Особенности кристаллической структуры в окрестности квантовой критической точки и при переходе металл-изолятор в додекаборидах Tm_{1-x}Yb_xB₁₂

Н. Е. Случанко^{а,b 1)}, А. П. Дудка^{с,a}, О. Н. Хрыкина^{с,a}, Н. Б. Болотина^с, А. Н. Азаревич^{а,b}, А. В. Богач^а, С. Ю. Гаврилкин^d, С. В. Демишев^{,b}, А. В. Духненко^e, Н. Ю. Шицевалова^e, В. Б. Филипов^e, С. Габани^{f 2)}, К. Флахбарт^{f 2)}

^аИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

^b Московский физико-технический институт (Госуниверситет), 141700 Долгопрудный, Россия

^сИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333 Москва, Россия

^dФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

^е Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, 03680 Киев, Украина

^f Институт экспериментальной физики САН, 040 01 Кошице, Словакия

Поступила в редакцию 19 октября 2018 г. После переработки 23 октября 2018 г.

По результатам измерений теплоемкости при низких и сверхнизких температурах 0.07–10 К построена магнитная фазовая диаграмма антиферромагнетиков $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$. Прецизионные исследования особенностей кристаллической структуры при комнатной температуре позволили установить, что в ряду $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ при переходе металл-изолятор с ростом x значительно (в 2–6 раз) возрастают амплитуды атомных смещений в борной и редкоземельной подрешетках, свидетельствуя о развитии при этом переходе неустойчивости электронной конфигурации ионов иттербия. Вблизи квантовой критической точки $x_c \approx 0.25$ при комнатной температуре обнаружены аномалии структурных характеристик в исследуемых додекаборидах.

DOI: 10.1134/S0370274X18220095

Введение. В сильно коррелированных электронных системах (СКЭС) наиболее значительные изменения физических свойств наблюдаются вблизи квантовых критических точек (quantum critical point – QCP) [1–5] и при переходах металл–изолятор (ПМИ) [5–9]. При этом в окрестности QCP, отвечающих фазовым переходам при нулевой температуре, такие изменения обусловлены возникновением, наряду с тепловыми, также и квантово-механических флуктуаций, что приводит с усилению корреляционных эффектов и формированию сложных многочастичных состояний [1-5]. Аналогично, при ПМИ диэлектризация свойств обычно сопровождается возникновением связанных многочастичных состояний носителей заряда, приводя к резкому уменьшению концентрации/подвижности электронов проводимости [5-9]. В [10-11] было предсказано, что развитие антиферромагнитной (АФ) неустойчивости вблизи QCP при T = 0 должно существенным образом модифицировать свойства СКЭС в широком интервале температур, включая комнатные. Одним из наиболее интересных направлений изучения пределов применимости предсказаний [10, 11] является исследование тонких деталей кристаллической структуры трехмерных кубических СКЭС вблизи квантовых критических точек, однако для выполнения такого анализа требуется предельно высокая точность рентгеноструктурных измерений.

Ранее было показано [12],что среди антиферромагнитных металлов с квантовым критическим поведением и переходом металл–изолятор додекабориды $\text{Tm}_{1-x}\text{Yb}_x\text{B}_{12}$ являются удобной модельной системой, в которой с ростом концентрации иттербия вблизи QCP $x_c \approx 0.25$ подавляется дальний AФ порядок, и для составов с x > 0.5 наблюдается резкий рост удельного сопротивления, который в YbB₁₂ при низких температурах достигает величины 10^5 [13]. Таким образом, постепенная диэлектризация свойств в ряду Tm_{1-x}Yb_xB₁₂ приводит при низких темпера-

¹⁾e-mail: nes@lt.gpi.ru

²⁾S. Gabani, K. Flachbart.

турах к переходу от АФ-металла TmB₁₂ (число 4f электронов $n_{4f} = 12$, температура Нееля $T_{\rm N} \approx 3.2$ K [12]) к узкозонному полупроводнику YbB₁₂ ($n_{4f} =$ = 12.95 [13]) с парамагнитным основным состоянием и сильными зарядовыми и спиновыми флуктуациями [13, 14]. В связи с этим, для проверки предсказаний [10, 11] и выяснения природы ПМИ представляет интерес провести при комнатной температуре прецизионные измерения особенностей кристаллической структуры твердых растворов замещения Tm_{1-x}Yb_xB₁₂ в широкой окрестности QCP и при переходе металл–полупроводник.

2. Методика эксперимента. Исследуемые работе монокристаллы твердых растворов в $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ в интервале составов $0 \leq x \leq 1$ были выращены методом вертикального бестигельного индукционного зонного плавления в атмосфере аргона. Детали получения и аттестации образцов редкоземельных додекаборидов для транспортных, тепловых и структурных исследований представлены в [15] и [16, 17] соответственно. В настоящей работе для уточнения магнитной фазовой диаграммы антиферромагнетиков $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ были выполнены исследования теплоемкости на установках PPMS-9 (Quantum Design) и минирефрижераторе растворения в широком диапазоне температур 0.07-300 К. Измерения удельного сопротивления и коэффициента Холла проводились на постоянном токе с коммутацией с использованием 5-и контактной схемы [15]. Дифракционные эксперименты выполнялись на дифрактометрах Xcalibur с CCD детектором EOS S2 производства фирмы Rigaku Oxford Diffraction и CAD4 Enraf-Nonius. Для повышения достоверности результатов структурные исследования проводились на сферических образцах размера ~0.3 мм, выполнялась калибровка CCD детектора дифрактометра [18], вводилась поправка на эффект теплового диффузного рассеяния [19], проводилась коррекция интенсивностей на поглощение излучения для эллипсоидальных образцов [20], а также были выполнены учет эффекта экстинкции [21] и уточнение вклада половинной длины волны [22]. Расчет интегральных интенсивностей проводился в программе CrysAlisPro [23]. Уточнение структурных параметров было выполнено в программах Jana2006 [24] и ASTRA [25]. В структурной модели, построенной в пр.гр. *Fm*-3*m*, ангармонический вклад в атомные смещения катионов был учтен до 6-го ранга [26].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение. *3.1. Сопротивление при ПМИ.* На рис. 1 представлены результаты измерений удельно-

го сопротивления ho(T) кристаллов $\mathrm{Tm}_{1-x}\mathrm{Yb}_x\mathrm{B}_{12}$ в



Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости удельного сопротивления $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$. На вставке показана концентрационная зависимость удельного сопротивления при T = 270 К

интервале температур 1.8–300 К. Как видно из рис. 1, для малых x наблюдается типичное для металлов уменьшение удельного сопротивления при охлаждении с низкотемпературными особенностями на зависимостях $\rho(T)$ вблизи магнитного фазового перехода при температуре Нееля T_N. С увеличением концентрации Yb магнитный переход подавляется, на кривых $\rho(T)$ появляются низкотемпературные участки роста сопротивления, и далее для составов $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ с x > 0.5 зависимости $\rho(T)$ демонстрируют полупроводниковое поведение во всем исследуемом интервале температур. При низких температурах рост удельного сопротивления при ПМИ в ряду $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ достигает ~ $2 \cdot 10^6$ (рис. 1), однако уже при комнатной температуре наблюдается значительное (~ в 7 раз) возрастание $\rho(x)$ (см. вставку на рис. 1).

Результаты выборочных измерениий эффекта Холла при T = 270 К представлены на рис. 2 в виде зависимости от состава x холловской концентрации $n_{\rm H}(x) = (R_{\rm H}e)^{-1}$. Как видно из рис. 2, $n_{\rm H}(x)$ уменьшается более, чем в 2 раза в ряду ${\rm Tm}_{1-x}{\rm Yb}_x{\rm B}_{12}$. Представленная на рис. 2 зависимость холловской подвижности $\mu_{\rm H}(x, T = 270 \,{\rm K}) = R_{\rm H}/\rho$ также обнаруживает значительное (~ в 3 раза) падение.



Рис. 2. (Цветной онлайн) Концентрационные зависимости холловской концентрации и подвижности носителей заряда при $T = 270 \,\mathrm{K}$ в $\mathrm{Tm}_{1-x} \mathrm{Yb}_x \mathrm{B}_{12}$. На вставке представлена кристаллическая структура додекаборидов

Следует отметить, что в пределах экспериментальной точности транспортные характеристики демонстрируют монотонное поведение в окрестности квантовой критической точки при $x_c \sim 0.25$ (см. вставку на рис. 1 и рис. 2). Отметим также, что оценки величины щели для YbB₁₂ приводят к значениям $E_{\rm g}/k_{\rm B} \approx 200$ K [15] и, таким образом, при комнатной температуре выполняется неравенство $T > E_{\rm g}$, и для всех составов Tm_{1-x}Yb_xB₁₂ следует ожидать металлического состояния с сильными электронными корреляциями и многочастичными эффектами. По-видимому,указанные эффекты и приводят к обнаруженной вблизи комнатной температуры перенормировке значений концентрации и подвижности.

3.2. Теплоемкость при магнитных фазовых переходах. Для уточнения магнитной фазовой диаграммы $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ в работе исследовались температурные зависимости теплоемкости (см. рис. 3). Отметим, что в двойном логарифмическом масштабе кривые C(T) для образцов различных составов практически совпадают, демонстрируя резкое уменьшение ниже 40 K, которое с хорошей точностью описывается моделью Эйнштейна для теплоемкости, обусловленной квазилокальными колебаниями редкозе-

мельных (РЗ) ионов в полостях жесткого ковалентного борного каркаса [27]. В окрестности температуры Нееля $T_{\rm N}$ на кривых C(T) наблюдается резкий рост, связанный с возникновением дальнего АФ порядка [27]. С ростом концентрации иттербия в $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ амплитуда особенности при T_N заметно уменьшается (см. вставку на рис. 3), и для составов с x > 0.26 вместо скачка на кривых C(T) регистрируется максимум. Поскольку в додекаборидах ионы иттербия находятся в состоянии с переменной валентностью (ν (Yb) ≈ 2.95 [13]), следует ожидать, что замещение магнитного Tm³⁺ на немагнитный иттербий приводит к разупорядочению и формированию миктомагнитного состояния (спиновое стекло – spin glass – SG), причем обычно максимуму теплоемкости отвечает температура перехода $T_{\rm SG}$. Полученная нами магнитная фазовая T - x диаграмма представлена на рис. 4а и содержит "скрытую" квантовую критическую точку (выше перехода АФпарамагнетик при T = 0 располагается миктомагнитная фаза) при $x_{\rm c} \approx 0.25$.

3.3. Особенности кристаллической структуры. Переходя к обсуждению результатов рентгеноструктурных исследований, отметим, что близость атомных масс и ионных радиусов Tm и Yb, как ожидается, должна приводить к сходным структурным характеристикам гцк (гранецентрированных кубических) твердых растворов $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ (кристаллическая структура представлена на вставке к рис. 2). Тем не менее, наряду с тенденцией к уменьшению постоянной решетки а при замещении тулия иттербием (лантаноидное сжатие), в окрестности квантовой критической точки $x_{\rm c} \approx 0.25$ на зависимости a(x) наблюдается аномалия, которая, очевидно, является следствием резкого уменьшения расстояний бор-катион вблизи $x_{\rm c}$ (см. кривую $d_{\rm R-B}(x)$ на рис. 4b, обозначения показаны на вставке к рис. 2). Достигнутая в работе высокая точность измерений структурных параметров позволяет также определить характер изменения расстояний между атомами бора в кластерах B₁₂ (r_{(B-B)intra}) и между соседними кластерами B_{12} ($r_{(B-B)inter}$) (см. вставку на рис. 2). Как видно из рис. 5a, вблизи x_c в $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ расстояние между кластерами В₁₂ скачком уменьшается, тогда как размер кластеров B₁₂ при этом сохраняется постоянным. Напротив, выше QCP расстояние между кластерами бора стабилизируется, а их размер $r_{(B-B)intra}$ постепенно уменьшается в интервале составов x = 0.25 - 0.7 (рис. 5а). Подчеркнем, что амплитуда изменений перечисленных выше структурных параметров $a, d_{\text{R-B}}, r_{(\text{B-B})\text{intra}}$ и $r_{(\text{B-B})\text{inter}}$ оказывается слишком малой для объяснения природы перехода



Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости теплоемкости Tm_{1-x}Yb_xB₁₂. На вставке показана низкотемпературная область, отвечающая магнитным фазовым переходам (показаны стрелками). AF, P и SG-антиферромагнитная, парамагнитная фазы и фаза спинового стекла, соответственно

металл–изолятор в интервале составов x > 0.5 и, в частности, для выяснения причин столь значительного (~ в 7 раз) роста удельного сопротивления при T = 270 K в ряду $\text{Tm}_{1-x}\text{Yb}_x\text{B}_{12}$ (рис. 1).

Для выяснения механизма, приводящего к росту $\rho(x)$ при комнатной температуре, в работе по результатам рентгеноструктурных исследований был выполнен анализ эффективных параметров среднеквадратичных атомных смещений U_B и U_R в борной и редкоземельной подсистемах соответственно. На рис. 5b представлены полученные нами концентрационные зависимости $U_{\rm B}(x)$ и $U_{\rm R}(x)$, поведение которых позволяет сделать вывод о значительном увеличении с ростом x амплитуды атомных смещений как в подрешетке бора (более, чем в 2 раза), так и для редкоземельных ионов (~ в 6 раз). Отметим, что в $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ при $x \ge 0.7$ реализуется весьма необычная ситуация, когда амплитуда смещений тяжелых редкоземельных атомов $m_{\rm A} \sim 170$ заметно превышает значения, полученные для лег-

ких атомов бора ($m_{\rm A} \sim 11$) (см. рис. 5b). Заметная аномалия на кривых $U_{\rm B}(x)$ и $U_{\rm R}(x)$ регистрируется также вблизи QCP при $x_{\rm c} \approx 0.25$ (рис. 5b). Следует подчеркнуть, что измеренные при одной, комнатной температуре значения $U_{\rm B}$ и $U_{\rm R}$ не позволяют сделать вывод о характере смещений атомов из узлов решетки [28], поскольку в общем случае смещения представляют собой сумму двух компонент – динамической (тепловые и квантово-механические колебания атома) и статической (не зависящий от температуры сдвиг атомов из узлов решетки). В то же время, полученные результаты указывают на механизм, приводящий к возрастанию удельного сопротивления в ряду $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ при комнатной температуре. Действительно, именно рост амплитуды атомных смещений в 2–6 раз, очевидно, является фактором, определяющим усиление рассеяния носителей заряда в решетке додекаборидов и приводящим к соответствующему (~ 7 раз) уменьшению проводимости (рис. 1).



Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – Магнитная фазовая T-x диаграмма, x_c – квантовая критическая точка. (b) – Концентрационные зависимости усредненного параметра кубической элементарной ячейки и расстояния бор-катион в твердых растворах Tm_{1-x} Yb_xB₁₂



Рис. 5. (Цветной онлайн) Концентрационные зависимости: (а) – расстояний бор-бор в В₁₂ кластерах $r_{(B-B)intra}$ и между кластерами $r_{(B-B)inter}$ и (b) – среднеквадратичных атомных смещений атомов бора $U_{\rm B}$ и катиона $U_{\rm R}$ в Tm_{1-x}Yb_xB₁₂

Отметим, что выполненные в [29] исследования особенностей структуры, зарядового транс-

Письма в ЖЭТФ том 108 вып. 9-10 2018

порта и оптической проводимости додекаборида Тто 19Yb0 81B12 обнаружили неравновесный характер носителей заряда и формирование динамических проводящих каналов (зарядовые страйпы), обусловленных кооперативным динамическим эффектом Яна-Теллера в борном каркасе этого соединения. Таким образом, зарегистрированное нами увеличение амплитуды среднеквадратичных атомных смещений и удельного сопротивления с ростом x, повидимому, следует связать с развитием структурной и электронной неустойчивости в ряду $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$. Как показано в [17, 29, 30], электронная неустойчивость в RB₁₂ является следствием модуляции зоны проводимости, возникающей в додекаборидах вследствие колебаний РЗ ионов вдоль выделенных направлений [110], и обусловленной изменением 5d-2p гибридизации электронных состояний.

4. Заключение. В модельных АФ металлах Tm_{1-x}Yb_xB₁₂ с переходами металл-изолятор и антиферромагнетик-парамагнетик при измерениях теплоемкости построена магнитная фазовая Т-х диаграмма с квантовой критической точкой QCP при $x_{\rm c} \approx 0.25$. В результате прецизионных рентгеноструктурных исследований показано, что при комнатной температуре в окрестности QCP наблюдаются аномалии постоянной решетки гцк структуры и характерных расстояний $d_{\rm R-B}$ и $r_{(B-B)inter}$, определяющих объем элементарной ячейки, а также при $x_{\rm c} \approx 0.25$ регистрируются особенности величины среднеквадратичных смещений R и В ионов. Обнаружено, что при замещении тулия иттербием уже при комнатной температуре в интервале x > 0.5 значительно (в 2–6 раз) возрастают амплитуды среднеквадратичных смещений $U_{\rm B}(x)$ и $U_{\rm R}(x)$, свидетельствуя о развитии структурной и электронной неустойчивости с ростом x в ряду $\operatorname{Tm}_{1-x}\operatorname{Yb}_{x}\operatorname{B}_{12}$.

В части разработки методики структурного исследования работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение #007-ГЗ/ЧЗЗ6З/26). Изучение структуры и свойств кристаллов додекаборидов проводилось в рамках проекта Российского научного фонда (грант #17-12-01426). Для дифракционных экспериментов использовалось оборудование Центра коллективного пользования Федерально научно-исследовательского центра "Кристаллография и фотоника" РАН, измерения теплоемкости проводились на оборудовании Центра коллективного пользования Физического института Российской академии наук (ФИАН) и Центра совершенства Словацкой академии наук. К. Флахбарт и С. Габани благодарят за поддержку словацкие агентства VEGA (2/0032/16) и APVV (17-0020).

- 1. G.S. Stewart, Rev. Mod. Phys. 78, 743 (2006).
- S. Sachdev and B. Keimer, Physics Today 64(2), 29 (2011); doi: 10.1063/1.3554314.
- S. M. Stishov, Usp. Fiz. Nauk **174**, 853 (2004) [Phys. Usp. **47**, 798 (2004)].
- H. von Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta, and P. Wölfle, Rev. Mod. Phys. **79**, 1015 (2007).
- 5. В.Ф. Гантмахер, В.Т. Долгополов, УФН **180**, 3 (2010).
- G. Aeppli and Z. Fisk, Comments Condens. Mat. Phys. 16, 155 (1992).
- T. Takabatake, F. Iga, Y. Echizen et al. (Collaboration), J. Magn. Magn. Mater. **177–181**, 277 (1998).
- 8. E. Dagotto, Science **309**(5732), 257 (2005).
- В.Ф. Гантмахер, В.Т. Долгополов, УФН 178, 3 (2008)
- 10. A. Kopp and S. Chakravarty, Nature Phys. 1, 53 (2005).
- 11. G.G. Lonzarich, Nature Phys. 1, 11 (2005).
- Н. Е. Случанко, А. В. Богач, В. В. Глушков, С. В. Демишев, К. С. Любшов, Д. Н. Случанко, А. В. Левченко, А. Б. Духненко, В. Б. Филипов, С. Габани, К. Флахбарт, Письма в ЖЭТФ 89, 298 (2009).
- F. Iga, N. Shimizu, and T. Takabatake, J. Magn. Magn. Mater. 177–181, 337 (1998).
- B. P. Gorshunov, P. Haas, O. Ushakov, M. Dressel, and F. Iga, Phys. Rev. B 73, 045207 (2006).
- N.E. Sluchanko, A.N. Azarevich, A.V. Bogach, V.V. Glushkov, S.V. Demishev, M.A. Anisimov, A.V. Levchenko, V.B. Filipov, and N. Yu. Shitsevalova, ЖЭΤΦ 115, 509 (2012).
- N. Sluchanko, A. Bogach, N. Bolotina, V. Glushkov, S. Demishev, A. Dudka, V. Krasnorussky, O. Khrykina, K. Krasikov, V. Mironov, V. Filippov, and

N. Shitsevalova, Phys. Rev. B 97, 035150 (2018); DOI: 10.1103/PhysRevB.97.035150.

- N.B. Bolotina, A.P. Dudka, O.N. Khrykina, V.N. Krasnorussky, N.Yu. Shitsevalova, V.B. Filipov, and N.E. Sluchanko, J. Phys.: Condens. Matter 30, 265402 (2018); DOI: 10.1088/1361-648X/aac742.
- 18. A. Dudka, J. Appl. Cryst. 43, 1440 (2010).
- 19. А. П. Дудка, М. Х. Рабаданов, А. А. Лошманов, Кристаллография **34**, 818 (1989).
- 20. А.П. Дудка, Кристаллография 50, 1148 (2005).
- 21. N. Popa, Acta Cryst. A 43, 304 (1987).
- 22. A. Dudka, J. Appl. Cryst. 43, 27 (2010).
- Rigaku Oxford Diffraction, 2016, CrysAlisPro Software system, version 1.171.39.15e, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
- V. Petricek, M. Dusek, and L. Palatinus, Z. Kristallogr. 229, 345 (2014).
- 25. A. Dudka, J. Appl. Cryst. 40, 602 (2007).
- 26. C.K. Johnson, Acta Cryst. A 25, 187 (1969).
- Н. Е. Случанко, А. В. Богач, В. В. Глушков, С. В. Демишев, С. Ю. Гаврилкин, Н. Ю. Шицевалова, В. Б. Филипов, С. Габани, К. Флахбарт, Письма в ЖЭТФ 91, 81 (2010).
- K. N. Trueblood, H.-B. Bürgi, H. Burzlaff, J. D. Dunitz, C. M. Gramaccioli, H. H. Schulz, U. Shmueli, and S. C. Abrahams, Acta Cryst. A 52, 770 (1996).
- N.E. Sluchanko, A.N. Azarevich, A.V. Bogach, N.B. Bolotina, V.V. Glushkov, S.V. Demishev, A.P. Dudka, O.N. Khrykina, V.B. Filipov, N.Yu. Shitsevalova, G.A. Komandin, A.V. Muratov, Yu.A. Aleshchenko, E.S. Zhukova, and B.P. Gorshunov, arXiv:1805.10026 [cond-mat.str-el].
- B. P. Gorshunov, E. S. Zhukova, G. A. Komandin, V. I. Torgashev, A. V. Muratov, Yu. A. Aleshchenko, S. V. Demishev, N. Yu. Shitsevalova, V. B. Filipov, and N. E. Sluchanko, JETP Lett. **107**, 100 (2018).