

Особенности локальной структуры редкоземельных додекаборидов RB_{12} ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)

А. П. Менушенков,¹⁾ А. А. Ярославцев, И. А. Залужный, А. В. Кузнецов, Р. В. Черников⁺,
Н. Ю. Шицевалова*, В. Б. Филиппов*

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

⁺ DESY Photon Science, D-22607, Hamburg, Germany

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

Поступила в редакцию 25 июня 2013 г.

Методом EXAFS-спектроскопии определены параметры локальной кристаллической структуры додекаборидов RB_{12} ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Показано, что колебания редкоземельного (РЗ) иона относительно борного каркаса хорошо описываются гармоническим приближением. Вместе с тем при определении длины связи $\text{R}-\text{B}$ необходимо учитывать смещение РЗ-ионов из равновесных положений кристаллической структуры. Проведенный анализ спектров рентгеновского поглощения (EXAFS-спектров) позволил зафиксировать во всех исследованных соединениях смещение 1–6 процентов РЗ-ионов на величину порядка 0.2–0.3 Å, которое при низкой температуре ведет к формированию фазы каркасного стекла.

DOI: 10.7868/S0370274X13150095

Додекабориды редкоземельных (РЗ) металлов RB_{12} кристаллизуются в решетке типа NaCl , в которой позиции Na занимают РЗ-ионы R^{3+} , а в позициях Cl располагаются кубооктаэдры B_{12} (рис. 1) [1]. В

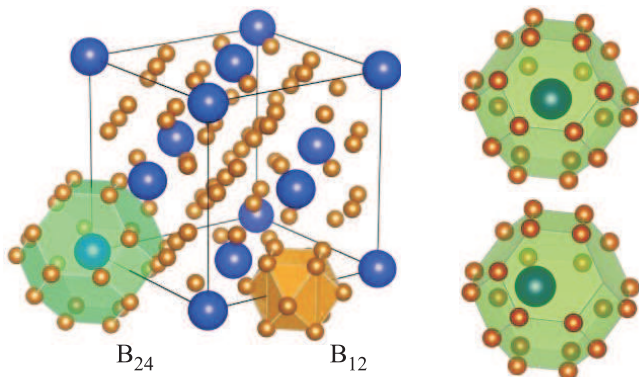


Рис. 1. Элементарная ячейка RB_{12} . Справа показано ближайшее окружение редкоземельного иона, находящегося в центре усеченного октаэдра, состоящего из 24 атомов бора (вверху), и смещенного из центра октаэдра, содержащего вакансию бора (внизу)

результате в первой координационной сфере вокруг иона редкоземельного элемента находится 24 атома бора, образующих усеченный октаэдр. Радиус последнего (~ 2.78 Å) оказывается существенно больше

суммы ковалентного радиуса бора (0.88 Å) [1] и радиуса ионов R^{3+} ($\lesssim 1.0$ Å) [2]. Сильные ковалентные связи атомов бора определяют большую жесткость борной подрешетки и структуры в целом, а также хорошую химическую стойкость, большую микротвердость, высокую температуру плавления и более высокие значения проводимости и теплопроводности по сравнению с соответствующими редкоземельными металлами [3–5]. Различие в заполнении $4f$ -оболочки обуславливает широкое разнообразие электронных и магнитных свойств додекаборидов, а слабость связи РЗ-ионов между собой и с подрешеткой бора – их сильную зависимость от температуры и величины магнитного поля. К примеру, соединения HoB_{12} , ErB_{12} и TmB_{12} являются антиферромагнетиками с температурой Нееля $\Theta_N = 7.38, 6.65$ и 3.28 К соответственно [1], YbB_{12} принято считать кондизолятором с температурой Кондо $T_K \sim 70$ К [6], а LuB_{12} представляет собой сверхпроводник с критической температурой $T_c = 0.44$ К [7]. Сильные электронные корреляции, зависящие от особенностей локального окружения РЗ-ионов, оказывают дополнительное влияние на свойства редкоземельных додекаборидов.

По данным рентгеноструктурного анализа LuB_{12} при комнатной температуре часть ионов лютетия смещена на расстояние 0.36 Å в направлении квадратной грани усеченного октаэдра B_{24} [1]. Это от-

¹⁾ e-mail: menushen@htsc.mephi.ru

ражается в низкотемпературных свойствах соединения. В работах [8, 9] сообщается о наблюдении в LuB_{12} аномалий Шоттки в низкотемпературной теплоемкости, бозонного пика в спектрах комбинационного рассеяния, который должен отсутствовать в кубической структуре, а также максимума вблизи $T \sim 60$ К на температурных зависимостях коэффициента Холла и магнитной восприимчивости. Указанные аномалии, по мнению авторов [8, 9], связаны с формированием фазы каркасного стекла при смещении части редкоземельных ионов из центрально-симметричных позиций в усеченных октаэдрах B_{24} . Концентрация смещенных ионов в 5–7%, оцененная из низкотемпературных данных по теплоемкости и спектров комбинационного рассеяния [10], существенно превышает их долю при комнатной температуре (1–2 ат. % [1]).

Наиболее вероятной причиной смещения редкоземельных ионов является наличие вакансий в подрешетке бора [1, 8], вызывающих нарушение сферической симметрии потенциала, в котором колеблется РЗ-ион. При этом в магнитных соединениях дополнительное влияние может оказывать эффект Яна–Теллера. В данной работе методом спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS) исследована локальная структура магнитных (HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12}) и немагнитных (YbB_{12} , LuB_{12}) додекаборидов. Показано, что смещение РЗ-ионов наблюдается во всех соединениях, а доля смещенных ионов растет с понижением температуры.

Монокристаллы высокого качества были выращены методом индукционной зонной плавки в атмосфере инертного газа из предварительно синтезированных порошков RB_{12} (детали см. в [1]). Исходными материалами для синтеза боридов служили соответствующие РЗ-оксиды чистотой 4N и аморфный бор чистотой 3N. Монокристаллы перемалывались в агатовой ступке. На порошках измерялись спектры рентгеновского поглощения. Контрольный эксперимент, проведенный на монокристалле LuB_{12} , показал, что измельчение не искажает спектры. Спектры рентгеновского поглощения снимались на станции С накопительного кольца DORIS III синхротронного центра HASYLAB/DESY в диапазоне температур 11–300 К выше L_3 -краев поглощения редкоземельных элементов. При этом поглощение выше L_2 -краев ограничило верхнюю границу спектров в импульсном пространстве величиной $15\text{--}16 \text{ \AA}^{-1}$. Энергетическое разрешение двухкристального монохроматора Si (111), отстроенного на 50% от максимума интенсивности для подавления высших гармоник излучения, составляло около 1.2 эВ. Стабиль-

ность температуры измерений в прокачанном гелиевом криостате обеспечивалась с точностью не хуже ± 1 К при комнатной температуре и ± 0.1 К при 11 К. Выделение, фурье-анализ и моделирование EXAFS-функций осуществлялись с помощью программного комплекса VIPER [11].

Модуль фурье-преобразования EXAFS-функций, выделенных из измеренных спектров (рис. 2), с точ-

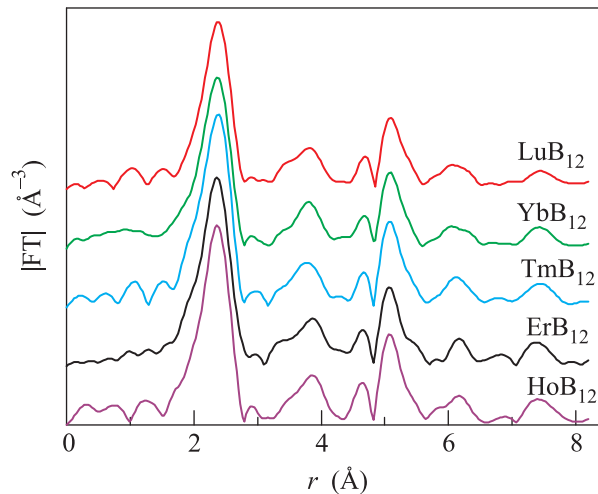


Рис. 2. Модули фурье-преобразования EXAFS-функций $\chi(k)k^2$ при $T = 11$ К. Пики при $r \simeq 2.5$ и 5.1 \AA отвечают первой и второй координационным сферам РЗ-иона

ностью до фазы отвечает парной функции радиального распределения атомов (PRDF) в локальном окружении редкоземельного элемента. Хорошо выраженные максимумы при $r_1 \simeq 2.5 \text{ \AA}$ и $r_2 \simeq 5.1 \text{ \AA}$ отвечают координационным сферам окружения РЗ-иона, содержащим, соответственно, 24 атома бора и 12 редкоземельных ионов. EXAFS-функция моделировалась с учетом обеих сфер. Однако настоящая работа посвящена анализу расположения РЗ-ионов относительно борного каркаса. Поэтому результаты приводятся лишь для связи R–B.

Для определения параметров локальной структуры из измеренных спектров EXAFS-функция $\chi(k)$ моделировалась в традиционном гармоническом приближении в соответствии со стандартной формулой:

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_n \frac{N_n |f_n(k)|}{kr_n^2} \sin(2kr_n + \phi_n) e^{-2k^2 \sigma_n^2}, \quad (1)$$

где N_n – координационное число, r_n – средний радиус n -й координационной сферы, σ_n^2 – среднеквадратичное отклонение межатомного расстояния от его среднего значения, называемое фактором Дебая–

Валлера. Масштабный множитель S_0^2 учитывает влияние многоэлектронных эффектов. Амплитуды $f_n(\pi, k)$ и фазы обратного рассеяния $\phi_n(\pi, k)$ рассчитывались с использованием программы FEFF9 [12].

В результате моделирования были определены температурные зависимости длин межатомных связей и факторов Дебая–Валлера (рис. 3). Полученные

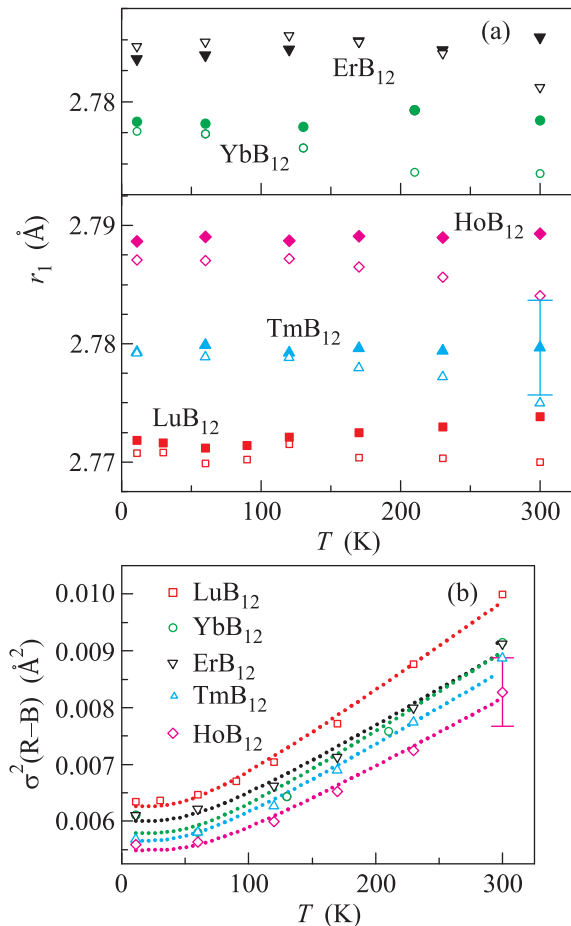


Рис. 3. Температурные зависимости длин (а) и факторов Дебая–Валлера (б) связей R–B и их подгонка с помощью модели Эйнштейна (пунктир). Открытые значки соответствуют приближению идеальной структуры, а заполненные — моделированию с учетом смещения РЗ-ионов. Смещение кривых на рис. (б) связано с увеличением статического беспорядка в ряду HoB_{12} – LuB_{12} (см. таблицу)

величины межатомных расстояний R–B хорошо согласуются с данными рентгеновской дифракции. В пределах погрешности расстояние R–B слабо растет с уменьшением температуры.

Температурные зависимости факторов Дебая–Валлера были проанализированы в приближении гармонической модели Эйнштейна:

$$\sigma^2 = \sigma_s^2 + \frac{\hbar^2}{2Mk_B\Theta_E} \text{cth} \left(\frac{\Theta_E}{2T} \right), \quad (2)$$

где не зависящий от температуры вклад σ_s^2 соответствует статическому разупорядочению атомов, второе слагаемое описывает парные колебания атомов, а температура Эйнштейна Θ_E характеризует жесткость связи. Поскольку атомы бора связаны между собой жесткими ковалентными связями, в первом приближении можно считать, что усеченный октаэдр B_{24} практически не деформируется и РЗ-ион колеблется относительно него как целого. Поэтому в выражении (2) величина M рассчитывалась как приведенная масса редкоземельного атома и 24 атомов бора. Такое приближение успешно апробировано в работе [13] для РЗ-иона, находящегося в жестком икосаэдре из 12 атомов группы пниктогенов. Критерием его адекватности может служить соответствие температуры Эйнштейна, получаемой в процессе моделирования, ее величине, определяемой из других экспериментов.

Полученные значения температур Эйнштейна и статических факторов Дебая–Валлера приведены в таблице. Длина связи R–B монотонно убывает в ряду HoB_{12} – LuB_{12} примерно на 0.017 Å при $T = 11$ K (рис. 3). Радиус же редкоземельных ионов уменьшается более чем вдвое сильнее, от 0.901 до 0.861 Å [2]. Вследствие этого жесткость связи должна падать. Последнее подтверждается уменьшением температуры Эйнштейна в ряду HoB_{12} – LuB_{12} (см. таблицу).

Полученная для LuB_{12} температура Эйнштейна хорошо согласуется с энергиями колебаний РЗ-иона, определенными из измерений низкотемпературной теплоемкости, $\Theta_E = (162\text{--}171)$ K [10], неупругого рассеяния нейтронов, ~ 15 мэВ [14], микроконтактных спектров, ~ 14 мэВ [15]. Это подтверждает правомерность использованного приближения. Отметим также, что стандартный выбор эффективной массы, составленной из масс РЗ-атома и одного атома бора, более чем вдвое завышает величины Θ_E .

Приведенный анализ показывает, что локальная структура додекаборидов RB_{12} достаточно хорошо описывается моделированием EXAFS-функции в приближении идеальной решетки, в котором парная функция радиального распределения атомов является функцией Гаусса. Вместе с тем достаточно большая величина статического фактора Дебая–Валлера (см. таблицу) и нефизичный рост длины связи R–B с понижением температуры могут быть вызваны ста-

Параметры локальной структуры соединений RB_{12} при $T = 11 \text{ К}$

	$\sigma_s^2,$ 10^{-4} \AA^2	$\Theta_E,$ К	$r_1,$ \AA	$\Delta r,$ \AA	$l,$ %
HoB_{12}	37(2)	206(6)	2.789(4)	0.175(4)	73
ErB_{12}	44(3)	200(13)	2.783(4)	0.194(4)	64
TmB_{12}	45(2)	176(9)	2.779(4)	0.206(4)	24
YbB_{12}	47(3)	173(8)	2.778(4)	0.262(4)	77
LuB_{12}	55(2)	160(10)	2.772(4)	0.295(4)	91

тическим смещением части редкоземельных ионов от центрального положения внутри B_{24} . Его можно учесть следующим образом.

При смещении РЗ-иона вдоль различных направлений, например к центру квадратной грани усеченного октаэдра B_{24} или к одному из атомов бора, образуется несколько наборов расстояний R–B. Каждый из них можно описать своим гауссианом. В результате интегральная PRDF, составленная из нескольких гауссианов, сильно уширяется, а ее амплитуда уменьшается. В этом случае следует использовать апробированный в работах [16, 17] метод моделирования EXAFS-функции с произвольной PRDF:

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_n \frac{N_n |f_n(k)|}{k} \int \frac{g_n(r) \sin(2kr_n + \phi_n) dr}{r^2},$$

где $g_n(r)$ – PRDF n -й координационной сферы, нормированная на координационное число $N_n = \int g_n(r) dr$. В нашем случае PRDF первой координационной сферы можно составить из функции Гаусса для несмещенных ионов и низкой широкой “подставки”, соответствующей смещенным ионам, с весами, равными долям несмещенных и смещенных ионов.

При смещении образуются различные наборы расстояний между РЗ-ионом и ионами бора. Их анализ показал, что вне зависимости от направления смещения PRDF смещенных ионов хорошо аппроксимируются суммой двух гауссианов. Поэтому в данной работе полная PRDF первой координационной сферы моделировалась в виде

$$g_1(r) = \frac{1-Q}{\sqrt{2\pi\sigma_1^2}} e^{-(r-r_1)^2/2\sigma_1^2} + \frac{Q}{2\sqrt{2\pi\sigma_2^2}} \left[e^{-\frac{(r-r_1-\Delta r)^2}{2\sigma_2^2}} + e^{-\frac{(r-r_1+\Delta r)^2}{2\sigma_2^2}} \right]. \quad (3)$$

Зесь первое слагаемое соответствует вкладу несмещенных ионов, второе – смещенных, Q – доля смещенных ионов, а остальные параметры описывают форму и положение максимумов PRDF.

Полученные температурные зависимости доли смещенных ионов и величин смещения показаны на

рис. 4. Доля смещенных ионов немного уменьшается с ростом температуры. Ее величина зависит от

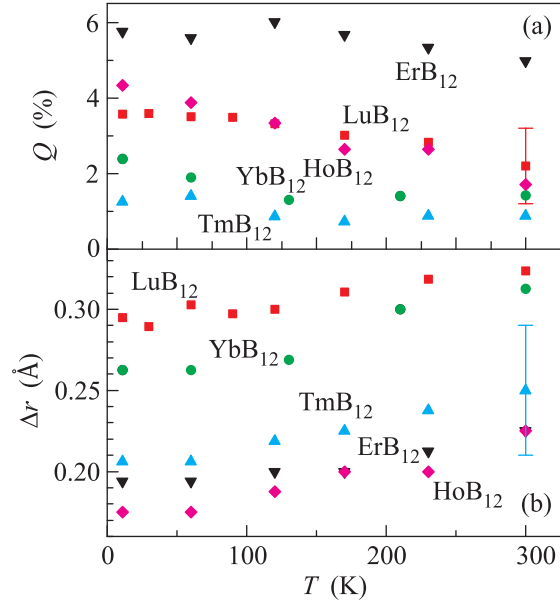


Рис. 4. Температурные зависимости доли смещенных РЗ-ионов (а) и величин смещений (б)

типа редкоземельного элемента и не превышает 6% (для ErB_{12}), а минимальное значение составляет всего 1% (для TmB_{12}). Величина смещения монотонно возрастает при переходе от Ho к Lu. Это коррелирует с ростом степени разупорядочения решетки, характеризуемой величиной статического фактора Дабая–Валлера (см. таблицу). Отметим, что величина смещения уменьшается с понижением температуры и перестает зависеть от нее в области $T \sim 60 \text{ К}$, в которой наблюдается максимум температурных зависимостей коэффициента Холла и магнитной восприимчивости [9].

Малость доли смещенных ионов определяет достаточно большую погрешность моделирования. В то же время приближение идеальной решетки дает неплохое описание локальной структуры. Поэтому достоверность результатов моделирования требует дополнительной аргументации с помощью статистического критерия Фишера [18].

Экспериментальный ($y(k_i)$) и модельный ($y_m(k_i)$) спектры представляют собой набор точек в k -пространстве. Для каждой модели можно вычислить параметр χ^2 , характеризующий качество подгонки:

$$\chi^2 = \frac{p}{N} \sum_{i=1}^N \frac{[y(k_i) - y_m(k_i)]^2}{\epsilon_i^2},$$

где N – количество точек в спектрах, ϵ_i^2 – погрешность определения экспериментальной величины $y(k_i)$, p – число независимых параметров, определяемых из экспериментального спектра [19]. Согласно критерию Фишера модель 2, зависящая от p_2 параметров, лучше описывает экспериментальные данные, чем модель 1, зависящая от меньшего числа $p_1 \leq p_2$ параметров, если выполняется неравенство

$$\chi_2^2 < \chi_1^2 \left(1 + \frac{p_2 - p_1}{p - p_2} F_{(p_2 - p_1, p - p_2)}^l \right)^{-1},$$

где $F_{(\mu, \nu)}^l$ – распределение Фишера–Снедекора со степенями свободы μ, ν и уровнем значимости, соответствующим максимальному значению l , при котором данное неравенство выполняется. Величина l определяет вероятность, с которой модель 2 оказывается лучше модели 1.

Сравнение двух описанных выше моделей показало, что для всех исследованных додекаборидов, кроме TmB_{12} , у которого доля смещенных ионов минимальна, учет смещения дает более достоверные результаты с уровнем значимости, превышающим 60 % (см. таблицу). Чтобы выявить причину смещения РЗ-ионов, проанализируем описывающие его параметры.

На величину смещения оказывает влияние жесткость связи R–B, а в магнитных соединениях – еще и обменное взаимодействие. Для исследованных образцов характерный масштаб энергии упругой связи, $\Theta_E \sim 200$ К, более чем на порядок превосходит характерную величину обменной энергии, $\Theta_N < 7.5$ К. Поэтому можно полагать, что влияние последней на величину смещения будет слабым. В таком случае смещение должно быть обратно пропорциональным жесткости связи. Это подтверждается полученными данными. На рис. 4 в ряду LuB_{12} – HoB_{12} прослеживается хорошая корреляция обратных величин смещения с температурами Эйнштейна.

Доля смещенных ионов в ряду LuB_{12} – HoB_{12} меняется нерегулярно. Видимо, ее величина связана с небольшим дефицитом бора в образцах, что определяется особенностями фазовых диаграмм редкоземельных боридов. При этом в додекаборидах число вакансий бора вдвое меньше числа смещенных ионов, т.к. каждый атом бора соединяет координационные сферы двух РЗ-ионов (см. рис. 1).

Таким образом, анализ EXAFS-спектров соединений RB_{12} с использованием PRDF произвольной формы позволил зафиксировать во всех исследованных додекаборидах смещение 1–6 % РЗ-ионов на величину порядка 0.2–0.3 Å из центра усеченных октаэдров B_{24} . Разумно предположить, что при смещении

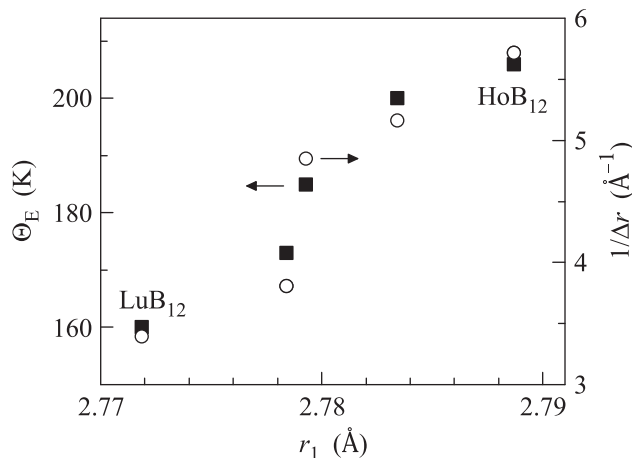


Рис. 5. Изменение Θ_E и $1/\Delta r$ в ряду LuB_{12} – HoB_{12}

формируется двухъямный потенциал с минимумами в центре и в смещенном положении, влияние которого на физические свойства редкоземельных додекаборидов подробно обсуждалось в работе [8].

Работа частично поддержана РФФИ (грант # 12-02-12077-офи_м). Авторы выражают благодарность программному комитету DESY Photon Science за предоставленную возможность измерений EXAFS-спектров (проект # I-20110886). Авторы признательны Н.Е. Случанко и В.В. Глушкову за многочисленные полезные дискуссии.

1. H. Werheit, V. Filipov, K. Shirai et al., J. Phys.: Condens. Matter **23**, 065403 (2011).
2. R. D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
3. J. Etourneau and P. Hagenmuller, Philos. Mag. B **52**, 589 (1985).
4. S. Gabáni, I. Bat'ko, K. Flachbart et al., J. Magn. Magn. Mater. **207**, 131 (1999).
5. Н. Е. Случанко, А. В. Богач, В. В. Глушков и др., ЖЭТФ **135**, 776 (2009).
6. H. Okamura, S. Kimura, H. Shinozaki et al., Phys. Rev. B **58**, R7496 (1998).
7. J. Teyssier, R. Lortz, A. Petrovic et al., Phys. Rev. B **78**, 134504 (2008).
8. Н. Е. Случанко, А. Н. Азаревич, А. В. Богач и др., ЖЭТФ **140**, 536 (2011).
9. Н. Е. Случанко, А. Н. Азаревич, А. В. Богач и др., ЖЭТФ **138**, 315 (2010).
10. N. Sluchanko, S. Gavrilkin, K. Mitsen et al., J. Supercond. Nov. Magn. **26**, 1663 (2013).
11. K. V. Klementev, J. Phys. D: Applied Phys. **34**, 209 (2001).
12. J. J. Rehr, J. J. Kas, and D. F. Vila, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 5503 (2010).
13. M. Mizumaki, S. Tsutsui, T. Uruga et al., J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 074603 (2011).

14. E. V. Nefedova, P. A. Alekseev, J.-M. Mignot et al., *Phys. Rev. B* **60**, 13507 (1999).
15. K. Flachbart, P. Alekseev, G. Grechnev et al., in *Rare Earths: Research and Applications* (ed. by K.N. Delfrey), Nova Science Publishers, Inc., N.Y., 2008.
16. А. П. Менушенков, К. В. Клементьев, П. В. Конарев и др., *Письма в ЖЭТФ* **67**, 977 (1998).
17. A. P. Menushenkov and K. V. Klementev, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 3767 (2000).
18. K. V. Klementev, *J. Synchrotron Rad.* **8**, 270 (2001).
19. E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **48**, 9825 (1993).