Письма в ЖЭТФ, том 108, вып. 10, с. 715 – 720 © 2018 г. 25 ноября

Особенности кристаллической структуры в окрестности квантовой критической точки и при переходе металл-изолятор в додекаборидах $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$

Н. Е. Случанко[a,b 1)], *А. П. Дудка*[c,a], *О. Н. Хрыкина*[c,a], *Н. Б. Болотина*[c], *А. Н. Азаревич*[a,b], *А. В. Богач*[a], *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)]

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

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

[c]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333 Москва, Россия*

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

[e]*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 K 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 $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ являются удобной модельной системой, в которой с ростом концентрации иттербия вблизи QCP $x_c \approx 0.25$ подавляется дальний АФ порядок, и для составов с $x > 0.5$ наблюдается резкий рост удельного сопротивления, который в YbB_{12} при низких температурах достигает величины 10^5 [13]. Таким образом, постепенная диэлектризация свойств в ряду $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ приводит при низких темпера-

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

2)S. Gabani, K. Flachbart.

турах к переходу от АФ-металла TmB_{12} (число $4f$ электронов $n_{4f} = 12$, температура Нееля $T_N \approx 3.2$ К [12]) к узкозонному полупроводнику YbB_{12} ($n_{4f} = 12.95$ [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 $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ в широкой окрестности QCP и при переходе металл–полупроводник.

2. Методика эксперимента. Исследуемые в работе монокристаллы твердых растворов $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ в интервале составов $0 \le x \le 1$ 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-$3m$, 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 удельного сопротивления $\rho(T)$ кристаллов $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ в

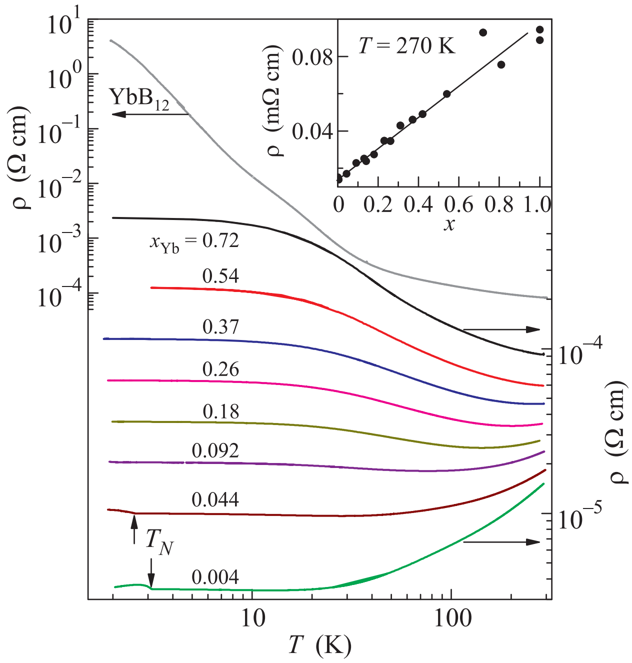

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости удельного сопротивления $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$. На вставке показана концентрационная зависимость удельного сопротивления при $T = 270$ К

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 $\sim 2 \cdot 10^6$ (рис. 1), однако уже при комнатной температуре наблюдается значительное ($\sim$ 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 $n_H(x) = (R_H e)^{-1}$. Как видно из рис. 2, $n_H(x)$ уменьшается более, чем в 2 раза в ряду $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$. Представленная на рис. 2 зависимость холловской подвижности $\mu_H(x, T = 270\,\text{К}) = R_H/\rho$ также обнаруживает значительное ($\sim$ в 3 раза) падение.

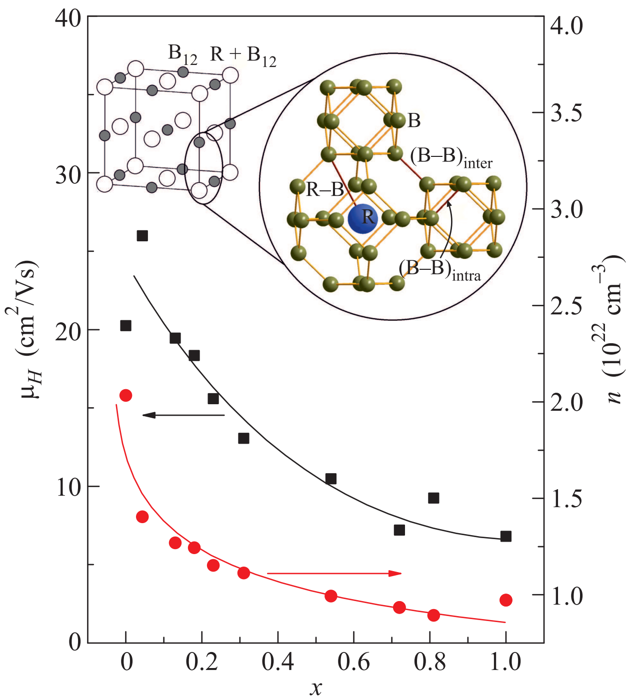

Рис. 2. (Цветной онлайн) Концентрационные зависимости холловской концентрации и подвижности носителей заряда при $T = 270$ K в $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$. На вставке представлена кристаллическая структура додекаборидов

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 YbB_{12} приводят к значениям $E_g/k_B \approx 200$ K [15] и, таким образом, при комнатной температуре выполняется неравенство $T > E_g$, и для всех составов $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ 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 редкоземельных (РЗ) ионов в полостях жесткого ковалентного борного каркаса [27]. В окрестности температуры Нееля T_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 $x \geq 0.26$ 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 Tm^{3+} на немагнитный иттербий приводит к разупорядочению и формированию миктомагнитного состояния (спиновое стекло – spin glass – SG), причем обычно максимуму теплоемкости отвечает температура перехода T_{SG}. Полученная нами магнитная фазовая $T - x$ диаграмма представлена на рис. 4a и содержит "скрытую" квантовую критическую точку (выше перехода АФ-парамагнетик при $T = 0$ располагается миктомагнитная фаза) при $x_c \approx 0.25$.

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 a при замещении тулия иттербием (лантаноидное сжатие), в окрестности квантовой критической точки $x_c \approx 0.25$ на зависимости $a(x)$ наблюдается аномалия, которая, очевидно, является следствием резкого уменьшения расстояний бор-катион вблизи x_c (см. кривую $d_{\text{R-B}}(x)$ 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 B_{12} ($r_{\text{(B-B)intra}}$) и между соседними кластерами B_{12} ($r_{\text{(B-B)inter}}$) (см. вставку на рис. 2). Как видно из рис. 5a, вблизи x_c в $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ расстояние между кластерами B_{12} скачком уменьшается, тогда как размер кластеров B_{12} при этом сохраняется постоянным. Напротив, выше QCP расстояние между кластерами бора стабилизируется, а их размер $r_{\text{(B-B)intra}}$ постепенно уменьшается в интервале составов $x = 0.25–0.7$ (рис. 5a). Подчеркнем, что амплитуда изменений перечисленных выше структурных параметров a, $d_{\text{R-B}}$, $r_{\text{(B-B)intra}}$ и $r_{\text{(B-B)inter}}$ оказывается слишком малой для объяснения природы перехода

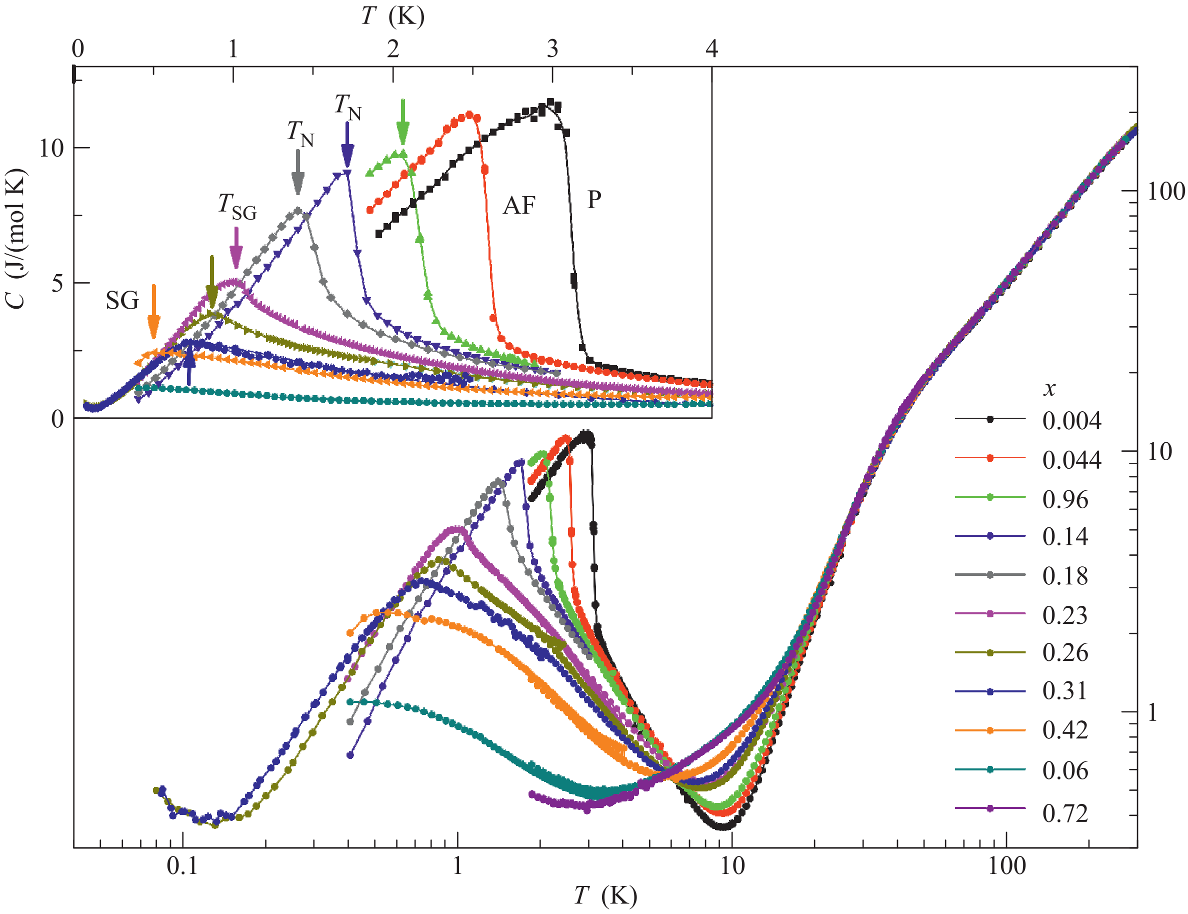

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости теплоемкости $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$. На вставке показана низкотемпературная область, отвечающая магнитным фазовым переходам (показаны стрелками). AF, P и SG-антиферромагнитная, парамагнитная фазы и фаза спинового стекла, соответственно

металл–изолятор в интервале составов $x > 0.5$ и, в частности, для выяснения причин столь значительного ($\sim$ в 7 раз) роста удельного сопротивления при $T = 270$ K в ряду $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ (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 $U_B(x)$ и $U_R(x)$, 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 ($\sim$ в 6 раз). Отметим, что в $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ при $x \geq 0.7$ реализуется весьма необычная ситуация, когда амплитуда смещений тяжелых редкоземельных атомов $m_A \sim 170$ заметно превышает значения, полученные для легких атомов бора ($m_A \sim 11$) (см. рис. 5b). Заметная аномалия на кривых $U_B(x)$ и $U_R(x)$ регистрируется также вблизи QCP при $x_c \approx 0.25$ (рис. 5b). Следует подчеркнуть, что измеренные при одной, комнатной температуре значения U_B и U_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 ($\sim$ 7 раз) уменьшению проводимости (рис. 1).

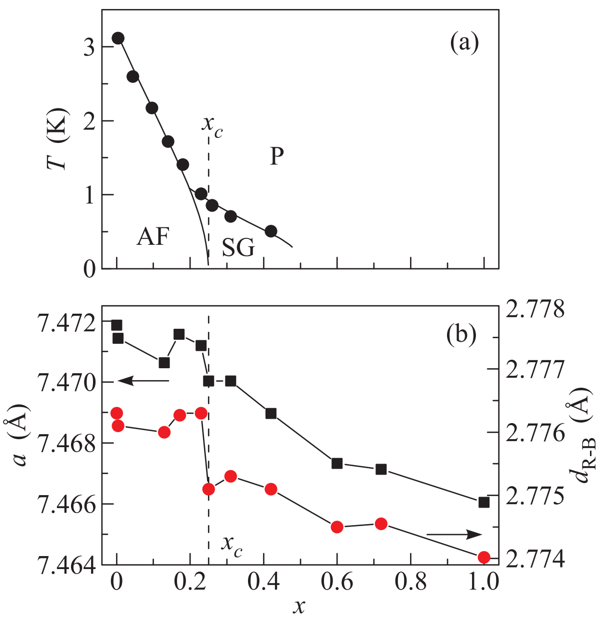

Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Магнитная фазовая $T-x$ диаграмма, x_c – квантовая критическая точка. (b) – Концентрационные зависимости усредненного параметра кубической элементарной ячейки и расстояния бор–катион в твердых растворах $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$

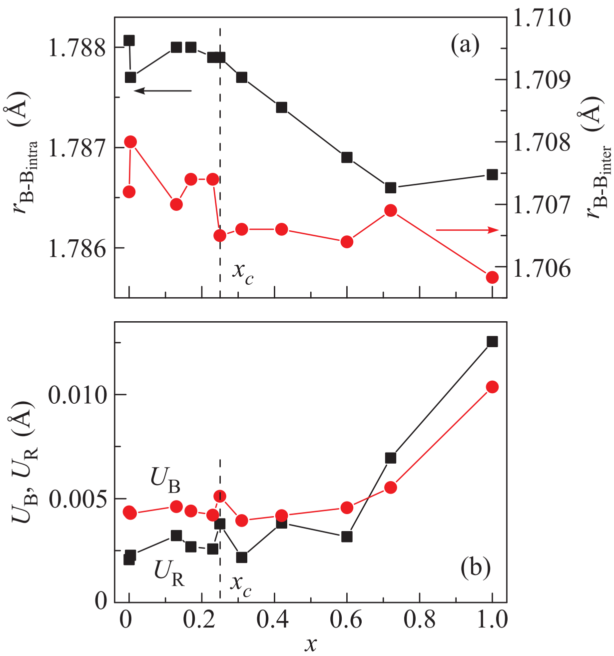

Рис. 5. (Цветной онлайн) Концентрационные зависимости: (a) – расстояний бор–бор в B_{12} кластерах $r_{(\text{B-B})\text{intra}}$ и между кластерами $r_{(\text{B-B})\text{inter}}$ и (b) – среднеквадратичных атомных смещений атомов бора U_B и катиона U_R в $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$

Отметим, что выполненные в [29] исследования особенностей структуры, зарядового транспорта и оптической проводимости додекаборида $Tm_{0.19}Yb_{0.81}B_{12}$ 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, по-видимому, 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 RB_{12} 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 $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ с переходами металл-изолятор и антиферромагнетик–парамагнетик при измерениях теплоемкости построена магнитная фазовая $T-x$ диаграмма с квантовой критической точкой QCP при $x_c \approx 0.25$. В результате прецизионных рентгеноструктурных исследований показано, что при комнатной температуре в окрестности QCP наблюдаются аномалии постоянной решетки гцк структуры и характерных расстояний $d_{\text{R-B}}$ и $r_{(\text{B-B})\text{inter}}$, определяющих объем элементарной ячейки, а также при $x_c \approx 0.25$ регистрируются особенности величины среднеквадратичных смещений R и B 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 $U_B(x)$ и $U_R(x)$, свидетельствуя о развитии структурной и электронной неустойчивости с ростом x в ряду $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$.

В части разработки методики структурного исследования работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение # 007-ГЗ/Ч3363/26). 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).
2. S. Sachdev and B. Keimer, Physics Today **64**(2), 29 (2011); doi: 10.1063/1.3554314.
3. S. M. Stishov, Usp. Fiz. Nauk **174**, 853 (2004) [Phys. Usp. **47**, 798 (2004)].
4. 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).
6. G. Aeppli and Z. Fisk, Comments Condens. Mat. Phys. **16**, 155 (1992).
7. 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).
9. 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).
12. 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).
13. F. Iga, N. Shimizu, and T. Takabatake, J. Magn. Magn. Mater. **177–181**, 337 (1998).
14. B. P. Gorshunov, P. Haas, O. Ushakov, M. Dressel, and F. Iga, Phys. Rev. B **73**, 045207 (2006).
15. 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, ЖЭТФ **115**, 509 (2012).
16. 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.
17. 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).
23. Rigaku Oxford Diffraction, 2016, CrysAlisPro Software system, version 1.171.39.15e, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
24. 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).
27. 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).
28. 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).
29. 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].
30. 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).