50$. Это важное обстоятельство, наряду с отмеченной выше стабильностью кристаллической решетки, существенно упрощает анализ влияния других примесей на измеряемые магнитные свойства. Кривые $\chi_{bulk}(0, 0, T, x)$, полученные для $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$, могут служить реперами для выделения дополнительных эффектов по отношению к эффекту нарушения когерентности.

Данный вывод обеспечил основу для серии модельных расчетов статической магнитной восприимчивости, приведенных ниже. Он позволил проанализировать данные наших измерений статической восприимчивости образцов с замещением Yb на Zr, Y, Sc, а также смоделировать ожидаемый ход статической восприимчивости $\text{Yb}(\text{Tm})\text{B}_{12}$ по нейтронным данным.

Как отмечено выше, для исследованных поликристаллических образцов на основе YbB_{12} характерно наличие 2–4 ат. % ионов Yb^{3+} и связанного с ними вклада Кюри-типа в статическую магнитную восприимчивость, обуславливающего ее резкий рост ниже 15 K. В связи с этим, учитывая характер спектров динамической восприимчивости, в дальнейшем будем анализировать восприимчивость лишь в области температур выше 15 K.

На рис. 1в представлены результаты измерений магнитной восприимчивости образцов с изовалентным замещением Yb на Y и Sc. Видно, что до концентрации $x = 0.1$ зависимости $\chi_{bulk}(T)$ слабо отличаются от кривых, полученных для $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$. Это может служить серьезным аргументом в пользу сохранения неизменной спиновой щели и спектра возбуждений в целом. Ситуация начинает серьезно меняться для концентраций иттрия больше 0.15: кривая $\chi_{bulk}(T)$ для образца $\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{B}_{12}$ качественно изменяется, на ней фактически отсутствует низкотемпературный провал. Такое поведение отличается от зависимостей $\chi_{bulk}(T)$ образцов $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ даже для $x = 0.5$, не говоря уже о $x = 0.25$, однако для более высоких температур $T > 100$ K различия практически не наблюдаются.

На рис. 1г приведена зависимость $\chi_{bulk}(T)$ для состава $\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_{12}$, которая также качественно изменяется: максимум кривой сдвигается в сторону больших температур, а ее наклон в области высоких температур уменьшается. Поскольку в додекаборидах четырехвалентный Zr отдает в зону проводимости два d -электрона, а не один, как в

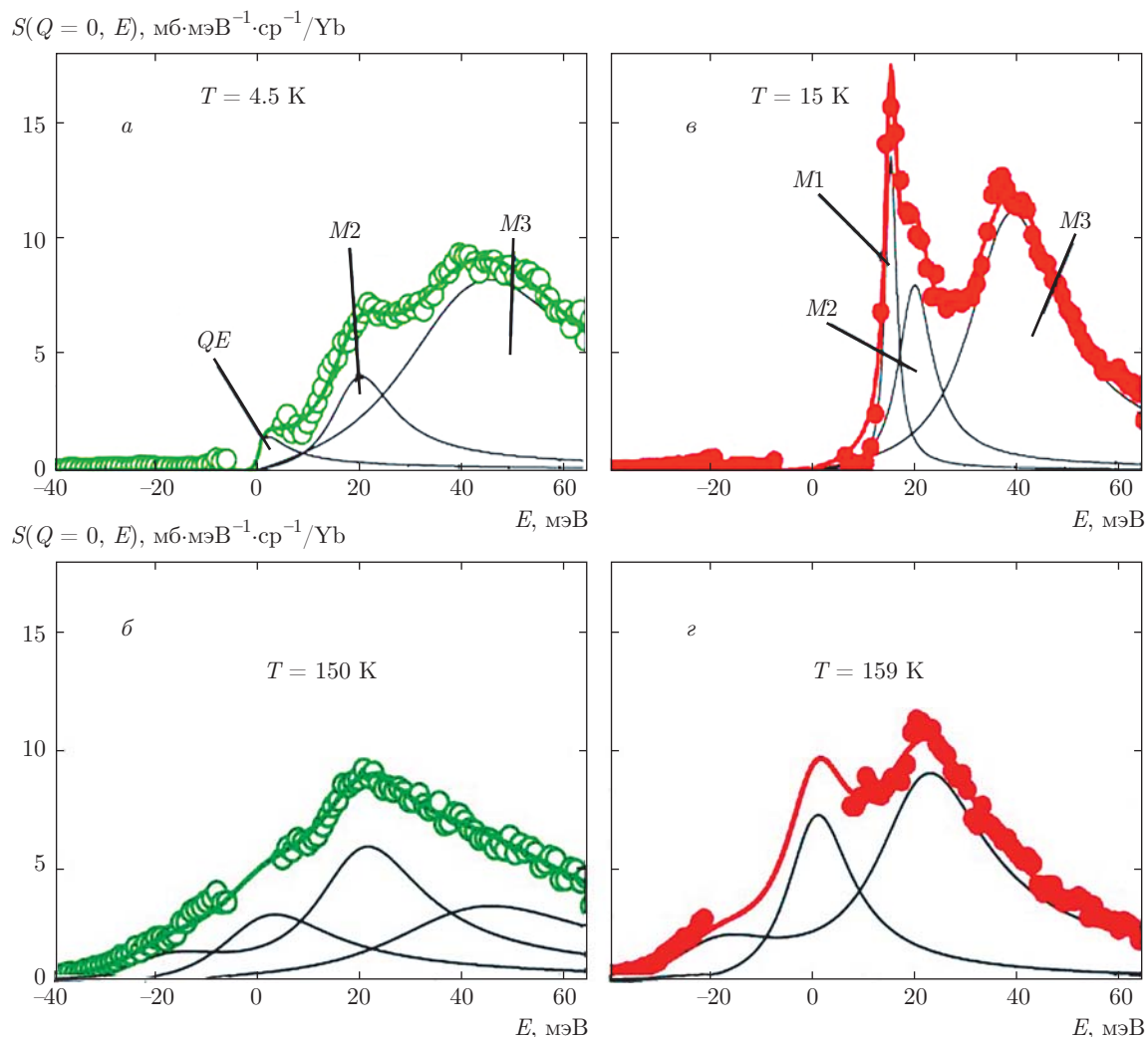


Рис. 3. (В цвете онлайн) Магнитные спектральные функции, полученные из спектров неупругого рассеяния нейтронов на $\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_{12}$ (а, б) [19] и YbB_{12} (в, г) [4] при низких температурах (а, в) и при $T \approx 150$ К (б, г). Сплошные линии — аппроксимация спектра лоренцианами в соответствии с представлениями о его температурной эволюции. Буквами обозначены пики, изменяющие свои характеристики при низкой температуре в зависимости от состава образцов: $M1$ – $M3$ — неупругое рассеяние; QE — квазиупругое

случае Lu, Y или Sc, циркониевое замещение не является изовалентным. Из нейтронных данных [19, 20] известно, что спектр магнитных возбуждений $\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_{12}$ качественно отличается от спектров как чистого, так и Lu-замещенного YbB_{12} . Как видно на рис. 3, где сопоставлены результаты нейтронных измерений, принципиальными особенностями спектров $\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_{12}$ являются 1) наличие квазиупругой составляющей в спектре (ср. рис. 3а и 3в) даже при температурах ниже 10 К; 2) полное подавление резонансной моды с энергией 15 мэВ. При этом заметно уширены два других пика, вблизи 20 и 40 мэВ, и наблюдается перенос части спектральной плотности в область более высоких энер-

гий. На все эти различия в низкотемпературных спектрах накладывается существенно более плавная [20], чем в YbB_{12} , температурная эволюция спектра к спин-релаксационному («кондовскому») пределу, в котором при $T > 200$ К спектры становятся идентичными. На рис. 3б при $T = 150$ К для спектра $(\text{Yb}, \text{Zr})\text{B}_{12}$, в отличие от YbB_{12} , все еще видны «остатки» низкоэнергетических пиков (см. рис. 3г). Последнее обстоятельство, скорее всего, и служит причиной различий в статической восприимчивости в области высоких температур.

Следует отметить, что для Tm-замещенных систем (концентрации туллия $x = 0.08, 0.15$) при низких температурах в спектрах обнаружен [18] весьма

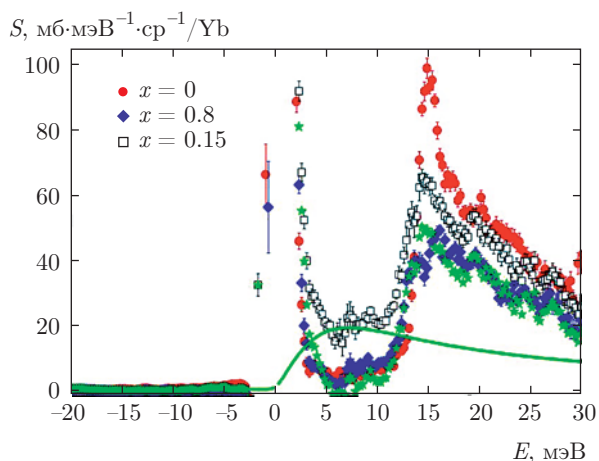


Рис. 4. (В цвете онлайн) Магнитная составляющая спектральной функции при $T = 2$ К для образцов $\text{Yb}_{1-x}\text{Tm}_x\text{B}_{12}$ при $x = 0$ (кружки), 0.08 (квадраты), 0.15 (ромбы) после вычитания вклада от магнитного рассеяния на ионе Tm^{3+} . Область упругого пика исключена. Видно, что различие между спектрами при $x = 0.08$ и $x = 0.15$ обусловлено присутствием в последнем случае квазиупругой компоненты (сплошная линия, полуширина на полувысоте $\Gamma_{qe}/2 \approx 9$ мэВ) в области спиновой щели. Ее вычитание из спектра при $x = 0.15$ (результат — звездочки) приводит к совпадению спектральных функций для обоих составов. Общее качественное отличие спектров $\text{Yb}_{1-x}\text{Tm}_x\text{B}_{12}$ от спектра YbB_{12} обусловлено подавлением в них узкого пика при $E = 15$ мэВ (резонансной моды).

Рисунок из работы [18]

близкий к наблюдаемому в $(\text{YbZr})\text{B}_{12}$ эффект — отсутствие пика 15 мэВ даже при 2 К, а для образца с $x = 0.15$ частичное подавление спиновой щели в спектре при 2 К (рис. 4).

На рис. 4 показан спектр функции магнитного рассеяния от гипотетического YbB_{12} , представляющий собой экспериментальный спектр для $\text{Yb}_{1-x}\text{Tm}_x\text{B}_{12}$, «очищенный» от вклада Tm^{3+} -спектра (т.е. пиков от переходов между уровнями кристаллического поля иона Tm). При повышении температуры этот спектр трансформируется в «спин-флуктуационный» (подобный реальному спектру YbB_{12} выше 80 К), причем существенно быстрее, чем в «базовой» системе YbB_{12} [17, 18]. В этом существенное отличие влияния магнитной изовалентной примеси (Tm) от немагнитной, неизовалентной и неизоэлектронной примеси (Zr), так как в последнем случае температурный переход крайне затянут. Кроме того, примесь туллия не изменяет существенно положение пика $M2$ (возможно, и $M3$) в спектре магнитных возбуждений (ср. рис. 3 и 4).

Для сопоставления с результатами магнитометрических измерений (см. рис. 1) мы выполнили модельные расчеты статической магнитной восприимчивости систем с замещением Yb на Lu, Zr и Y, используя результаты анализа нейтронной спектральной функции магнитного рассеяния и ее температурной зависимости. Образец $\text{Yb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{B}_{12}$ не был включен в этот модельный ряд, так как его магнитная восприимчивость минимально отличается от восприимчивости YbB_{12} .

Функции рассеяния $S(E)$ моделировались в соответствии с формулами (1) и (2). При этом модельные спектральные функции $P(\mathbf{Q}, E, T)$ представлялись совокупностью лоренцианов с параметрами, определенными из подгонки нейтронных спектров с учетом их температурной эволюции. Модельные функции $S(E)$, вычисленные в диапазоне температур 5–300 К и отражающие основные особенности спектров динамической магнитной восприимчивости при $\mathbf{Q} = 0$, использовались для расчетов $\chi_{local}(T)$.

Полученные модельные функции $S(E)$ приведены на рис. 5 для трех характерных температур, 10, 50 и 150 К. В модельной функции $S(Q = 0, E)$ для YbB_{12} нет пиков при 15 и 20 мэВ (экспериментальная зависимость их интенсивности от приведенного волнового вектора для YbB_{12} [15] свидетельствует об их отсутствии при $Q = 0$). Для систем с замещением Yb (начиная с простейшего случая немагнитного изоэлектронного Lu) вид функции $S(E)$ определяется уже без привязки (см. выше) исходного нейтронного спектра к центру зоны Бриллюэна. Этот случай фактически соответствует результату нейтронного эксперимента на поликристаллическом образце. В частности, именно с этой особенностью и связано, в основном, различие формы кривых $\chi_{bulk}(T)$ для соединений $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ (во всяком случае при $x \leq 0.5$) по отношению к чистому YbB_{12} [20] (см. рис. 1б). Важно, что нейтронные спектры для поликристаллических образцов YbB_{12} и $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ различаются весьма незначительно. Поэтому на рис. 5 только для случая чистого YbB_{12} из модельного спектра функции $S(\mathbf{Q} = 0, E)$ при низких температурах исключены два первых пика (при $E = 15, 20$ мэВ). Отметим, что отсутствие пика при 15 мэВ в низкотемпературных спектрах систем с замещением на Zr и Tm обусловлено уже другой причиной, а именно, реальной физической перестройкой спектра $S(E)$, обнаруженной экспериментально.

В соответствии с экспериментальными данными, в низкотемпературных спектрах систем с замещением на Tm и Zr присутствует составляющая

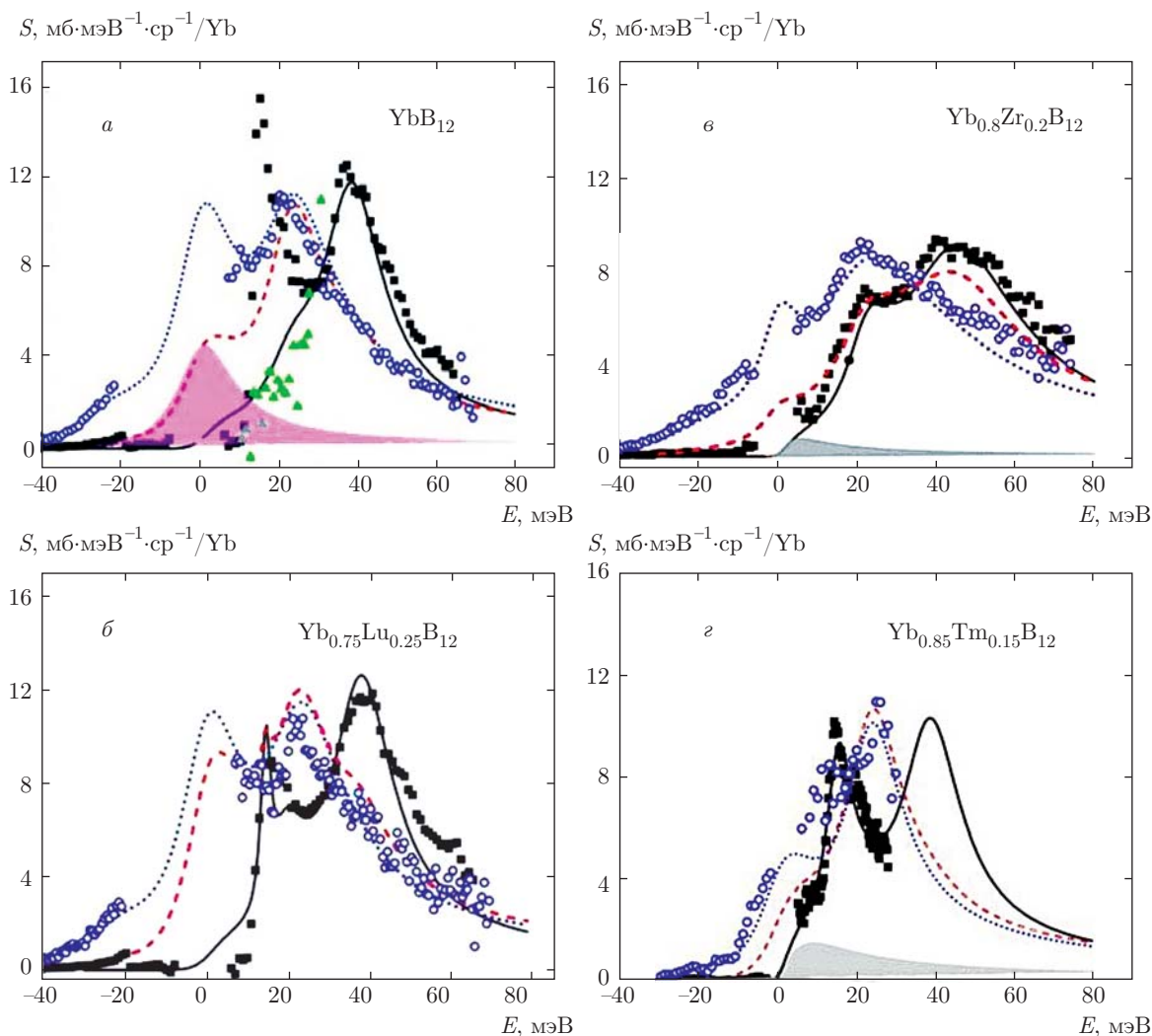


Рис. 5. (В цвете онлайн) Спектральные функции $S(E)$ для систем на основе YbB_{12} , для которых имеются нейтронные экспериментальные данные: *a* — YbB_{12} ; *б* — $\text{Yb}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{B}_{12}$; *в* — $\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_{12}$; *г* — $\text{Yb}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_{12}$. Экспериментальные спектры для поликристаллического материала показаны символами (темные квадраты — 10 К, светлые кружки — 150 К), модельные спектры — линиями (сплошная — 10 К, штриховая — 50 К, пунктирная — 150 К). Для YbB_{12} при $T = 10 \text{ K}$ показан дополнительный набор экспериментальных данных в области энергий 10–30 мэВ (треугольники), полученный на монокристалле в центре зоны Бриллюэна, т. е. идентичный фактическому спектру этой системы при $Q = 0$. Этот спектр был использован для получения модельной низкотемпературной спектральной функции. Закрашенные секторы соответствуют вкладу квазиупругой компоненты спектра при $T = 10 \text{ K}$ (*в, г*) и $T = 50 \text{ K}$ (*a*) с полушириной $\Gamma_{qe}/2 \approx 9 \text{ мэВ}$

щая квазиупругого рассеяния (закрашенные секторы на рис. 5*в, г*), что связано с частичным подавлением спиновой щели (формирование псевдощели) для этих систем. В спектрах YbB_{12} и $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$, как уже отмечалось выше, квазиупругое рассеяние присутствует, начиная с температур 30–40 К, как показано на рис. 5*a* для $T = 50 \text{ K}$ (закрашенный сектор). Во всех случаях полуширина квазиупругого пика оказывается около 9 мэВ, что соответствует спиновым флуктуациям с эффективной температурой $T_{sf} \approx 100 \text{ K}$.

Экспериментальным фактом также является отличие темпа изменения спектра с температурой для систем с замещением на Zr и Tm по отношению ко всем остальным случаям, где этот темп соответствует установленному для $(\text{Yb-Lu})\text{B}_{12}$ [15–18, 20]. Визуально перестройка спектра с температурой происходит в результате «замещения» того или иного «низкотемпературного» спектра на «высокотемпературный». Это было установлено и проанализировано в ряде упомянутых выше работ, прежде всего для YbB_{12} [4, 15], причем, как выяснилось в дальнейшем

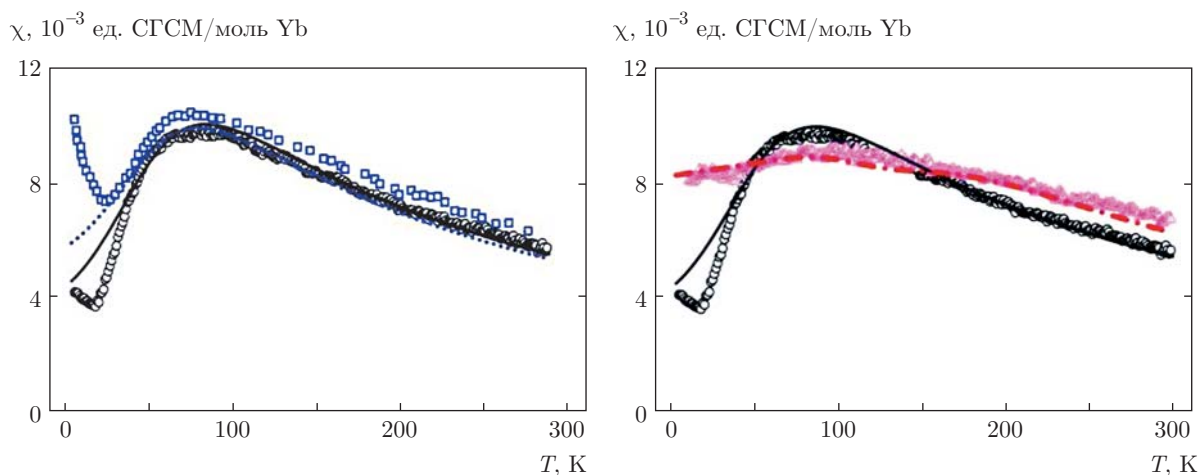


Рис. 6. (В цвете онлайн) Статическая магнитная восприимчивость систем YbB_{12} , $\text{Yb}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{B}_{12}$, $\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_{12}$: эксперимент — символы; модельный расчет — линии (сплошная — YbB_{12} , пунктирная — $\text{Yb}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{B}_{12}$, штрихпунктирная — $\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_{12}$)

[20], высокотемпературный спектр оказался практически идентичен для всех исследованных систем. Поэтому для описания температурной эволюции $S(E)$ была использована специальная функция, обеспечивающая плавное замещение низкотемпературного спектра высокотемпературным с возможностью варьирования температуры T^* , при которой оба вклада равны. В соответствии с экспериментальными данными, $T^* \approx 20$ К для $\text{Yb}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_{12}$, $T^* \approx 150$ К для $\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_{12}$, а для всех остальных систем $T^* \approx 50$ К.

Интегрирование модельных функций рассеяния $S(E)$ по формуле (4) позволяет получить температурный ход восприимчивости. При наличии абсолютной нормировки исходных, т. е. экспериментальных, нейтронных спектров результат моделирования $\chi_{local}(T)$ непосредственно соотносится с измеренной величиной $\chi_{bulk}(T)$. Альтернативой такого подхода (при отсутствии абсолютной нормировки нейтронного спектра) является привязка результатов к высокотемпературному значению измеренной восприимчивости, так как для всех составов вид измеренных нейтронных спектров при $T > 200$ К оказался идентичен.

На рис. 6 приведено сопоставление экспериментальных кривых $\chi_{bulk}(T)$ с модельными $\chi_{local}(T)$, полученными описанным выше способом для систем $(\text{Yb-Lu})\text{B}_{12}$ и $\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_{12}$. Согласие кривых вполне удовлетворительное. При этом удалось воспроизвести (что, в принципе, не удивительно, так как модельные спектры $S(E, T)$ хорошо согласуются с измеренными экспериментально) ранее опубли-

кованные результаты измерений $\chi_{bulk}(T)$ для YbB_{12} и $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ [20], что позволяет уверенно выделить изменения, обусловленные просто дефектностью структуры. Сильное изменение $\chi_{bulk}(T)$, вызванное замещением Yb на Zr (20 %), как видно из рис. 6, неплохо воспроизведено расчетом, опирающимся на реальное измерение нейтронного спектра $\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_{12}$ (см. рис. 3 и 5).

Таким образом, продемонстрирована возможность однозначно связать перестройку спектра возбуждений f -электронов с конкретным видом функции $\chi_{bulk}(T)$, и наоборот, по виду кривой статической магнитной восприимчивости сделать предположения о виде спектра магнитных возбуждений, конечно, с меньшей степенью достоверности, как и в большинстве случаев решения обратной задачи.

В данной работе, воспользовавшись этой возможностью, мы рассматриваем влияние на магнитную восприимчивость замещения Yb немагнитным $4d$ -металлом Y. Магнитная восприимчивость $\chi_{bulk}(T)$ в сопоставлении с модельным расчетом по ожидаемой $S(E)$ для $\text{Yb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{B}_{12}$ приведена на рис. 7а. Прямые нейтронные данные о спектре системы с замещением на Zr [19, 20] (элемент, следующий за Y в таблице Менделеева) позволяют, опираясь на имеющиеся зависимости $\chi_{bulk}(T)$, предложить модификацию спектральной функции для Yb, соответствующую замещению на Y (рис. 7б).

Сравнение экспериментального (рис. 5б) и модельного (рис. 7б) спектров для двух замещенных систем, соответственно $(\text{Yb-Zr})\text{B}_{12}$ и $(\text{Yb-Y})\text{B}_{12}$, позволяет представить физические причины, лежащие

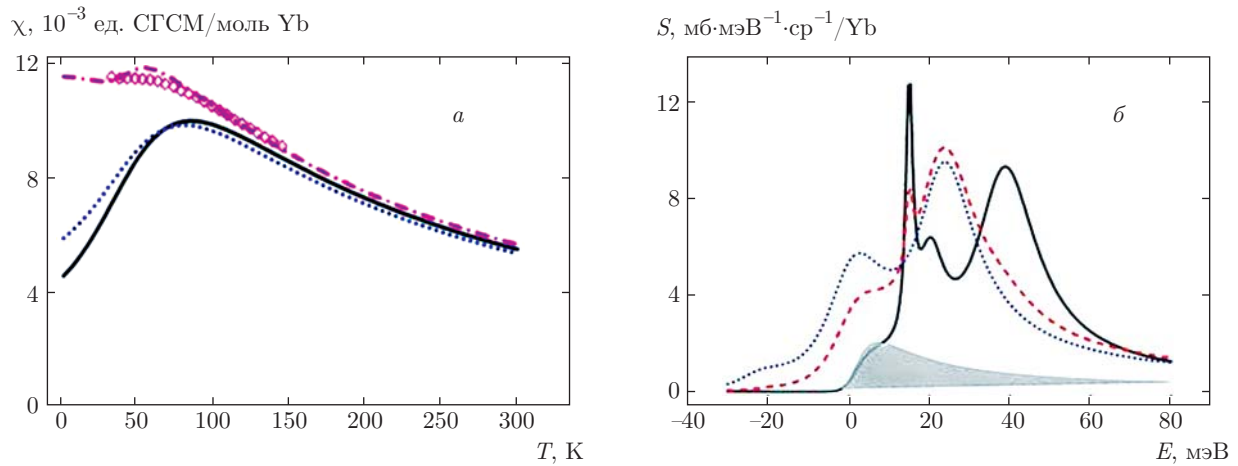


Рис. 7. (В цвете онлайн) *а)* Экспериментально определенная магнитная восприимчивость $\chi_{bulk}(T)$ для $\text{Yb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{B}_{12}$ (символы) и результаты модельных расчетов $\chi_{local}(T)$ для $\text{Yb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{B}_{12}$ (штрихпунктирная линия), $\text{Yb}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{B}_{12}$ (пунктирная линия) и YbB_{12} (сплошная). *б)* Модельные спектры $S(E)$ для $\text{Yb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{B}_{12}$, по которым была рассчитана восприимчивость: линиями показаны спектры при температурах 10 К (сплошная), 60 К (штриховая), 110 К (пунктирная); закрашенный сектор — вклад квазиупругой спектральной компоненты при 10 К, пик 15 мэВ показан условно

в основе их сходства и различия. Сходство в том, что в обоих случаях 20-процентного замещения достаточно, чтобы частично подавить спиновую щель (квазиупругая составляющая $\Gamma_{qe}/2 \approx 9$ мэВ спектральной функции есть в этих спектрах при самой низкой температуре). Это, в основном, определяет отсутствие «провала» и даже некоторый плавный рост в низкотемпературной части $\chi_{bulk}(T)$. Различие состоит в существенном изменении температурной эволюции и заметной перенормировке энергий низкотемпературных пиков спектра для $\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_{12}$, что совокупно проявляется в изменении характера температурной зависимости и смещении максимума $\chi_{local}(T)$ в сторону более высокой температуры для этого образца по отношению ко всем остальным (см. рис. 1*з*). Для $\text{Yb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{B}_{12}$ наличие таких изменений не следует из вида кривой восприимчивости (см. рис. 1*б*) и в соответствующем модельном спектре (см. рис. 7) отсутствует.

Физически эти результаты могут означать, что изменения d -зонной структуры и числа электронов в зоне проводимости (Zr дает один добавочный электрон в зону) по-разному сказываются на свойствах кондо-изолятора YbB_{12} . Зонная структура (положение и характеристики $5d$ - или $4d$ -зон) влияет прежде всего на формирование щели в спектре возбуждений, видимо через гибридационный механизм [6–9]. Изменение числа электронов проводимости, во-первых, влияет на энергию (или, точнее, на перенормировку энергии при понижении температуры)

f -электронных возбуждений. Возможно, эти возбуждения связаны с эффектами кристаллического поля на f -оболочке или с другими эффектами электрон-электронного взаимодействия. Во-вторых, что не менее важно, перестройка спектра возбуждений, в случае замещения именно на Zr, происходит существенно более медленно [20]. По характеру она ближе к обычным термодинамическим процессам и существенно отличается от достаточно резкого (типа фазового перехода) температурного превращения, наблюдаемого в YbB_{12} и во всех (кроме Zr-замещенной) других системах. Результаты моделирования спектральной функции для изовалентного замещения на иттрий (см. рис. 7) не предполагают наличия таких эффектов. Видимо, эти же соображения применимы и к $\text{Yb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{B}_{12}$, но концентрация в исследованном образце оказалась слишком низкой для идентификации возможных отличий от YbB_{12} .

Теперь обратимся к эффектам, связанным с магнитным замещением, и рассмотрим систему $\text{Yb}_{1-x}\text{Tm}_x\text{B}_{12}$ с $x = 0.08$ и $x = 0.15$. Экспериментально получить «парциальные» вклады иттербия и тулия в зависимости $\chi_{bulk}(T)$ достаточно проблематично, и пока результаты такого измерения отсутствуют. Но спектр $S(E)$ для Yb, определенный в работе [18] из нейтронных спектров образца $\text{Yb}_{1-x}\text{Tm}_x\text{B}_{12}$, с привлечением данных для ряда других подобных систем позволяет рассчитать температурный ход восприимчивости для иона Yb в гипотетическом образце YbB_{12} , подверженном

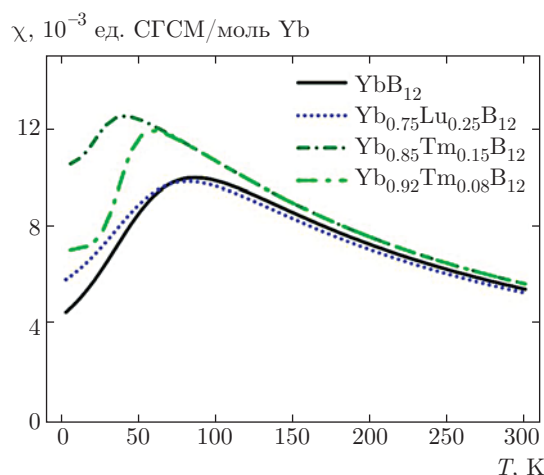


Рис. 8. (В цвете онлайн) Модельная статическая магнитная восприимчивость как функция температуры для $Yb_{1-x}Tm_xB_{12}$ (штрихпунктирные кривые) в сопоставлении с расчетом для $(Yb-Lu)B_{12}$ (сплошная и пунктирная кривые)

воздействию магнитной примеси по той же схеме, что и с примесью Zr. Дело в том, что оба замещения примерно одинаково воздействуют на низкотемпературный спектр, а модификация температурной спектрозаменяющей функции для $Yb_{1-x}Tm_xB_{12}$ также определена экспериментально [18]. Как уже отмечалось, для $Yb_{0.8}Zr_{0.2}B_{12}$ наблюдается хорошее согласие модельной функции $\chi_{local}(T)$ с экспериментом (см. рис. 6). Это позволяет в достаточной степени доверять и результатам модельного расчета для «туллиевого YbB_{12} », которые приведены на рис. 8 в сопоставлении с $\chi_{local}(T)$ для $Yb_{1-x}Lu_xB_{12}$.

Из эксперимента [18] следует, что в этом случае имеет место существенно более низкая температура спектральной перестройки. Так, для 15 ат. % Tm она всего лишь около 20 К (в отличие от 50 К для YbB_{12}). Это ведет к заметному сдвигу максимума статической восприимчивости $\chi_{local}(T)$ по отношению к $Yb_{1-x}Lu_xB_{12}$ в область низких температур на фоне исчезающего низкотемпературного «провала», что вызвано ростом вклада квазиупругой компоненты, т. е. закрытием спиновой щели. Видно, что «кондовская недокомпенсация» [18] как результат введения магнитных моментов в РЗ-подрешетку (причем с существенно меньшей концентрацией, чем при замещении немагнитным Lu) наиболее сильно влияет на физические свойства YbB_{12} , в том числе и на «модельную» функцию $\chi_{local}(T)$, по сравнению с воздействием любых других примесей замещения.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем сопоставления статической и динамической магнитных восприимчивостей выполнено исследование физических механизмов влияния различных видов замещения в РЗ-подрешетке на магнитные характеристики кондо-изолятора YbB_{12} . Благодаря тому, что параметры решетки практически остаются неизменными при введении физически значимых концентраций примесей замещения в YbB_{12} , удалось выявить эффект от дефектности собственно Yb-подрешетки.

Показано, что при введении примесей немагнитного типа на уровне 10 ат. % отсутствуют признаки радикальной перестройки спектра возбуждений, а температурные зависимости статической магнитной восприимчивости, отражая это обстоятельство, вполне подобны. Однако магнитная примесь (Tm) уже при 8 ат. % существенно модифицирует как спектр, так и соответствующую модельную магнитную восприимчивость, сдвигая максимум зависимости $\chi_{local}(T)$ в сторону меньших температур. При более высоких концентрациях для всех замещений (кроме самого «нейтрального» случая лютеция) возникают различия в воздействии на спектр возбуждений и, соответственно, в характере кривых восприимчивости, причем наиболее сильное воздействие опять оказывает магнитная примесь (туллий).

Опираясь на проведенный анализ экспериментальных результатов и моделирования статической и динамической магнитных восприимчивостей, можно сделать вывод о том, что различие температурного поведения статической восприимчивости отражает различия в характере и температурной эволюции спектров динамической восприимчивости в системах на основе YbB_{12} с разным типом замещения в РЗ-подрешетке. При этом ширина квазиупругой линии и, соответственно, энергия спиновых флуктуаций, т. е. «температура Кондо», практически остаются неизменными и, очевидно, не являются фактором, существенно влияющим на особенности кривой $\chi_{bulk}(T)$.

Определенное сходство низкотемпературного хода кривых восприимчивости, рассчитанных для образца с примесью Tm, с результатами расчетов и измерений для иттриевого замещения (около 20 ат. %) позволяет предположить, что изменение типа d-зоны в додекаборидах без изменения числа электронов проводимости так же существенно влияет на f-состояния, как и введение в Yb-подрешетку магнитных дефектов с относительно большим магнитным моментом. Последнее, как предположено в ра-

боте [17], приводит к подавлению немагнитного основного состояния кондо-изолятора (развитие «кондовской недокомпенсации») за счет разрушения кооперативного характера взаимодействия локальных и делокализованных электронных состояний.

Наличие дополнительных электронов проводимости (в случае Zr) существенно изменяет температурную зависимость статической восприимчивости, что обусловлено прежде всего изменением темпа перестройки спектра магнитных возбуждений от спин-щелевого к спин-флуктуационному.

Авторы признательны И. П. Садикову и В. Н. Лазукову за интерес к работе и ценные замечания. Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 14-22-01002офи-м).

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Okamura, S. Kimura, H. Shinozaki et al., *Phys. Rev. B* **58**, R7496 (1998).
2. F. Iga, N. Shimizu, and T. Takabatake, *J. Magn. Magn. Mater.* **47&48**, 429 (1998).
3. A. Bouvet, L. P. Regnault, T. Takabatake et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 5667 (1998).
4. E. V. Nefedova, P. A. Alekseev, J.-M. Mignot et al., *Phys. Rev. B* **60**, 13507 (1999).
5. E. Holland-Moritz, D. Wohlleben, and M. Loewenhaupt, *Phys. Rev. B* **25**, 7482 (1982).
6. P. S. Riseborough, *Adv. Phys.* **49**, 257 (2000).
7. S. H. Liu, *Phys. Rev. B* **63**, 115108 (2001).
8. A. Akbari, P. Thalmaier, and P. Fulde, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 106402 (2009).
9. A. F. Barabanov and L. A. Maksimov, *Phys. Lett. A* **373**, 1787 (2009).
10. T. Mori, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 38, ed. by K. A. Gschneidner Jr., J. -C. Bunzli, and V. Pecharsky, North-Holland, Amsterdam (2008), p. 105.
11. K. Flachbart, P. Alekseev, G. Grechnev et al., in *Rare Earths: Research and Applications*, ed. by N. Delfrey, Commack, NY: NOVA Sci. Publ. (2008), Ch. 2, p. 83.
12. Yu. Paderno and N. Shitsevalova, *J. Alloys Comp.* **219**, 119 (1995).
13. P. A. Alekseev, E. V. Nefedova, U. Staub et al., *Phys. Rev. B* **63**, 064411 (2001).
14. J.-M. Mignot, P. A. Alekseev, K. S. Nemkovski et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 247204 (2005).
15. K. S. Nemkovski, J.-M. Mignot, P. A. Alekseev et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 137204 (2007).
16. P. A. Alekseev, J.-M. Mignot, K. S. Nemkovski et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 2631 (2004).
17. К. С. Немковский, П. А. Алексеев, Ж.-М. Миньо, В. Н. Лазуков, *ФТТ* **52**, 878 (2010).
18. P. A. Alekseev, K. S. Nemkovski, J.-M. Mignot et al., *Phys. Rev. B* **89**, 115121 (2014).
19. K. S. Nemkovski, P. A. Alekseev, J.-M. Mignot et al., *Phys. Rev. B* **81**, 125108 (2010).
20. P. A. Alekseev, K. S. Nemkovski, J.-M. Mignot et al., *Sol. St. Sci.* **14**, 1584 (2012).
21. F. Iga, S. Hiura, J. Klijn et al., *Physica B* **259–261**, 312 (1999).