Письма в ЖЭТФ, том 89, вып. 5, с. 298 – 302 © 2009 г. 10 марта

Антиферромагнитная неустойчивость и переход металл-изолятор в редкоземельных додекаборидах $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$

Н. Е. Случанко[1)] *, *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* □[2)], *К. Флахбарт* □[2)]

* *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия*

+ *Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный Московской обл., Россия*

∇ *Институт проблем материаловедения НАН Украины, 03680 Киев, Украина*

□ *Институт экспериментальной физики САН, SK-04001 Кошице, Словакия*

Поступила в редакцию 23 декабря 2008 г.

После переработки 5 февраля 2009 г.

Для твердых растворов замещения редкоземельных додекаборидов $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ исследованы магнитные и транспортные характеристики. Измерения, выполненные в широком интервале температур $1.8 \div 300$ К на монокристаллических образцах высокого качества, позволяют сделать вывод о развитии с ростом x антиферромагнитной неустойчивости с квантовой критической точкой ($T_N = 0$) вблизи $x = 0.3$ и связанной с этим диэлектризацией электронной структуры в интервале $0 \le x \le 0.8$. По результатам термоэлектрических измерений у $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ определены значения энергии активации и их изменение при варьировании состава x.

PACS: 75.30.Fv, 75.30.Gw, 75.30.Mb

1. Среди редкоземельных додекаборидов RB_{12} (R-Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) соединение с переменной валентностью YbB_{12} занимает особое место, поскольку, в отличие от других RB_{12}, являющихся антиферромагнитными металлами, оно характеризуется парамагнитным, диэлектрическим основным состоянием [1 – 3]. Таким образом, заполнение $4f$-оболочки редкоземельного элемента (n_{4f}) в ряду RB_{12} сопровождается не только уменьшением температуры Нееля от $T_N \approx 22$ К в TbB_{12} ($n_{4f} = 8$) до $T_N \approx 3.2$ К в TmB_{12} ($n_{4f} = 12$) [4] и подавлением антиферромагнетизма в YbB_{12}, но также приводит к переходу металл – изолятор (ПМИ) при изменении параметра n_{4f} в диапазоне $12 < n_{4f} < 13$. При этом в YbB_{12} с понижением температуры от 300 К до 1.5 К удельное сопротивление возрастает в 10^5 раз, причем в интервалах $15 \div 40$ К и $7 \div 15$ К наблюдается активационное поведение $\rho(T)$ [2]. Диэлектризация свойств YbB_{12} обычно связывается с образованием при низких температурах $T < 70$ К гибридизационной щели $E_g \approx 12 \div 16$ мэВ [3, 5 – 7], разделяющей также магнитные и немагнитные электронные состояния (спиновая щель) [3, 8, 9]. Однако вплоть до настоящего времени продолжаются дискуссии о природе состояний в щели, а также о происхождении особенностей в спектрах магнитных возбуждений [8 – 10] в этой сильно коррелированной электронной системе (СКЭС). Поскольку на примере твердых растворов замещения $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ при изменении состава x имеется возможность плавно проследить трансформацию свойств от антиферромагнитного металла TmB_{12} ($x = 0$) к парамагнитному СКЭС-диэлектрику YbB_{12} ($x = 1$), представляет интерес исследовать транспортные и магнитные характеристики для выяснения особенностей ПМИ и перехода антиферромагнетик-парамагнетик (AF-P) в этих соединениях с неустойчивой электронной конфигурацией редкоземельного иона.

2. В работе в широком диапазоне температур $1.8 \div 300$ К исследовались магнитная восприимчивость $\chi(T)$, удельное сопротивление $\rho(T)$ и коэффициент термоэдс $S(T)$ твердых растворов замещения $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ в области составов $0 \le x < 1$, отвечающей переходу металл-изолятор. Измерения выполнены на высококачественных монокристаллических образцах твердых растворов додекаборидов, выращенных методом вертикального бестигельного индукционного зонного плавления в гелиевой атмосфере [11]. Для исследования магнитных характеристик в магнитном поле 100 Э использовался сквид-магнитометр компании Quantum Design мо-

1) e-mail: nes@lt.gpi.ru
2) S. Gabani, K. Flachbart.

дели MPMS-XL5. Транспортные параметры $\rho(T)$ и $S(T)$ измерялись на оригинальной экспериментальной установке, аналогичной использовавшейся в [12]. Для оценки значений холловской подвижности при гелиевой температуре для трех составов $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ нами исследовался также эффект Холла методом вращения образца с пошаговой фиксацией в магнитном поле [12].

3. На рис.1a и b для ряда исследовавшихся составов представлены температурные зависимости об-

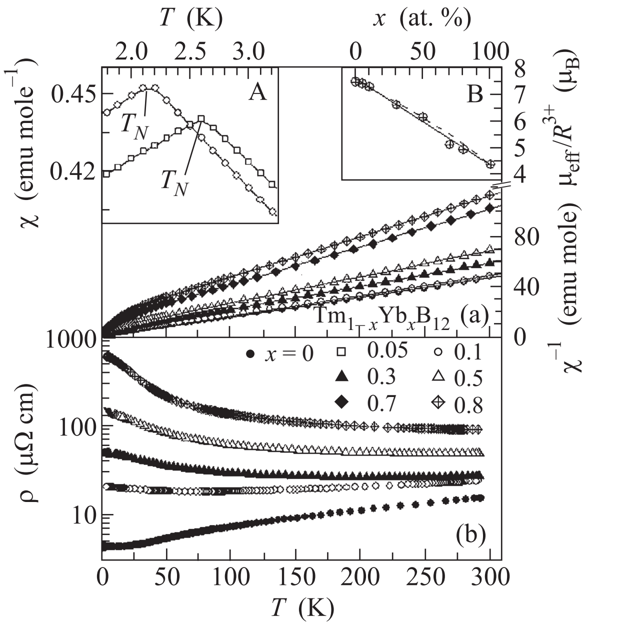

Рис.1. Температурные зависимости (a) обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ ($\mathbf{H}\|\langle 001\rangle$) и (b) удельного сопротивления $\rho(T)$ (измерительный ток ($I\|\langle 110\rangle$) в твердых растворах $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$. Прямые на рис.(a) отвечают аппроксимации экспериментальных данных соотношением (1). На вставке A показаны зависимости $\chi(T)$ в окрестности температуры Нееля для составов $x = 0.05$ и 0.1, на вставке B – результат аппроксимации найденной в рамках соотношения (1) величины эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}(x)$ соотношением (2) (см. текст)

ратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ и удельного сопротивления $\rho(T)$, соответственно. Как видно из данных рис.1a, в интервале температур $40 \div 300$ K кривые $\chi^{-1}(T)$ соединений $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ с хорошей точностью описываются кюри-вейссовской зависимостью

$$\chi(T) \approx N\mu_{\text{eff}}^2/3Vk_B(T - \Theta_p), \qquad (1)$$

где μ_{eff} – эффективный магнитный момент, Θ_p – парамагнитная температура Кюри, k_B – постоянная Больцмана. При замещении Tm иттербием в ряду $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ происходит уменьшение абсолютной величины магнитной восприимчивости, сопровождающееся возрастанием наклона зависимостей $\chi^{-1}(T)$, а также наблюдается рост абсолютных значений парамагнитной температуры Кюри Θ_p, отвечающей антиферромагнитному обмену ($\Theta_p < 0$). Оцененное из (1) изменение величины эффективного магнитного момента в расчете на элементарную ячейку ГЦК-структуры (см. вставку B на рис.1a) в пределах погрешности измерений подчиняется соотношению

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{(1-x)\mu_{\text{Tm}}^2 + x\mu_{\text{Yb}}^2}, \qquad (2)$$

предполагающему аддитивность вкладов в восприимчивость от присутствующих в твердых растворах $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ локализованных магнитных моментов ионов Tm^{3+} и Yb^{3+}, которые составляют $7.5\mu_B$ и $4.5\mu_B$ (μ_B – магнетон Бора), соответственно. Анализ результатов рис.1a приводит к заключению о монотонном возрастании по абсолютной величине параметра $\Theta_p(x)$ (см. рис.2a), а также о появлении при низких температурах $T < 40$ K, кроме кюри-

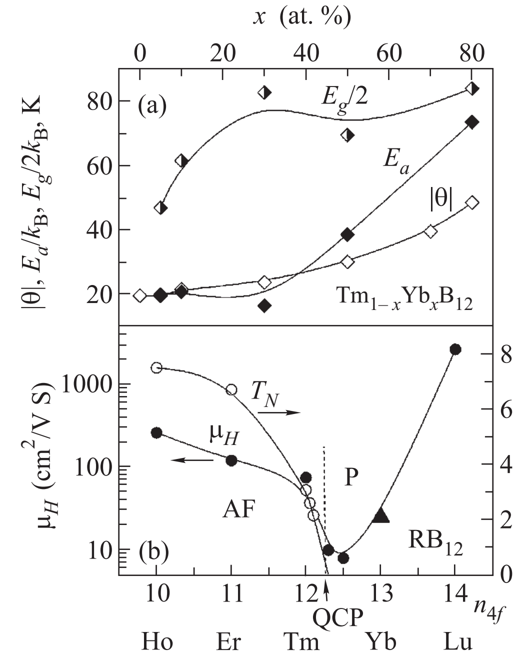

Рис.2. (a) Концентрационные зависимости параметров $\Theta_p(x)$, $E_g(x)/2k_B$ и $E_a(x)/k_B$. (b) Изменение холловской подвижности $\mu_H(n_{4f})$ при гелиевой температуре (для HoB_{12}, ErB_{12} – по данным [20], для YbB_{12} – по данным [2]) и температуры Нееля $T_N(n_{4f})$ в зависимости от заполнения $4f$-оболочки редкоземельных ионов в соединениях RB_{12}. Обозначения AF и P отвечают антиферромагнитной и парамагнитной фазам, QCP – квантовая критическая точка

вейссовского вклада, дополнительной флуктуационной магнитной компоненты на кривых $\chi(T)$ соединений $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$.

Анализ поведения температурных зависимостей удельного сопротивления (рис.1b) позволяет сделать вывод о смене режима низкотемпературного транспорта носителей заряда, отвечающей переходу металл – изолятор в додекаборидах $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$. При изменении состава x в интервале $0 \le x \le 0.8$ при гелиевых температурах удельное сопротивление возрастает более чем в 100 раз, причем указанный рост не может быть связан с рассеянием носителей, обусловленным исключительно беспорядком замещения. В то же время следует отметить, что во всем диапазоне концентраций $x \le 0.8$ активационное поведение $\rho(T)$ не наблюдается. Обнаруженные для концентраций Yb в интервале $x \le 0.1$ аномалии на кривых $\chi(T)$ (см. вставку A на рис.1a) и $\rho(T)$ в окрестности магнитных фазовых переходов при T_N позволили нам определить температуру Нееля, которая для $x = 0.05$ и 0.1 составила $T_N \approx 2.61$ и 2.16 К, соответственно (см. рис.2b).

Как видно из данных рис.3, в ряду $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ наиболее значительные изменения характеристик зарядового транспорта наблюдаются при исследовании температурных зависимостей коэффициента термоэдс $S(T)$. При этом типичные для соединения с металлической проводимостью малые абсолютные значения термоэдс для TmB_{12} ($|S(T)| < 3$ мкВ/К, см. рис.3) уже для твердого раствора $Tm_{0.95}Yb_{0.05}B_{12}$ сменяются величиной $|S(T)| > 15$ мкВ/К. Дальнейшее замещение Tm иттербием приводит к возрастанию абсолютных значений термоэдс до 220 мкВ/К (рис.3, кривая для $x = 0.8$), причем отрицательный минимум на кривых $S(T)$ смещается вниз по шкале температур с ростом x в ряду $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$. Указанный минимум $S(T)$ (рис.3) затруднительно связать с термоэдс фононного увлечения квазилокальной модой $\hbar\omega_E/k_B$, поскольку он наблюдается в интервале $T < 50$ К существенно ниже характерных эйнштейновских мод $\hbar\omega_E/k_B = 140 \div 180$ К [13, 14].

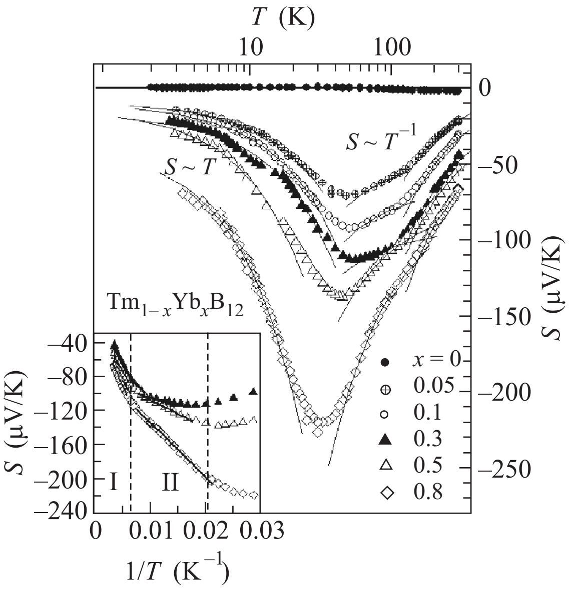

Рис.3. Температурные зависимости коэффициента термоэдс $S(T)$ (температурный градиент $\nabla\mathbf{T}\|\langle 110\rangle$) твердых растворов $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$. Линиями показаны результаты аппроксимации кривых $S(T)$ активационной ($T > 50$ К, соотношение (3)) и линейной ($T < 30$ К, $S(T) \sim A(x)T$) зависимостями. На вставке зависимости $S(T)$ представлены в активационных координатах (см. текст). I и II – температурные интервалы активационного поведения термоэдс

4. Следует отметить, что для всех твердых растворов замещения с $x \ne 0$ температурные зависимости $S(T)$ в области промежуточных температур $T \ge 50$ К носят сложный активационный характер. Поведение термоэдс для нескольких составов x представлено на вставке рис.3 в активационных координатах $S(1/T)$, что позволяет в интервале I оценить величину щели E_g в рамках известного соотношения [15]

$$S = -\frac{k_B}{e}\frac{b-1}{b+1}\frac{E_g}{2k_BT}, \qquad (3)$$

где $b = \mu_n/\mu_p$ – отношение подвижностей электронов и дырок, e – заряд электрона. Подчеркнем, что для соединения с переменной валентностью (СПВ) SmB_6 ранее в [16] была получена оценка отношения $b = \mu_n/\mu_p \approx 50$ и было показано, что в режиме быстрых зарядовых флуктуаций большие значения b обусловлены малой подвижностью μ_p тяжелых дырок на РЗ ионах по сравнению с μ_n для электронов проводимости в $5d$-полосе. Таким образом, для СПВ на основе РЗ элементов множитель $(b-1)/(b+1)$ в (3) оказывается порядка единицы, и, в результате, становится возможным получить оценку параметра E_g в рамках соотношения (3) непосредственно из измерений коэффициента термоэдс (рис.3). Аналогично, при переходе к режиму зарядового транспорта по состояниям в щели (вставка на рис.3, интервал II) энергии активации термоэдс E_a может быть сопоставлена энергия связи многочастичных состояний [16]. Полученные из анализа наклона кривых $S(1/T)$ в интервалах I и II значения $E_g/2$ и E_a представлены на рис.2a. Отметим, что оцененные нами значения $E_g/k_B = 100 \div 160$ К (рис.2a) оказываются близкими к оценке величины щели, найденной для YbB_{12} при измерениях эффекта Холла и сопротивления ($E_g/k_B \approx 180$ и 134 К, соответственно [2]), ЯМР на ионах Yb и теплоемкости ($E_g/k_B \approx 170$ К) [17] и [18], соответственно, а также сопоставимы с величиной спиновой щели $E_g^S \approx 12$ мэВ, найденной в экспериментах по рассеянию нейтронов [8, 9] и ЭПР [3].

Дальнейшее понижение температуры в интервале $T < 30$ К приводит к возникновению близкой к линейной асимптотики на кривых $S(T)$ (рис.3), которая свидетельствует о металлическом характере проводимости по полосе многочастичных состояний в додекаборидах $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$. Следует подчеркнуть значительное ($\sim$ в 5 раз) возрастание наклона $A(x)$ кривых $S(T) \sim A(x)T$ при замещении тулия иттербием, которое для диффузионной термоэдс может свидетельствовать о перенормировке в ряду $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ плотности электронных состояний в окрестности энергии Ферми E_F. Отметим, что подобный эффект наблюдался ранее авторами [19] при исследовании электронной теплоемкости $C/T = \gamma(T)$ твердых растворов замещения $Yb_xLu_{1-x}B_{12}$. В частности, в [19] было найдено возрастание низкотемпературных значений коэффициента Зоммерфельда приблизительно на порядок величины при изменении состава между 10 и 80 ат.% иттербия.

Выполненные нами при гелиевой температуре оценки поведения холловской подвижности $\mu_H(T) = R_H(T)/\rho(T)$ (см. рис.2b) указывают на доминирующую роль локальных $4f$-$5d$ спиновых флуктуаций в додекаборидах $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ [20]. Действительно, с ростом n_{4f} от HoB_{12} к LuB_{12} во всем интервале $10 \le n_{4f} \le 14$ (при определении n_{4f} в RB_{12}, с учетом $v(\mathrm{Yb}) \approx 2.9$ [1], отклонение от целочисленной валентности ионов Yb в $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ при $x \le 0.8$ считалось малым) следует ожидать монотонного *возрастания* $\mu_H(n_{4f})$, связанного с уменьшением фактора де Женна $(g_J-1)^2J(J+1)$, который является характеристикой интенсивности магнитного рассеяния в ряду RB_{12}. Вместо этого в интервале $10 \le n_{4f} < 12.5$ наблюдается *уменьшение* $\mu_H(n_{4f})$, причем минимум подвижности вблизи $x = 0.3 \div 0.5$ в $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ отвечает также переходу антиферромагнетик – парамагнетик (AF-P на рис.2b) и достижению квантовой критической точки (ККТ, $T_N = 0$) в окрестности $x \approx 0.3$. С дальнейшим замещением тулия иттербием при $x \ge 0.5$ ($n_{4f} \ge 12.5$) в парамагнетиках $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ оказывается связанным рост $\mu_H(x)$, тогда как монотонное и достаточно резкое возрастание удельного сопротивления $\rho(x)$ при низких температурах наблюдается во всем интервале составов $0 < x < 1$ (рис.1b), причем в YbB_{12} значения $\rho(T)$ достигают 10 Ом·см [1, 2]. Подобная диэлектризация спектра и связанный с ней ПМИ сопровождаются достаточно низкими значениями $\mu_H(T) \approx 27$ см^2/В·с для YbB_{12}, что, очевидно, обусловлено сильными $4f$-$5d$ флуктуациями электронной плотности в этом соединении с переменной валентностью. Далее с переходом от СКЭС-диэлектрика YbB_{12} ($n_{4f} \approx 12.9$) к немагнитному металлу LuB_{12} ($n_{4f} = 14$) наблюдается резкий рост холловской подвижности, которая в LuB_{12} достигает значений $\mu_H(T) \approx 2600$ см^2/В·с (рис.2b).

Следует подчеркнуть, что, наряду с возрастанием роли квантовых флуктуаций вблизи ККТ $x \approx 0.3$, абсолютная величина эффекта уменьшения подвижности в интервале $12 \le n_{4f} < 13$, по-видимому, определяется также влиянием беспорядка замещения на транспортные характеристики твердых растворов $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$. Кроме того, отметим, что увеличение абсолютных значений параметров $\theta_p(x)$ и $E_a(x)$, являющихся характеристиками обменного взаимодействия (РККИ-механизм), и стабилизация ширины щели $E_g(x)$ наблюдаются для составов $x > x_C \approx 0.3$ выше ККТ (см. рис.2a). При этом для металлических систем с сильными спиновыми флуктуациями одним из сценариев возникновения ККТ может служить модель Дониака [21], в рамках которой подавление магнетизма при возрастании константы обмена оказывается обусловленным конкуренцией между эффектом Кондо ($T_K \sim \exp(-1/J_{ex})$) и антиферромагнитным обменом через электроны проводимости ($T_{RKKY} \sim J_{ex}^2$). Таким образом, на основании полученных результатов может быть сделан вывод о том, что развитие магнитной неустойчивости и переход металл – изолятор в $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ являются эффектами, тесно связанными между собой. В то же время, для выяснения природы перехода металл – изолятор и его взаимосвязи с нестабильностью электронной конфигурации РЗ-ионов требуется проведения дальнейших исследований транспортных и термодинамических характеристик твердых растворов $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОФН РАН “Сильнокоррелированные электроны в металлах, полупроводниках и магнитных материалах” и проекта Российского фонда фундаментальных исследований # 05-08-33463. Авторы признательны Н.Ю.Шицеваловой за полезные дискуссии.

1. F. Iga, Y. Takakuwa, T. Takahashi et al., Sol. St. Commun. **50**, 903 (1984).
2. F. Iga, N. Shimizu, and T. Takabatake, J. Magn. Magn. Mat. **177–181**, 337 (1998).
3. Т.С. Альтшулер, А.Е. Альтшулер, М.С. Бреслер, ЖЭТФ **120**, 127 (2001).

4. S. Gabani, I. Bat'ko, K. Flachbart et al., J. Magn. Magn. Mat. **207**, 131 (1999).
5. G. Aeppli and Z. Fisk, Comments Condens. Mat. Phys. **16**, 155 (1992).
6. Y. Takeda, M. Arita, M. Higashiguchi et al., Phys. Rev. B **73**, 033202 (2006).
7. H. Okamura, S. Kimura, H. Shinozaki et al., Phys. Rev. B **58**, R7496 (1998).
8. J. M. Mignot, P. A. Alekseev, K. S. Nemkovski et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 247204 (2005).
9. K. S. Nemkovski, J. M. Mignot, P. A. Alekseev et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 137204 (2007).
10. B. P. Gorshunov, P. Haas, O. Ushakov et al., Phys. Rev. B **73**, 045207 (2006).
11. Yu. Paderno, V. Filippov, and N. Shitsevalova, in: Eds. D. Emin, T. L. Aselage et al., *Boron-Rich Solids, AIP Conference Proc.* **230**, Albuquerque, 1991, p. 460.
12. Н. Е. Случанко, А. В. Богач, В. В. Глушков и др., ЖЭТФ **125**, 906 (2004).
13. М. И. Игнатов, В. В. Глушков, С. В. Демишев и др., ЖЭТФ **132**, 66 (2007).
14. K. S. Nemkovski, P. A. Alekseev, J.-M. Mignot et al., J. Solid St. Chem. **179**, 2895 (2006).
15. П. Т. Орешкин, *Физика полупроводников и диэлектриков*, М.: ВШ, 1977, с. 118.
16. N. E. Sluchanko, V. V. Glushkov, B. P. Gorshunov et al., Phys. Rev. B **61**, 15, 9906 (2000).
17. K. Ikushima, Y. Kato, M. Takigawa et al., Physica B **281–282**, 274 (2000).
18. F. Iga, S. Hiura, J. Klijn et al., Physica B **259–261**, 312 (1999).
19. F. Iga, M. Kasaya, and T. Kasuya, J. Magn. Magn. Mat. **76–77**, 156 (1988).
20. N. Sluchanko, L. Bogomolov, V. Glushkov et al., Phys. Stat. Solidi (b) **243**, R63 (2006).
21. S. Doniach, Physica B **91**, 231 (1977).