Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 10, с. 828 – 832 © 2025 г. 25 мая

Структурный переход в додекаборидах согласно данным ЯМР в LuB_{12} [1)]

О. М. Вяселев[+*2)], *А. А. Гиппиус*[×○], *Н. Е. Случанко*[∇]

[+]*Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Российский квантовый центр, Инновационный центр Сколково, 121205 Москва, Россия*

[×]*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

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

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

Поступила в редакцию 15 апреля 2025 г.
После переработки 15 апреля 2025 г.
Принята к публикации 16 апреля 2025 г.

Анализ ширины линии ядерного магнитного резонанса и скорости спин-решеточной релаксации ^{175}Lu в LuB_{12} указывает на наличие структурного перехода при $T^* \sim 150$ K в состояние с дальним ферродисторсионным порядком решеточных искажений вследствие кооперативного эффекта Яна–Теллера. Предполагается, что этот переход свойственен также другим додекаборидам редкоземельных металлов, о чем свидетельствуют приведенные в работе экспериментальные данные.

DOI: 10.31857/S0370274X25050188, EDN: BTEUOG

1. Додекабориды переходных и редкоземельных (РЗ) металлов RB_{12} относятся к *криптоклатратному* типу соединений [1], где усеченный октаэдр атомов бора B_{24} является каркасом-“хозяином”, центр которого занимает “гость” – R-катион металла [2]. Принято дифференцировать роли хозяина и гостя в физических свойствах подобных соединений: кристаллическая структура задана хозяином, а гость определяет проводимость, магнетизм и специфику термодинамики соединения. Действительно, все известные додекабориды характеризуются высокой устойчивостью к термическим, химическим и механическим воздействиям благодаря жесткой ковалентной связи атомов бора. За транспорт и магнетизм отвечают R-катионы: все соединения RB_{12} (R = Sc, Y, Zr, Tb–Lu) – металлы, за исключением Кондо-диэлектрика YbB_{12}, а соединения с РЗ элементами, имеющими незаполненную f-оболочку (Tb–Tm) – антиферромагнетики [3].

Несмотря на разнообразие свойств додекаборидов различных металлов, у многих замечены особенности в относительно узком интервале температур вблизи $T^* = 150$ K, в том числе: перегиб температурных зависимостей коэффициентов Холла (R = Lu, Tm, Ho) и Зеебека (R = Lu, Tm, Er, Ho) [4]; пик скорости релаксации μSR в $Yb_{1-x}Lu_xB_{12}$ для x от 0 до 1 [5]; формирование энергетической щели в валентной зоне YbB_{12} при $T < T^*$ [6]; рост плотности колебательных состояний в LuB_{12} при $T < T^*$ [7]; экстремум ширины линии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{175}Lu в LuB_{12} [8]; перегиб температурных зависимостей коэффициента теплового расширения (КТР) и параметра Грюнайзена в YB_{12} и LuB_{12} [9]; немонотонность температурного поведения параметров решетки YbB_{12} [10], HoB_{12}, ErB_{12}, TmB_{12} [11]. Можно предположить, что эти особенности свойств RB_{12} вблизи одной и той же температуры T^* связаны с изменениями в общей для них борной решетке. В обзоре [12] приведены теоретические предпосылки и экспериментальные свидетельства искажения номинальной гцк решетки додекаборидов при низкой температуре, вызванные кооперативным эффектом Яна–Теллера (КЭЯТ). Однако понижение симметрии решетки из-за КЭЯТ должно происходить в результате фазового перехода [13], до сих пор экспериментально не зарегистрированного в додекаборидах: их жесткий борный каркас препятствует значительным структурным изменениям и, как следствие, резким температурным изменениям физических свойств. В данной работе мы сообщаем об экспериментальных данных по ЯМР ^{175}Lu, свидетель-

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ru

[2)]e-mail: vyasel@issp.ac.ru

ствующих в пользу структурного фазового перехода, вызванного КЭЯТ в LuB_{12}. Ядро ^{175}Lu обладает рекордным среди стабильных изотопов квадрупольным моментом $^{175}Q = 3.5$ барн [8], в связи с чем его спектр ЯМР гиперчувствителен к структурным дефектам и является уникальным инструментом исследования таковых.

2. Эксперименты проведены на частоте $\nu_{\rm res} = 33709.7$ кГц в магнитном поле $B_0 = 7.000 \pm 0.001$ Тл на образце LuB_{12}, 100 % обогащенном изотопом ^{11}B. Процедуры приготовления образца и измерения температурного поведения спектров ЯМР ^{175}Lu подробно описаны в работе [8]. Время спин-решеточной релаксации (T_1) измерено методом насыщения–восстановления.

3. На рисунке 1 показаны спектры ЯМР ^{175}Lu при $T = 160$ K, измеренные после охлаждения от комнатной температуры и при отогреве от 10 K. Во всем температурном диапазоне спектры хорошо описываются, как иллюстрирует рис. 1, двухкомпонентной функцией Лоренца $I(\nu) = L_N(\nu) + L_B(\nu)$,

$$L_i = \frac{2A_i}{\pi}\frac{\Delta_i}{4(\nu-\nu_i)^2+\Delta_i^2}, \qquad (1)$$

где $i = B$ для широкой линии и N для узкой, A_i – площадь, Δ_i – ширина на половине высоты, ν_i – позиция центра линии.

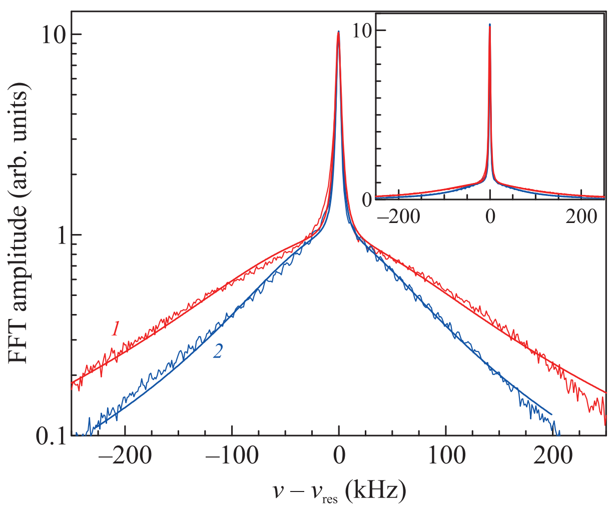

Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры ЯМР ^{175}Lu в полулогарифмическом (основная панель) и линейном (вставка) масштабах при $T = 160$ K и их аппроксимация по формуле (1): *1* – при охлаждении от комнатной температуры; *2* – при отогреве от 10 K

4. Температурные зависимости ширины обоих вкладов в линию ЯМР ^{175}Lu $\Delta)_{N,B}(T)$ построены на рис. 2a, b. В работе [8] показано, что узкий вклад в

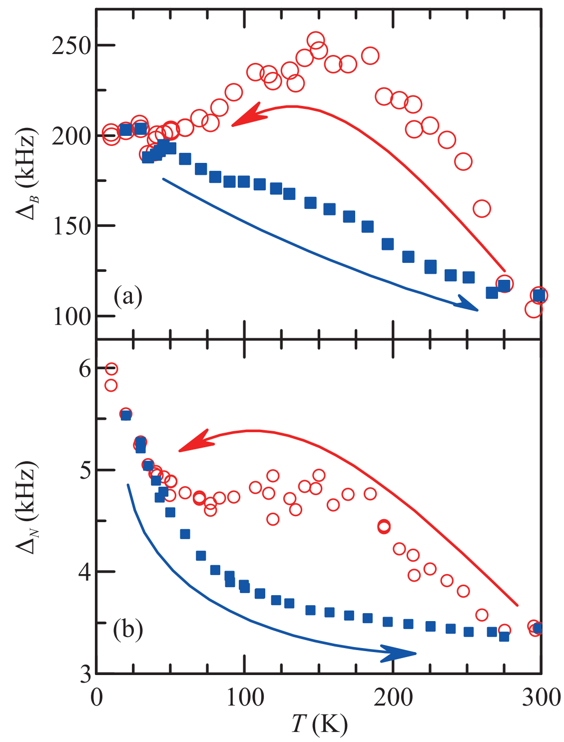

Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости ширины линии широкого (a) и узкого (b) вкладов в спектр ЯМР ^{175}Lu при аппроксимации по формуле (1). Кружки (квадраты) – данные при охлаждении от 300 K (отогреве от 10 K). Размер символов соответствует среднеквадратичной ошибке аппроксимации индивидуального спектра

линию ЯМР ^{175}Lu связан с центральным переходом $1/2 \leftrightarrow -1/2$, а широкий – с сателлитными переходами $m \leftrightarrow m-1$ $(m \neq 1/2)$, причем в его ширине Δ_B доминирует разброс квадрупольных частот в I порядке теории возмущений $\Delta_B \cong \Delta_I$ (квадрупольное уширение I порядка) из-за дефектов сферического окружения позиции ^{175}Lu. Качественное сходство кривых $\Delta_N(T)$ и $\Delta_B(T)$ в интервале 50–300 K (рис. 2), а именно, немонотонное поведение при охлаждении с широким максимумом в районе 150 K и монотонное уменьшение при отогреве, указывает на то, что особенности температурной зависимости ширины узкой линии, Δ_N, в этом диапазоне обусловлены тем же механизмом – квадрупольным уширением, но во II порядке, $\Delta_{\rm II}$ (для перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ квадрупольные эффекты I порядка отсутствуют).

Уширение линии $\Delta_{\rm I}$ определено разбросом квадрупольных сдвигов I порядка [14]:

$$\Delta_{\rm I} \propto \nu_Q |f_{\rm I}(\eta)|; \qquad (2a)$$

соответственно, уширение II порядка $\Delta_{\rm II}$ – разбросом сдвигов II порядка [15]:

$$\Delta_{\mathrm{II}} \propto \nu_Q^2 |f_{\mathrm{II}}(\eta)|, \tag{2b}$$

где $\nu_Q \propto q_{zz}$ – средняя частота квадрупольных взаимодействий, f_{I} – линейная, а f_{II} – квадратичная функция параметра асимметрии $\eta = |(q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}|$ тензора градиента электрического поля (ГЭП) с компонентами q_{ii}. Соответственно, при постоянном η Δ_{I} должна быть линейной функцией $\sqrt{\Delta_{\mathrm{II}}}$, и гладкой функцией $\sqrt{\Delta_{\mathrm{II}}}$, если η монотонно меняется с температурой. На рисунке 3 построена зависимость $\Delta_{\mathrm{I}}(\sqrt{\Delta_{\mathrm{I}}})$, где отчетливо видны особенности при $T \approx 50$ и 150 K, как при охлаждении, так и при отогреве. В интервале 10–50 K величина Δ_B, а следовательно, и квадрупольная ширина $(\Delta_{\mathrm{I}}, \Delta_{\mathrm{II}})$, не зависит от температуры, рис. 2a, в то время как Δ_N растет при охлаждении, рис. 2b. В разделе 1 дополнительных материалов показано, что температурная зависимость Δ_N при $T < 50$ K обязана механизму уширения, связанному с разбросом магнитных сдвигов.

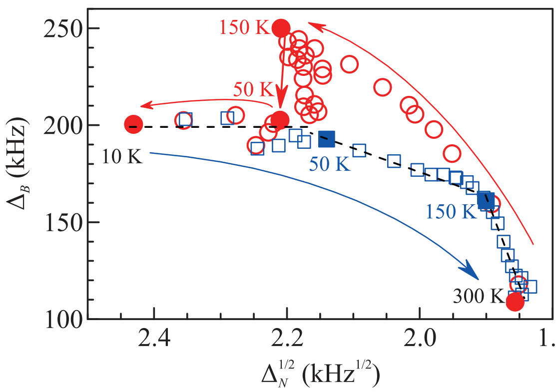

Рис. 3. (Цветной онлайн) Ширина широкого вклада в линию ЯМР ^{175}Lu как функция корня из узкого вклада, см. рис. 1. Кружки (квадраты) – данные при охлаждении от 300 K (отогреве от 10 K). Сплошные символы – температурные метки

Особенность при $T \approx 150$ K на зависимостях $\Delta_{\mathrm{I}}(\sqrt{\Delta_{\mathrm{II}}})$ как при охлаждении, так и при отогреве (рис. 3) указывают на немонотонное (скачкообразное) изменение параметра асимметрии, следовательно, на изменение симметрии решетки. Гистерезисный характер поведения ширины линии свойственен фазовому переходу I рода.

5. При измерениях времени спин-решеточной релаксации T_1 релаксационные кривые "насыщение–восстановление", снятые на центре линии ^{175}Lu (рис. 1), прекрасно описывались экспоненциальной зависимостью $M(\tau) = M(\infty)[1 - \exp(\tau/T_1)]$ в интервале 10–300 K, как продемонстрировано на рис. S4a дополнительных материалов. Значения T_1, измеренные при нескольких температурах на частоте, отличной от центра линии на ± 50 кГц, совпали с 5 % точностью со значениями, измеренными на центре линии, указывая на отсутствие спектральной зависимости. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ^{175}Lu, T_1^{-1}, построена на рис. 4.

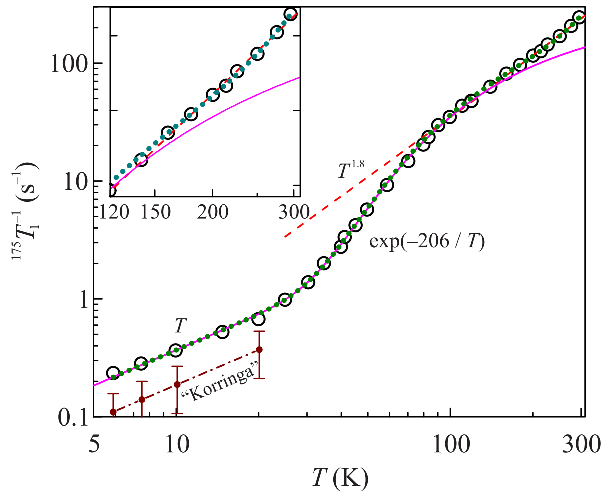

Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ^{175}Lu. Кружки: экспериментальные значения, штрих-пунктир: корринговское значение (формула (S3) дополнительных материалов), сплошная линия: $T_{1\mathrm{Gap}}^{-1} + T_{1e}^{-1}$, $T_{1\mathrm{Gap}}^{-1} = 252\exp(-206/T)$, $T_{1e}^{-1} = 0.037T$; штрихи: $0.007T^{1.82} + T_{1e}^{-1}$; точки: $T_{1\mathrm{Gap}}^{-1} + 2.57 \cdot 10^{-10} T^{4.7} + T_{1e}^{-1}$. Вставка: данные для $120 < T < 300$ K в увеличенном масштабе

При $T < 25$ K T_1^{-1} линейна по температуре, что свойственно релаксации магнитной природы через электроны проводимости, $T_{1e}^{-1} = 0.037T$. Штрих-пунктирная кривая на рис. 4 представляет Корринговское значение $T_1^{-1}(T)$, см. дополнительные материалы, раздел 2. Отмеченная на рис. 4 ошибка определения корринговского значения связана с отсутствием данных для выделения температурно-зависимого вклада в $K(T)$ (дополнительные материалы, рис. S2).

При $T > 25$ K, доминирует, очевидно, квадрупольный механизм релаксации, поскольку в немагнитном соединении LuB_{12} нет механизмов магнитной природы, способствующих столь быстрой релаксации. При $25 < T < 150$ K квадрупольная релаксация $T_{1Q}^{-1} = T_1^{-1} - T_{1e}^{-1}$ имеет щелевой характер $T_{1Q}^{-1} = T_{1\mathrm{Gap}}^{-1} = 252\exp(-D/T)$ с величиной щели $D = 206$ K, как показано на рис. S4b дополнительных материалов. Для $T > 150$ K T_{1Q}^{-1} может быть одинаково хорошо описана (см. вставку на рис. 4) двумя физически разными сценариями.

Сценарий 1: релаксация *во всем температурном интервале* ($T < 300$ K) представлена суммой $T_{1Q}^{-1} = T_{1\mathrm{Gap}}^{-1} + 2.57\cdot10^{-10}T^{4.7}$, в которой член со степенной зависимостью, близкой к T^{-5}, соответствует низкотемпературному рамановскому механизму релаксации для $T \ll \theta_D$ [16] на фононах борной решетки с температурой Дебая $\theta_D = 1160$ K [7], а $T_{1\mathrm{Gap}}^{-1}$ – механизму Орбаха [17] через "эйнштейновский" фононный уровень подрешетки Lu с $\theta_E = 165$ K [7], близкой к значению щели D.

Сценарий 2 дискриминирует поведение релаксации относительно $T = 150$ K: при $T > 150$ K $T_{1Q}^{-1} = 0.007T^{1.82}$ описывает высокотемпературный режим рамановской релаксации $\propto T^2$ [18] на фононах Lu при $T > \theta_E/2$, а при $T < 150$ K релаксация приобретает щелевой характер $T_{1Q}^{-1} = T_{1\mathrm{Gap}}^{-1}$, что может быть связано с уменьшением числа фононных степеней свободы при формировании дальнего ферродисторсионного порядка (ДФП) решеточных искажений вследствие КЭЯТ [12].

Сценарий 1, таким образом, описывает кроссовер между двумя релаксационными механизмами в рамках одной структурной фазы, в то время как Сценарий 2 подразумевает наличие структурного фазового перехода. Однако, принимая во внимание приведенные в разделе 4 и на рис. 3 аргументы в пользу структурного перехода, Сценарий 2 представляется более реалистичным.

6. На основании приведенного выше анализа данных ЯМР ^{175}Lu можно предположить, что при $T_D = 150$ K в соединении LuB_{12} происходит структурный переход в состояние с ДФП, вызванный КЭЯТ, причем:

i – при охлаждении формируется ДФП при $50\,\mathrm{K} < T < T_D$, а при отогреве он распадается при $T > T_D$ [8];

ii — среднее значение ГЭП и /или его параметр асимметрии η (формулы (2)) в ДФП состоянии меньше, чем при 300 K; меньшие значения $\Delta_{B,N}$ при $T = 50$ K по сравнению с $T = 300$ K (рис. 2) обусловлены эффектом динамического сужения [14].

При $T \geq 300$ K кристаллическая решетка LuB_{12}, очевидно, дефектна, что следует из многократного превышения ширины линии $\Delta_B \cong 100$ кГц (рис. 2a) над дипольной шириной $\Delta_D = 2.6$ кГц. Эта *локальная* дефектность не является непременным следствием ян-теллеровских искажений борной подрешетки, поскольку подобное уширение линии ЯМР ^{175}Lu наблюдается также в бинарных пниктидах LuPn (Pn = P, As, Sb) [19], идеально кубических в рентгено-структурном анализе. Это лишь свидетельствует о природном отсутствии абсолютного совершенства, что регистрирует гиперчувствительный к дефектам ЯМР ^{175}Lu.

При охлаждении в интервале $T_D < T < 300$ K рост ширины линии (рис. 2) связан, прежде всего, с эффектом "динамического уширения" (обратным динамическому сужению). Кроме того, в некотором диапазоне температур выше T_D возможны флуктуационные локальные ян-теллеровские искажения [13]. Например, в соединениях $FeCr_2O_4$ и FeV_2O_4, переходящих благодаря КЭЯТ из кубической в тетрагональную фазу при $T_D \approx 137$ K, спектры Мессбауэра показывают наличие локальной тетрагональной фазы уже при 170–180 K [20]. В соединении $NiCr_2O_4$ критическое рассеяние рентгеновских лучей, вызванное корреляцией локальных искажений, наблюдалось вплоть до 100 K выше температуры перехода $T_D \approx 300$ K [21].

При охлаждении от T_D до 50 K формируется ДФП, при котором сужение линии ЯМР превалирует "обратному динамическому сужению" (см. п. ii). При отогреве от 50 K до TD сохраняется ДФП, сопутствующий динамическому сужении линии; выше TD ДФП распадается, также на фоне динамического сужения линии; в обоих случаях ширина линии уменьшается.

7. Не вполне обычный сценарий описанного выше структурного перехода является следствием того, что слабо выраженная для данного класса соединений температурная динамика структуры и свойств может быть более общим явлением, чем явные фазовые переходы в их классической интерпретации [22]. Можно привести пример, когда в $Cd_2Re_2O_7$ структурный переход при 120 K едва различим стандартными физическими методиками, включающими намагниченность, теплоемкость и рентгеноструктурный анализ [23], в то время как спектры ЯМР явно и однозначно свидетельствуют о структурном переходе I рода [24, 25].

8. Результаты проведенного исследования ширины линии ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ^{175}Lu предполагают структурный переход в LuB_{12} при $T \sim 150$ K в состояние с ДФП решеточных искажений вследствие КЭЯТ. Возможно, что особенности физических свойств дедакоборидов, упомянутых в начале этой статьи, являются следствием тех же структурных переходов.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна Российской академии наук.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. G. S. Nolas, G. A. Slack, and S. B. Schujman, in *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I*, ed. by T. M. Tritt, Semiconductors and Semimetals, Elsevier, Amsterdam (2001), v. 69, ch. 6, p. 255; doi:10.1016/S0080-8784(01)80152-6.
2. Н. Б. Болотина, И. А. Верин, Н. Ю. Шицевалова, В. Б. Филиппов, Н. Е. Случанко, Кристаллография **61**, 203 (2016) [N. B. Bolotina, I. A. Verin, N. Yu. Shitsevalova, V. B. Filippov, and N. E. Sluchanko, Cryst. Reports **61**, 181 (2016)].
3. H. Werheit, V. Filipov, K. Shirai, H. Dekura, N. Shitsevalova, U. Schwarz, and M. Armbruster, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 065403 (2011).
4. N. Sluchanko, L. Bogomolov, V. Glushkov, S. Demishev, M. Ignatov, E. Khayrullin, N. Samarin, D. Sluchanko, A. Levchenko, N. Shitsevalova, and K. Flachbart, Phys. Stat. Sol. B **243**, R63 (2006); https://doi.org/10.1002/pssb.200642197.
5. G. M. Kalvius, D. R. Noakes, N. Marcano, R. Wappling, F. Iga, and T. Takabatake, Physica B **326**, 398 (2003).
6. Y. Takeda, M. Arita, M. Higashiguchi, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, F. Iga, and T. Takabatake, Phys. Rev. B **73**, 033202 (2006).
7. Н. Е. Случанко, А. Н. Азаревич, А. В. Богач, И. И. Власов, В. В. Глушков, С. В. Демишев, А. А. Максимов, И. И. Тартаковский, Е. В. Филатов, К. Флахбарт, С. Габани, В. Б. Филиппов, Н. Ю. Шицевалова, В. В. Мощалков, ЖЭТФ **140**, 536 (2011) [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, JETP **113**, 468 (2011)].
8. О. М. Вяселев, А. А. Гиппиус, Н. Е. Случанко, Н. Ю. Шицевалова, Письма в ЖЭТФ **119**, 524 (2024) [O. M. Vyaselev, A. A. Gippius, N. E. Sluchanko, and N. Yu. Shitsevalova, JETP Lett. **119**, 529 (2024)].
9. A. Czopnik, N. Shitsevalova, V. Pluzhnikov, A. Krivchikov, Yu. Paderno, and Y. Onuki, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 5971 (2005).
10. N. Bolotina, O. Khrykina, A. Azarevich, S. Gavrilkin, and N. Sluchanko, Acta Cryst. B **76**, 1117 (2020).
11. А. П. Дудка, О. Н. Хрыкина, Н. Б. Болотина, Н. Ю. Шицевалова, Кристаллография **64**, 726 (2019) [A. P. Dudka, O. N. Khrykina, N. B. Bolotina, and N. Yu. Shitsevalova, Cryst. Reports **64**, 737 (2019)].
12. N. B. Bolotina, A. P. Dudka, O. N. Khrykina, and V. S. Mironov, *Crystal structure of dodecaborides: Complexity in simplicity*, in *Rare-Earth Borides*, ed. by D. S. Inosov, Jenny Stanford Publishing, Singapore (2021), ch. 3, p. 293.
13. G. A. Gehring and K. A. Gehring, Rep. Prog. Phys. **38**, 1 (1975).
14. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд. Иностр. л-ры, М. (1963) [A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism Oxford University Press*, N.Y. (1961)].
15. D. Freude, J. Haase, J. Klinowski, T. A. Carpenter, and G. Ronikier, Chem. Phys. Lett. **119**, 365 (1985).
16. M. Máckowiak and C. Dimitropoulos, Z. Naturforsch. A **45**, 536 (1990); https://doi.org/10.1515/zna-1990-3-456
17. S. P. Grinberg and Y. Shapira, Solid State Commun. **54**, 155 (1985).
18. J. van Kranendonk, Physica **20**, 781 (1954).
19. C. Benndorf, M. de Oliveira Jr., H. Bradtmuller, F. Stegemann, R. Pöttgen, and H. Eckert, Solid State Nucl. Magn. Reson. **101**, 63 (2019).
20. M. Tanaka, T. Tokoro, and Y. Aiyama, J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 262 (1966).
21. H. Terauchi, M. Mori, and Y. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **32**, 1049 (1972).
22. O. N. Khrykina, A. P. Dudka, N. B. Bolotina, N. E. Sluchanko, N. Yu. Shitsevalova, Solid State Sci. **107**, 106273 (2020).
23. Z. Hiroi, J.-I. Yamaura, Y. Muraoka, and M. Hanawa, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1634 (2002).
24. K. Arai, K. Kobayashi, K. Kodama, O. Vyaselev, M. Takigawa, M. Hanawa, and Z. Hiroi, J. Phys.: Condens. Matter **14**, L461 (2002).
25. O. Vyaselev, K. Arai, J. Yamazaki, M. Takigawa, M. Hanawa, and Z. Hiroi, Physica B **329–333**, 959 (2003).