

## Комментарий к статье “Особенности локальной структуры редкоземельных додекаборидов $\text{RB}_{12}$ ( $\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ )” (Письма в ЖЭТФ 98(3), 187 (2013))

Н. Е. Случанко, А. Н. Азаревич, С. Ю. Гаврилкин<sup>+</sup>, В. В. Глушков, С. В. Демишев, Н. Ю. Шицевалова<sup>×</sup>,  
В. Б. Филиппов<sup>×</sup>

Институт общей физики им. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>+</sup> Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>×</sup> Институт проблем Материаловедения НАНУ, 03680 Киев, Украина

Поступила в редакцию 3 сентября 2013 г.

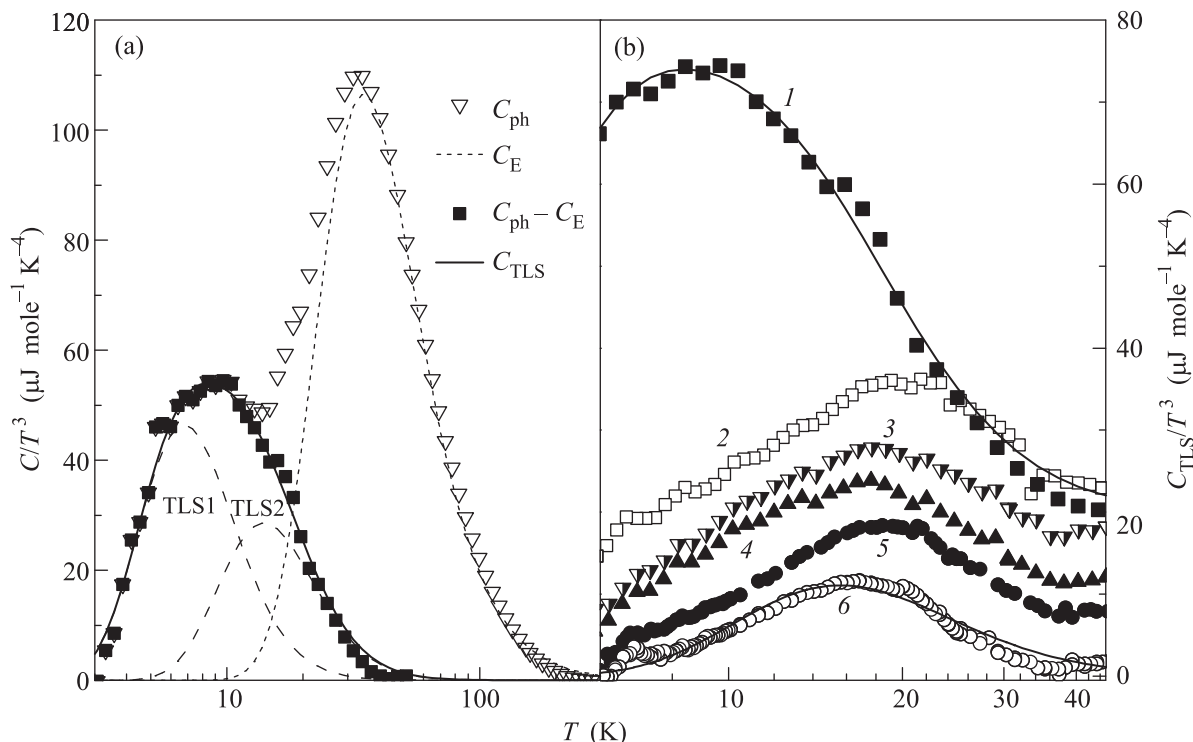
DOI: 10.7868/S0370274X13210121

Комментируемая статья посвящена исследованию факторов, характеризующих разупорядочение в расположении ионов редкоземельной (РЗ) подсистемы в кристаллах додекаборидов  $\text{RB}_{12}$ , в которых при  $T^* \sim 60$  К наблюдается переход в состояние каркасного стекла [1–2]. Несомненно, работа А.П. Менушенкова и др. является пионерской и отвечает мировому уровню исследований локальной структуры кристаллов с беспорядком методом EXAFS-спектроскопии. Ее авторами при изучении локальной структуры в исследованных соединениях  $\text{RB}_{12}$  впервые зафиксировано смещение 1–6% РЗ-ионов из центральных положений в усеченных октаэдрах  $\text{B}_{24}$  на расстояния порядка 0.2–0.3 Å. Установлено, что с понижением температуры доля смещенных РЗ-ионов в матрице  $\text{RB}_{12}$  растет. При этом характерная частота квазилокальных колебаний редкоземельных ионов и обратная величина их смещений оказываются непосредственно связанными между собой. К комментируемой статье возникают два основных вопроса: 1) действительно ли точность EXAFS-исследований позволяет правильно оценить смещения столь небольшого количества РЗ-ионов ( $Q = 1\text{--}6\%$ , см. рис. 4а статьи); 2) почему выполненный авторами анализ локальной структуры не позволяет зарегистрировать переход в фазу каркасного стекла при  $T^* \sim 60$  К в редкоземельных додекаборидах, хотя такой переход был обнаружен при исследованиях зарядового транспорта в [2]?

В качестве веского аргумента в пользу справедливости EXAFS-оценок, выполненных в указанной статье, ниже приведены результаты измерений низкотемпературной теплоемкости монокристаллических

образцов соединений  $\text{Lu}^N\text{B}_{12}$  с различным изотопическим составом по бору ( $N=10, 11$  и с естественной смесью изотопов (nat)) до и после их высокотемпературного отжига в контейнерах в окружении бора ( $T_{\text{ан}} \sim 1700$  °С,  $t \sim 12$  ч), а также твердых растворов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}$  с малым содержанием циркония ( $x = 0.01$  и  $0.1$ ). Выполнена количественная оценка доли ионов  $\text{Lu}^{3+}$ , располагающихся в нецентросимметричном положении в кубооктаэдрах  $\text{B}_{24}$ . Полученный результат сравнивается с данными EXAFS-анализа комментируемой статьи. Измерения теплоемкости в интервале 2–300 К осуществлялись на установке PPMS-9 (Quantum Design, США) Центра коллективного пользования ФИАН. Исследованные монокристаллы были синтезированы в ИПМ НАНУ.

Температурные зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  монокристаллов на основе  $\text{LuB}_{12}$  при постоянном давлении в целом аналогичны представленным в [1, 3]. При этом выше 30 К кривые  $C_p(T)$  для всех указанных образцов практически совпадают, тогда как при низких температурах наблюдаются заметные различия в поведении теплоемкости. Анализ теплоемкости в предположении аддитивности вкладов в  $C_p(T)$  позволяет выделить: (i) дебаевский вклад от жесткого ковалентного каркаса, сформированного атомами бора, с температурой Дебая  $\theta_D \approx 1190$  К, (ii) эйнштейновский вклад  $C_E$  от квазилокальных колебаний РЗ-ионов в полостях октаэдров  $\text{B}_{24}$  с  $\theta_E \approx (162\text{--}173)$  К (для примера  $C_E(T)$  для  $\text{Lu}^{10}\text{B}_{12}$  представлена на панели (а) рисунка), (iii) электронную теплоемкость с коэффициентом Зоммерфельда  $\gamma \approx 3.3$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>), (iv) вклад



(а) – Эйнштейновский ( $C_E$ ) и Шоттки ( $C_{TLS} = C_{TLS1} + C_{TLS2}$ ) вклады в фононную теплоемкость  $C_{ph}$  в представлении  $C/T^3 = f(T)$  и их аппроксимация соответствующими соотношениями для кристалла  $\text{Lu}^{10}\text{B}_{12}$ . (б) – Шоттки-вклады для различных монокристаллических образцов на основе  $\text{LuB}_{12}$ : 1 и 2 –  $\text{Lu}^{10}\text{B}_{12}$  до и после высокотемпературного отжига, 3 и 4 –  $\text{Lu}^{11}\text{B}_{12}$  до и после высокотемпературного отжига, 5 –  $\text{Zr}_{0.1}\text{Lu}_{0.9}\text{B}_{12}$  и 6 –  $\text{Zr}_{0.01}\text{Lu}_{0.99}\text{B}_{12}$ . Для удобства кривые 2–6 сдвинуты по вертикали с шагом 5 мкДж·моль $^{-1}$ ·К $^{-4}$

$C_{Sh}$ , являющийся суммой двух шоттки-компонент двухуровневых систем (в качестве примера вклады TLS1 и TLS2, где TLS – two-level-systems, для  $\text{Lu}_{10}\text{B}_{12}$  показаны на рисунке), каждая из которых описывается стандартным соотношением:

$$\frac{C_{Shi}}{T^3} = \frac{N_i}{T^3} \left( \frac{\Delta E_i}{T} \right)^2 \frac{e^{\Delta E_i/T}}{(e^{\Delta E_i/T} + 1)^2}. \quad (1)$$

Дебаевская (i) и электронная (iii) составляющие теплоемкости всех исследуемых кристаллов на основе додекаборида лютетия при используемой аппроксимации суммой вкладов сохраняются неизменными. При этом подбор параметров  $\theta_E$ ,  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ ,  $N_1$  и  $N_2$  в эйнштейновском вкладе (ii) и вкладе Шоттки (iv) позволяет получить хорошее соответствие модельных и экспериментальной кривых. Отметим, что в  $C_{Sh}(T)$  компонента TLS1 с энергией расщепления  $\Delta E_1/k_B = (23-35)$  К и концентрацией  $N_1 = 0.005-0.01$  является малой поправкой к результату аппроксимации низкотемпературной теплоемкости эйнштейновским и TLS2-вкладом.

В таблице представлены полученные в рамках описанной процедуры значения основных парамет-

Параметры эйнштейновского вклада и вклада Шоттки в теплоемкость и концентрация вакансий бора в  $\text{RB}_{12}$

$\text{RB}_{12}$	$\Theta_T, \text{K}$	$N_{\text{TLS2}}$	$n_v$	$\Delta_2/k_B, \text{K}$
$\text{Lu}^{10}\text{B}_{12}$	171.8	0.08	0.04	78.6
$\text{Lu}^{10}\text{B}_{12}$ (отожженный)	173.2	0.081	0.04	96.4
$\text{Lu}^{11}\text{B}_{12}$	165.6	0.054	0.027	59.4
$\text{Lu}^{11}\text{B}_{12}$ (отожженный)	170.5	0.056	0.028	91.9
$\text{Lu}^{\text{nat}}\text{B}_{12}$	162.2	0.067	0.033	51.0
$\text{Lu}^{\text{nat}}\text{B}_{12}$ (отожженный)	170	0.043	0.022	82.8
$\text{Lu}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{B}_{12}$	166.7	0.032	0.016	79.1
$\text{Lu}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{B}_{12}$	170.1	0.057	0.028	91,5

ров  $\theta_E$ ,  $\Delta E_2$  и  $N_2 \equiv Q$ . Как видно из рисунка и таблицы, найденные значения температуры Эйнштейна  $\theta_E$  находятся в пределах 162–173 К. При этом частота колебаний РЗ-ионов (энергия квазилокальной моды) увеличивается как при переходе от кристаллов с естественной смесью изотопов бора  $\text{Lu}^{\text{nat}}\text{B}_{12}$  к изотопически чистым соединениям  $\text{Lu}_{10}\text{B}_{12}$  и  $\text{Lu}_{11}\text{B}_{12}$ , так и при высокотемпературном отжиге кристаллов и замещении лютетия цирконием. По-видимому, это свя-

зано с уменьшением амплитуды случайного потенциала как при устранении беспорядка замещения  $^{10}\text{B}$ – $^{11}\text{B}$ , так и при обусловленной высокотемпературным отжигом диффузии собственных дефектов в наиболее устойчивые положения в структуре кристаллов  $\text{RB}_{12}$ . В случае твердых растворов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}$  с  $x = 0.01$  и  $0.1$  наблюдаемый рост  $\theta_E$  следует связать с эффектами замещения более тяжелых ионов  $\text{Lu}^{3+}$  легкими ионами  $\text{Zr}^{4+}$ . В пользу такого вывода свидетельствуют также и результаты исследований фононных спектров  $\text{LuB}_{12}$  и  $\text{ZrB}_{12}$ , выполненных в [4] методом неупругого рассеяния нейтронов. Авторами [4] было показано, что характерная энергия бездисперсионной фононной моды меняется от  $15$  мэВ в  $\text{LuB}_{12}$  до  $17.5$  мэВ в  $\text{ZrB}_{12}$ . Подчеркнем, что найденное в [4] для  $\text{LuB}_{12}$  значение энергии низкочастотных колебаний ионов  $\text{Lu}^{3+}$  с хорошей точностью соответствует как величине  $\theta_E = (162\text{--}173)$  К, полученной нами из измерений теплоемкости (см. таблицу), так и результату анализа EXAFS-спектров  $\text{LuB}_{12}$  в комментируемой статье ( $\theta_E = 160(10)$  К).

При оценке доли смещенных ионов  $\text{Lu}^{3+}$  основным является шоттки-вклад в теплоемкость  $\text{LuB}_{12}$  (TLS2 на рисунке). Учитывая слабую связь РЗ-иона с борной подрешеткой в сочетании со значительным количеством вакансий бора и других собственных дефектов в структуре  $\text{UB}_{12}$  [5], следует ожидать формирования двухямных потенциалов при смещении ионов  $\text{Lu}^{3+}$  из центрального положения в октаэдрах  $\text{B}_{24}$ . Согласно подходу, предложенному в [1, 3], энергия  $\Delta E_2/k_B = (51\text{--}97)$  К при этом должна быть сопоставлена барьеру в двухямном потенциале. Концентрация  $N_2 \equiv Q = (3\text{--}8)\%$  TLS2<sup>1)</sup> (см. таблицу) отвечает числу ионов лютетия, смещенных из центрального положения в ячейках  $\text{B}_{24}$ . Полученный результат хорошо согласуется с концентрацией  $Q(11\text{ К}) = 3.6\%$ , найденной при низких температурах из EXAFS-измерений (см. рис. 4а комментируемой статьи). Поскольку, вакансионность по бору является основным способом формирования собственных дефектов в структуре  $\text{RB}_{12}$  и при этом каждая вакансия бора обеспечивает смещение из центра октаэдра  $\text{B}_{24}$  двух соседних с ней РЗ-ионов, число вакансий бора может быть оценено как  $n_v = N_2/2 = (1.6\text{--}4)\%$  в хорошем согласии с результатами структурных и ЯМР-исследований высших боридов РЗ-металлов [5]. Отметим, что при высокотемпературном отжиге образцов  $\text{Lu}^{10}\text{B}_{12}$  и  $\text{Lu}^{11}\text{B}_{12}$  кон-

центрация вакансий  $n_v = N_2/2$  практически не меняется, тогда как в  $\text{Lu}^{\text{nat}}\text{B}_{12}$  число вакансий значительно уменьшается (см. таблицу). Это, по-видимому, свидетельствует о значительном различии коэффициентов диффузии бора в данных соединениях. Кроме того, как высокотемпературный отжиг образцов  $\text{Lu}^N\text{B}_{12}$  всех составов, так и замещение лютетия цирконием в  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}$  приводит к повышению барьера  $\Delta E_2$ . При этом в последнем случае с ростом  $x(\text{Zr})$  также возрастает и концентрация собственных дефектов в структуре  $\text{RB}_{12}$  (см. таблицу).

В  $\text{RB}_{12}$  при переходе в фазу каркасного стекла представляется естественным ожидать резкого уменьшения амплитуды колебаний РЗ-ионов при их локализации ниже температуры стеклования ( $T < T^* \approx \Delta E_2$ ) в окрестности одного из минимумов двухямного потенциала. На наш взгляд, отсутствие смены режима на зависимости среднеквадратичных смещений от температуры при  $T^* \sim 60$  К следует связать с формированием в изучаемых кристаллах неравновесного (возбужденного) состояния при их облучении от синхротронного источника рентгеновскими квантами высоких энергий ( $> 8$  кэВ) большой плотности с дальнейшим их исследованием XANES- и EXAFS-методами. В такой ситуации перехода в фазу каркасного стекла при температурах ниже  $T^*$  в исследуемых на синхротроне образцах  $\text{RB}_{12}$  практически не наблюдается. В результате в интервале  $T \ll T^*$  вместо резкого уменьшения амплитуды колебаний РЗ-ионов при их локализации в окрестности одного из минимумов двухямного потенциала ниже температуры стеклования, как и в случае промежуточных температур  $T > T^*$ , по-прежнему наблюдаются большие среднеквадратичные смещения при тепловом движении в полостях октаэдров  $\text{B}_{24}$ .

1. Н. Е. Случанко, А. Н. Азаревич, А. В. Богач и др., ЖЭТФ **140**, 536 (2011).
2. Н. Е. Случанко, А. Н. Азаревич, А. В. Богач и др., ЖЭТФ **138**, 315 (2010).
3. N. Sluchanko, S. Gavrilkin, K. Mitsen et al., J. Supercond. Nov. Magn. **26**, 1663 (2013).
4. A. V. Rybina, K. S. Nemkovski, P. A. Alekseev et al., Phys. Rev. B **82**, 024302 (2010).
5. Z. Fojud, P. Herzig, O. J. Zogal et al., Phys. Rev. B **75**, 184102 (2007).

<sup>1)</sup> При определении  $N_1$  и  $N_2$  авторами [1] была допущена арифметическая ошибка, в результате которой значения  $N_1$  и  $N_2$  оказались завышены в 8.31 раза.