Письма в ЖЭТФ, том 108, вып. 7, с. 487 – 492

Магнитная анизотропия низкотемпературной теплоемкости в соединении с динамическими зарядовыми страйпами $\mathbf{Ho_{0.01}Lu_{0.99}B_{12}}$

Н. Е. Случанко[a,b 1)], *А. Л. Хорошилов*[a,b], *А. В. Богач*[a], *С. Ю. Гаврилкин*[c], *В. В. Глушков*[a,b], *С. В. Демишев*[a,b], *В. Н. Краснорусский*[a], *Н. Ю. Шицевалова*[d], *В. Б. Филиппов*[d], *С. Габани*[e 2)], *К. Флахбарт*[e 2)], *Б. З. Малкин*[f]

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

[b]*Московский физико-технический институт (Госуниверситет), 141700 Долгопрудный, Россия*

[c]*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[d]*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, 03680 Киев, Украина*

[e]*Институт экспериментальной физики САН, 04001 Кошице, Словакия*

[f]*Казанский Федеральный Университет, 420008 Казань, Россия*

Поступила в редакцию 20 августа 2018 г.

После переработки 27 августа 2018 г.

При низких и сверхнизких температурах 0.07–20 К во внешних магнитных полях 0–9 Т исследована теплоемкость монокристаллов с динамическими зарядовыми страйпами $Ho_{0.01}Lu_{0.99}B_{12}$. Показано, что в магнитных полях выше 1 Т наблюдаются дополнительные вклады в теплоемкость, зависящие от ориентации магнитного поля и достигающие 15 % от теплоемкости подсистемы ионов гольмия в кубическом кристаллическом поле.

DOI: 10.1134/S0370274X18190062

Введение. Динамические (флуктуирующие) зарядовые и спиновые страйпы представляют большой интерес для исследователей в связи с их, возможно, ключевой, ролью в формировании высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) [1–8]. Ранее считалось, что страйпы являются исключительной особенностью семейства ВТСП-перовскитов $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ [9], однако в последние десятилетия этот тип электронной неустойчивости и связанное с ним понижение симметрии были обнаружены в ряде других ВТСП-купратов, включая $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [10], $SmBa_2Cu_3O_x$ [11], $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ [12, 13] и $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$ [14]. К настоящему времени установлено, что исследования зарядовых и спиновых страйпов важны для понимания эффекта колоссального магнетосопротивления в манганитах [15], а также для объяснения свойств ВТСП на основе железа [16], гексаборидов с тяжелыми фермионами [17], каркасных стекол RB_{12} [18] и др. Недавно динамические зарядовые страйпы в направлении $\langle 110\rangle$ наблюдались методами рентгеноструктурного анализа в додекаборидах LuB_{12} при $T = 50$ К [19] и $Tm_{0.19}Yb_{0.81}B_{12}$ при комнатной температуре [20]. В [21] было показано, что страйпы модифицируют зарядовый транспорт в магнитном поле как в парамагнитной, так и в магнитоупорядоченных фазах, и приводят также к анизотропии магнитной фазовой диаграммы антиферромагнетиков $Ho_xLu_{1-x}B_{12}$.

В условиях выделенных направлений динамических зарядовых страйпов можно ожидать также возникновения значительной магнитной анизотропии термодинамических характеристик разбавленных и концентрированных редкоземельных додекаборидов. Целью настоящей работы является исследование низкотемпературной теплоемкости твердых растворов замещения $Ho_xLu_{1-x}B_{12}$ с различными концентрациями ионов гольмия x, в частности, эффектов, обусловленных внешним магнитным полем в случае состава с $x = 0.01$, отвечающего вплоть до сверхнизких температур режиму изолированной магнитной примеси.

Методика измерений. Прецизионные измерения теплоемкости $Ho_xLu_{1-x}B_{12}$ в широком интервале составов $0 \le x \le 1$ при температурах 0.4–300 К выполнены на установках PPMS-9 (Quantum Design). Для детальных измерений теплоемкости монокристаллов $Ho_{0.01}Lu_{0.99}B_{12}$ во внешнем магнитном поле до 9 Т двух ориентаций, $B\|[100]$ и $B\|[111]$, в диапазоне температур 0.07–1 К дополнительно исполь-

1)e-mail: nes@lt.gpi.ru

2)S. Gabani, K. Flachbart

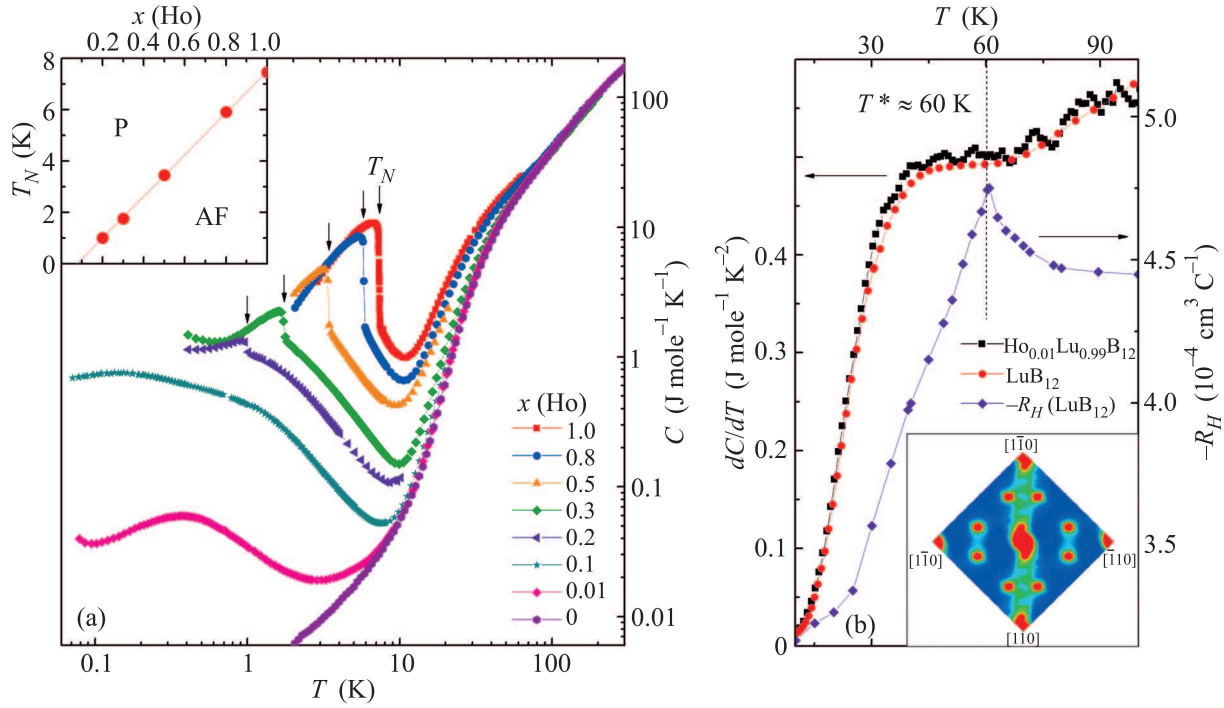

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости: (a) – теплоемкости соединений $Ho_xLu_{1-x}B_{12}$ ($0 \le x \le 1$) и (b) производных теплоемкости составов с $x = 0$ и 0.01 и коэффициента Холла LuB_{12} в окрестности перехода в состояние каркасного стекла. Вставки на панелях показывают: (a) – изменение температуры Нееля от состава x; (b) – анизотропию электронной плотности в тонком слое, реконструированную методом максимальной энтропии по данным рентгеноструктурных измерений LuB_{12} [19]

зовался мини-рефрижератор растворения ^{3}He–^{4}He. Температурные измерения эффекта Холла реперного немагнитного кристалла LuB_{12} выполнялись в четырехконтактной схеме, на постоянном токе с коммутацией. Монокристаллы $Ho_xLu_{1-x}B_{12}$ были выращены методом вертикального индукционного бестигельного плавления в атмосфере инертного газа [22].

Результаты измерений. На рисунке 1a представлены температурные зависимости теплоемкости кристаллов $Ho_xLu_{1-x}B_{12}$ составов $0 \le x \le 1$. Додекабориды с $x \ge 0.2$ являются антиферромагнитными металлами. Как видно из рис. 1a, в окрестности температуры Нееля $T_N \le 7.4$ K на кривых $C(T)$ наблюдается особенность в виде ступеньки, амплитуда которой резко падает при замещении гольмия лютецием и, одновременно, аномалия вблизи T_N сдвигается вниз по температуре. На вставке к рис. 1a показана ветвь фазовой $T{-}x$ диаграммы, построенная по результатам измерений теплоемкости. Для парамагнитных составов с $x < 0.2$ на кривых $C(T)$ при гелиевых и сверхнизких температурах наблюдаются широкие аномалии в виде максимумов, отвечающие магнитному вкладу ионов гольмия. Для сравнения на рис. 1a показана также зависимость $C(T)$ для немагнитного реперного соединения LuB_{12}.

Ранее было показано [23], что редкоземельные додекабориды RB_{12} являются каркасными стеклами со структурным переходом при температуре $T^* \sim 60$ K в фазу с разупорядоченным расположением R-ионов в ячейках B_{24} борной подрешетки (для примера фазовый переход при $T^* \approx 60$ K показан на рис. 1b, где представлены производные теплоемкости dC/dT образцов $Ho_{0.01}Lu_{0.99}B_{12}$ и LuB_{12}, а также температурная зависимость коэффициента Холла $R_H(T)$ для LuB_{12}). В такой ситуации, с учетом беспорядка и кубической симметрии кристаллической структуры можно ожидать лишь относительно слабую зависимость магнитного вклада в теплоемкость от ориентации внешнего магнитного поля. Однако в присутствии динамических зарядовых страйпов вдоль $\langle 110 \rangle$, обнаруженных в LuB_{12} (см. вставку на рис. 1b по данным [19]), магнитная анизотропия может существенно усилиться.

Исследования магнитной анизотропии теплоемкости были выполнены на двух пластинках, вырезанных из ориентированных монокристаллов $Ho_{0.01}Lu_{0.99}B_{12}$, в магнитных полях $B \| n \| [001]$ и

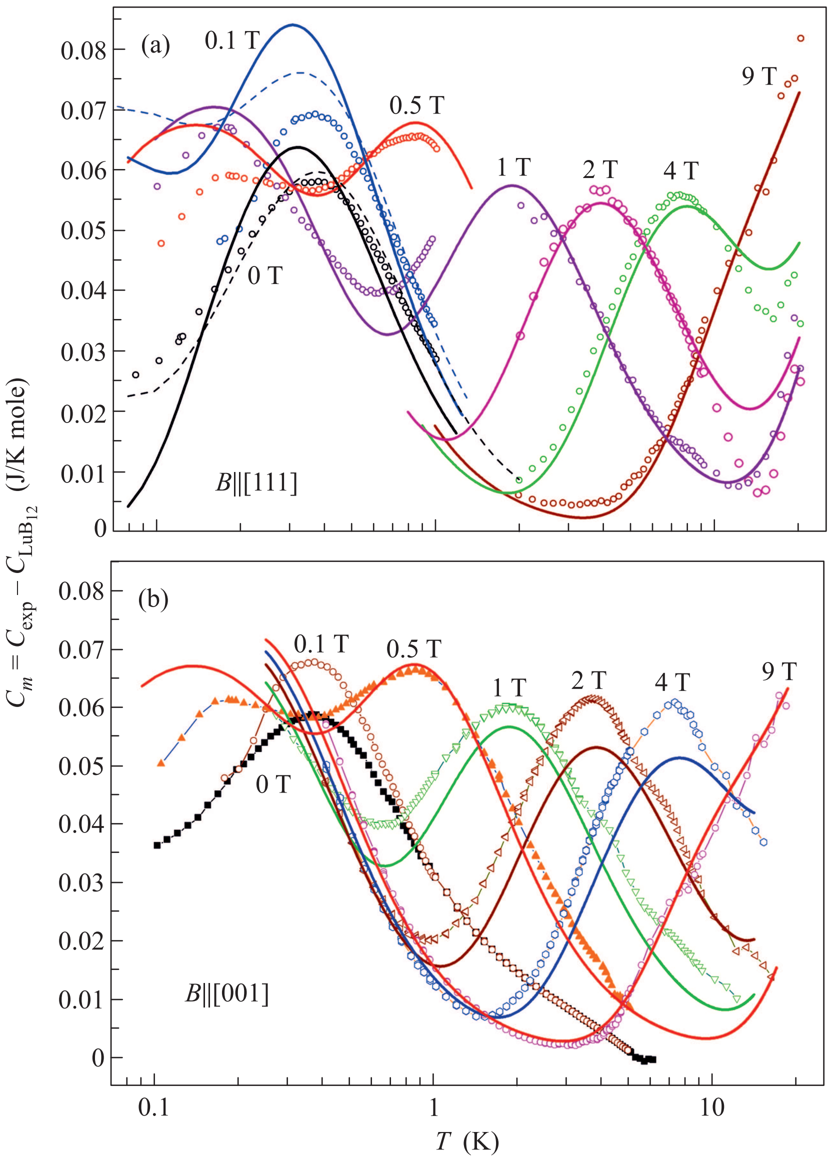

Рис. 2. (Цветной онлайн) Измеренные (символы) и вычисленные (сплошные линии) температурные зависимости теплоемкости подсистемы ионов гольмия в кристалле $Ho_{0.01}Lu_{0.99}B_{12}$ при различных напряженностях внешнего магнитного поля, параллельного тригональной (a) и тетрагональной (b) осям симметрии кристаллической решетки. Пунктирные линии представляют результаты расчетов с учетом случайных деформаций тетрагональной симметрии

$B\|n\|[111]$, где n – вектор нормали к плоскости пластинки. На рисунке 2 показаны измеренные температурные зависимости магнитных вкладов в теплоемкость $C_m(T, B)$, полученные вычитанием теплоемкости немагнитного реперного соединения LuB_{12}, в полях $B\|[111]$ и $B\|[001]$. На рисунке 3 показаны полевые зависимости полной теплоемкости $C(T_0, B)$ для $B\|[001]$ и $B\|[111]$ (панель a) и температурные зависимости разности $\Delta C_{an}(T, B_0) = C(T, B_0\|[001]) - C(T, B_0\|[111])$ (панель b), непосредственно демонстрирующие анизотропию теплоемкости в магнитном поле.

Как видно из рис. 3a, на полевых зависимостях наблюдается максимум, на левом склоне которого значения $C(T_0, B\|[001])$ и $C(T_0, B\|[111])$ практически совпадают. Напротив, различия теплоемкости на правых склонах кривых оказываются значительными, достигая величин ~ 10 мДж/(моль K). Обнаруженная нами анизотропия теплоемкости надежно регистрируется и на температурных зависимостях (см. рис. 2 и 3b), которые, кроме того, позволяют оценить величину погрешности измерений по значению разности теплоемкостей двух образцов $\Delta C_{an}(T, B_0 = 0) \sim 1{-}2$ мДж/(моль K) в нулевом поле.

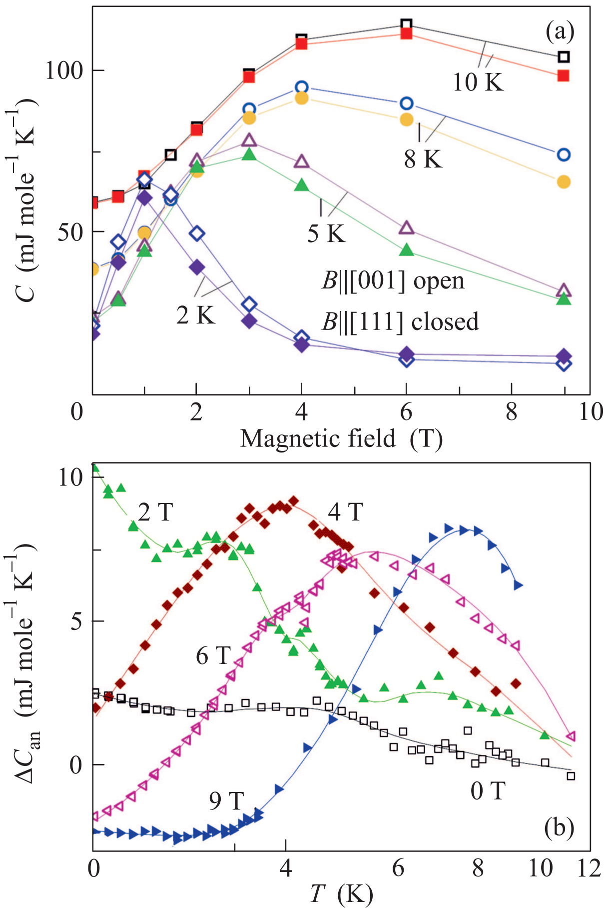

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Полевые зависимости теплоемкости $C(T_0, B)$ для направлений внешнего поля $B\|[001]$ и $B\|[111]$ в кристаллах $\mathrm{Ho_{0.01}Lu_{0.99}B_{12}}$. (b) – Температурные зависимости анизотропии теплоемкости $\Delta C_{an}(T, B_0)$ = $C(T, B_0\|[001])$-$C(T, B_0\|[111])$ (см. текст)

Анализ экспериментальных данных. Вклад подсистемы невзаимодействующих между собой ионов $\mathrm{Ho^{3+}}$ в теплоемкость кристалла (на моль) определяется известным выражением

$$C_m(T, B) = \frac{xN_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B}T^2}[\langle H^2\rangle - \langle H\rangle^2], \qquad (1)$$

где N_A – число Авогадро, k_B – постоянная Больцмана, угловые скобки $\langle\rangle$ означают квантово-статистическое усреднение по каноническому ансамблю, и H – гамильтониан иона с учетом его взаимодействий с кристаллическим полем (КП) и внешним магнитным полем B. Расчеты были выполнены в предположении кубической симметрии КП, действующего на ионы гольмия в решетке $\mathrm{LuB_{12}}$. При рассмотрении термодинамических характеристик достаточно учитывать лишь энергетические подуровни основного мультиплета $^5\mathrm{I}_8$ электронной оболочки $^4\mathrm{f}_{10}$, соответствующий гамильтониан иона, действующий в пространстве 136 электронно-ядерных состояний $|J, J_z, I, I_z\rangle$ (полный угловой момент иона $J = 8$, ядерный спин $I = 7/2$) принимает вид [24]:

$$H = \beta B_4(\mathrm{O}_4^0+5\mathrm{O}_4^4)+\gamma B_6(\mathrm{O}_6^0-21\mathrm{O}_6^4)+AJI+g_I\mu_\mathrm{B}BJ, \qquad (2)$$

где первые два слагаемых в правой части равенства отвечают энергии иона в КП с параметрами $B_4 = -1.03\,\mathrm{см}^{-1}$ и $B_6 = -16.2\,\mathrm{см}^{-1}$, полученными из анализа спектров неупругого рассеяния нейтронов в $\mathrm{HoB_{12}}$ [25], β и γ – приведенные матричные элементы операторов Стивенса O_p^k 4-го и 6-го ранга, соответственно. Третье слагаемое в (2) соответствует энергии магнитного сверхтонкого взаимодействия с постоянной $A = 0.02633\,\mathrm{см}^{-1}$ [26]. Последнее слагаемое в (2) представляет энергию взаимодействия $4f$ электронов с магнитным полем, здесь μ_B – магнетон Бора, $g_J = 5/4$ – фактор Ланде.

Кристаллическое поле, определенное приведенными выше параметрами, расщепляет мультиплет $^5\mathrm{I}_8$ так, что основным состоянием является триплет (эффективный орбитальный момент $l = 1$) с g-фактором $g_0 = 5.6$. Ближайшее возбужденное состояние (дублет) имеет энергию $58\,\mathrm{см}^{-1} = 84\,\mathrm{K}$. Таким образом, при низких температурах $T < 20\,\mathrm{K}$ аномалии Шотки в теплоемкости, обусловленные дискретной структурой энергетического спектра, могут проявиться только вследствие сверхтонкой структуры и расщепления во внешнем магнитном поле основного электронного триплета. Три соответствующих электронно-ядерных мультиплета, отвечающих полному моменту $F = 5/2$, $7/2$ и $9/2$ ($F = l + I$) образуют три группы квази-вырожденных состояний с энергиями 0, 0.58 и 1.36 K, соответствующий максимум в температурной зависимости теплоемкости появляется при $T = 0.36\,\mathrm{K}$. Во внешнем магнитном поле электронно-ядерные мультиплеты и соответствующий им пик в теплоемкости расщепляются (см. рис. 2).

Результаты вычислений теплоемкости C_m подсистемы ионов гольмия в соответствии с выражением (1) сравниваются с данными измерений на рис. 2. Как видно на рис. 2а, вычисленные температурные зависимости C_m в магнитных полях выше 0.5 T, ориентированных вдоль тригональной оси симметрии [111], практически совпадают с экспериментальными зависимостями. Хотя положения максимумов на измеренных и вычисленных температурных зависимостях в нулевом магнитном поле и в слабом поле 0.1 T примерно совпадают, формы соответствующих измеренных и вычисленных кривых существенно различаются. Мы считаем, что эти различия являются следствием неоднородного уширения ("размывания") спектра ионов гольмия в поле случайных деформаций кристаллической решетки. Влияние случайных деформаций демонстрируют представленные на рис. 2a (пунктирные кривые) результаты расчетов температурных зависимостей теплоемкости с учетом деформаций тетрагональной симметрии, преобразующихся по неприводимому двумерному представлению кубической группы симметрии, $e_1(\Gamma_3) = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/2\sqrt{3}$ и $e_2(\Gamma_3) = (e_{xx} - e_{yy})/2$ (здесь $e_{\alpha\beta}$ – компоненты тензора деформации). В расчете был использован единственный варьируемый параметр $d = V\xi = 3\,\text{см}^{-1}$, где V – константа электрон-деформационного взаимодействия и ξ – ширина функции распределения случайных деформаций [27].

Следует отметить, что достаточно сильное магнитное поле подавляет эффекты, обусловленные случайными деформациями. Тем не менее, как видно на рис. 2b, с ростом поля, параллельного тетрагональной оси симметрии кристалла, различие между экспериментальной и модельной кривыми возрастает, достигая максимальных значений ~ 10 мДж/(моль K) в полях $2 \div 4$ T. Подчеркнем, что расчетные значения в окрестности максимума магнитной теплоемкости в полях $2 \div 4$ T оказываются на $2 \div 4$ мДж/(моль K) выше для $B \| [111]$ по сравнению с $B \| [001]$, подтверждая присутствие дополнительных вкладов в теплоемкость, зависящих от ориентации магнитного поля относительно страйпов.

Заключение. Выполнено исследование низкотемпературной теплоемкости соединений $Ho_xLu_{1-x}B_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$) со структурой каркасного стекла. Для состава $Ho_{0.01}Lu_{0.99}B_{12}$ в режиме изолированной магнитной примеси обнаружена анизотропия теплоемкости, достигающая 15 % во внешнем магнитном поле до 9 T. Предложено объяснение роста теплоемкости при ориентации поля B || [001], связанное с присутствием динамических зарядовых страйпов (высокочастотные ~ 200 ГГц [20] осцилляции неоднородной плотности носителей заряда) вдоль направления $\langle 110 \rangle$ в ГЦК (гранецентрированной кубической) решетке додекаборидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 17-12-01426) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Физического института Российской академии наук и Центра совершенства Словацкой академии наук. К. Флахбарт и С. Габани благодарят за поддержку словацкие агентства VEGA (2/0032/16) и APVV (17-0020). Б.З. Малкин благодарен Российскому фонду фундаментальных исследованийза поддержку в рамках гранта # 17-02-00403.

1. S. Sachdev, Rev. Mod. Phys. **75**, 913 (2003).
2. P. A. Lee, N. Nagaosa, and X.-G. Wen, Rev. Mod. Phys. **78**, 17 (2006).
3. E. W. Carlson, V. J. Emery, S. A. Kivelson, and D. Orgad, in: *The Physics of Conventional and Unconventional Superconductors*, ed. by K. H. Bennemann and J. B. Ketterson, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH (2003).
4. M. R. Norman, D. Pines, and C. Kallin, Adv. Phys. **54**, 715 (2005).
5. P. A. Lee, Rep. Prog. Phys. **71**, 012501 (2008).
6. S. A. Kivelson, I. P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganesyan, J. M. Tranquada, A. Kapitulnik, and C. Howald, Rev. Mod. Phys. **75**, 1201 (2003).
7. Ø. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod, and C. Renner, Rev. Mod. Phys. **79**, 353 (2007).
8. M. Vojta, Adv. Phys. **58**, 699 (2009).
9. J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, Nature **375**, 561 (1995).
10. H. A. Mook, P. Dai, F. Dogan and R. D. Hunt, Nature (London) **404**, 729 (2000).
11. M. R. Koblischka, M. Winter and U. Hartmann, Supercond. Sci. Technol. **20**, 681 (2007).
12. Y. Kohsaka, C. Taylor, K. Fujita, A. Schmidt, C. Lupien, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida, and J. C. Davis, Science **315**,1380 (2007)
13. E. H. da Silva Neto, P. Aynajian, A. Frano, R. Comin, E. Schierle, E. Weschke, A. Gyenis, J. Wen, J. Schneeloch, Z. Xu, S. Ono, G. Gu, M. Le Tacon, and A. Yazdani, Science **343**, 393 (2014).
14. T. Hanaguri, C. Lupien, Y. Kohsaka, D. H. Lee, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi, and J. C. Davis, Nature **430**, 1001 (2004)
15. S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, Nature **392**, 473 (1998).
16. R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, and J. Schmalian, Nature Phys. **10**, 97 (2014).
17. S. V. Demishev, V. N. Krasnorussky, A. V. Bogach, V. V. Voronov, N. Yu. Shitsevalova, V. B. Filipov, V. V. Glushkov, and N. E. Sluchanko, Sci. Rep. **7**, 17430 (2017).
18. N. Sluchanko, A. Bogach, N. Bolotina, V. Glushkov, S. Demishev, A. Dudka, V. Krasnorussky, O. Khrykina, K. Krasikov, V. Mironov, V. B. Filipov, and N. Shitsevalova, Phys. Rev. B **97**, 035150 (2018).
19. 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).

20. 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.
21. N. E. Sluchanko, A. L. Khoroshilov, A. V. Bogach, V. V. Voronov, V. V. Glushkov, S. V. Demishev, V. N. Krasnorussky, K. M. Krasikov, N. Yu. Shitsevalova, and V. B. Filipov, JETP Lett. **107**, 30 (2018).
22. H. Werheit, V. Filipov, K. Shirai, H. Dekura, N. Shitsevalova, U. Schwarz, and M. Armbruster, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 065403 (2011).
23. N. E. Sluchanko, A. N. Azarevich, A. V. Bogach, I. I. Vlasov, V. V. Glushkov, S. V. Demishev, A. A. Maksimov, I. I. Tartakovskii, E. V. Filatov, K. Flachbart, S. Gabani, V. B. Filippov, N. Yu. Shitsevalova, and V. V. Moshchalkov, ZhETF **140**, 536 (2011) [JETP **113**, 468 (2011)].
24. K. R. Lea, M. J. M. Leask, and W. P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1381 (1962).
25. S. Gabani, K. Flachbart, K. Siemensmeyer, N. Sluchanko, N. Shitsevalova, and E. Goremychkin, Collective spin glass states in HoB12, *FLNP JINR IBR-2*, in print.
26. D. S. Pytalev, E. P. Chukalina, M. N. Popova, G. S. Shakurov, B. Z. Malkin, and S. L. Korableva, Phys. Rev. B **86**, 115124 (2012).
27. B. Z. Malkin, N. M. Abishev, E. I. Baibekov, D. S. Pytalev, K. N. Boldirev, M. N. Popova, and M. Bettinelli, Phys. Rev. B **96**, 014116 (2017).