

Электронный фазовый переход в соединении с тяжелыми фермионами CeV_6 ¹⁾

О. Н. Хрыкина^{+,*}, Н. Б. Болотина^{*}, В. М. Гридчина^{*}, А. Н. Азаревич⁺, К. М. Красиков⁺, Н. Ю. Шицевалова[×],
В. Б. Филипов[×], С. Ю. Гаврилкин[°], А. Ю. Цветков[°], Н. Е. Случанко^{+,2)}

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

^{*}НИЦ “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

[×]Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, 03680 Киев, Украина

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

Поступила в редакцию 8 ноября 2023 г.

После переработки 4 декабря 2023 г.

Принята к публикации 6 декабря 2023 г.

Впервые обнаружен и детально исследован электронный фазовый переход при $T_c \approx 340$ К в классическом соединении CeV_6 с сильными электронными корреляциями. Показано, что наблюдающиеся аномалии сопротивления, теплопроводности, теплоемкости, намагниченности и параметров решетки, по-видимому, отвечают возникновению при T_c субструктурной волны зарядовой плотности (с-ВЗП), а также изменению конфигураций динамических зарядовых страйпов в этом металле с электронной неустойчивостью.

DOI: 10.31857/S1234567824020125, EDN: rptmpc

1. Принято считать, что соединение CeV_6 является классическим примером магнитной кондо-решетки с низкими значениями температуры Кондо ($T_K \approx 1\text{--}2$ К) и сложной магнитной фазовой диаграммой с необычным (скрытым) орбитальным упорядочением ниже $T_Q \approx 3.3$ К в антиферроквадрупольной (AFQ) фазе и амплитудно-модулированным антиферромагнитным (AFM) основным состоянием, реализующимся ниже температуры Нееля $T_N \approx 2.4$ К [1–9] (см. магнитную H – T фазовую диаграмму, рис. S1 в дополнительных материалах, а также [4, 7]). Отметим, что ранее неоднократно обсуждались как применимость модели Кондо в этом соединении с тяжелыми фермионами (коэффициент Зоммерфельда $\gamma \approx 260$ мДж/(моль · К²) [10, 11]), так и характер упорядочения в AFQ-фазе (см. также обзор [9]). В частности, Касуей [12] было отмечено, что столь малым значениям $T_K \sim 1$ К противоречит обнаруженное в [10, 11] возрастание коэффициента γ в магнитном поле $H \leq 30$ кЭ с наименьшим небольшим уменьшением γ с ростом H до 80 кЭ, причем столь слабое подавление эффекта Кондо в сильном магнитном поле сопровождается резким ростом до $0.9 \mu_B$ величины индуцированного

полем магнитного момента [10]. В рамках модели кондо-решетки необычным выглядит также возрастание γ до значений 400 мДж/(моль · К²) при замещении Ce на La в $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{V}_6$ [10]. В [13] было показано, что результаты резистивных измерений твердых растворов замещения $\text{Ce}_{0.01}\text{La}_{0.99}\text{V}_6$ и $\text{Ho}_{0.01}\text{La}_{0.99}\text{V}_6$ с крамерсовским (Ce^{3+}) и некрамерсовским (Ho^{3+}) магнитными ионами противоречат модели кондо-примеси и получают естественное объяснение в рамках спин-поляронного подхода. В [14] в AFQ-фазе CeV_6 был обнаружен электронный нематический эффект, свидетельствующий о понижении симметрии в этом соединении с простой кубической кристаллической структурой. В [15, 16] было показано, что при описании основного магнитного состояния в антиферромагнетике CeV_6 необходимо учитывать появление в парамагнитной фазе кластеров Ce наноразмера, что не согласуется с кондовским рассеянием электронов проводимости на изолированных магнитных моментах ионов церия. Выполненные в [17] эксперименты по дифракции поляризованных нейтронов, а также результаты магнитных, транспортных измерений [8, 18], исследований методом электронного спинового резонанса (англ. ESR) [19, 20] и фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (англ. ARPES) [21] позволили авторам сделать вывод о наличии зонной компоненты маг-

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

²⁾e-mail: nes@lt.gpi.ru

нитной структуры (itinerant magnetism) в AFQ-фазе CeB_6 . Отметим также, что в [8, 18, 19, 22] в различных экспериментах были обнаружены сильные ферромагнитные флуктуации в AFQ и парамагнитной фазе CeB_6 .

Недавно при измерениях сопротивления и намагниченности в интервале 2–800 К в сочетании с прецизионными структурными исследованиями при температурах 85 и 500 К было показано, что CeB_6 является фазой Гриффитса с ферромагнитными флуктуациями и формированием наноразмерных кластеров магнитных ионов церия [23], причем наблюдаемый вместо логарифмического кондовского степенной рост удельного сопротивления с понижением температуры в интервале $T = 8 \div 90 \text{ К} \gg T_K \sim 1 \text{ К}$ (см. рис. S1 в дополнительных материалах), по-видимому, отвечает режиму слабой локализации носителей заряда. Детальные исследования электронной структуры в экспериментах по рентгеновской дифракции (далее англ. XRD) в CeB_6 [23] позволили сделать вывод о формировании (i) колебательно связанных наноразмерных кластеров ионов Се (фаза Гриффитса с температурой возникновения кластеров $T_G > 800 \text{ К}$), (ii) суб-структурных (с периодом меньше параметра ячейки $a \sim 4.1 \text{ \AA}$ кубической решетки) волн зарядовой плотности (с-ВЗП) и (iii) динамических зарядовых страйпов в этом классическом соединении с сильными электронными корреляциями. Исследования с анализом намагниченности в модели Гриффитса $M \sim H \cdot (T - T_Q)^{-0.8}$ для различных направлений внешнего магнитного поля [23] (см. рис. S2 в дополнительных материалах) выявили изоморфный фазовый переход при $T_c \approx 340 \text{ К}$ (см. рис. 1a). Поскольку в трехмерных проводниках с кубической решеткой электронные переходы с возникновением и изменением структуры ВЗП, равно как и с изменением конфигурации динамических зарядовых страйпов ранее не наблюдались, представляет интерес выполнить детальное исследование природы изоструктурного фазового перехода в CeB_6 .

2. С этой целью в настоящей работе в интервале температур 280–400 К проведены детальные измерения удельного сопротивления, теплоемкости, теплопроводности, коэффициента термоэдс и XRD на монокристаллических образцах гексаборида церия. Для измерений тепловых и транспортных характеристик использовалась коммерческая установка PPMS-9 (Quantum Design) Центра коллективного пользования (ЦКП) ФИАН, прецизионные XRD эксперименты выполнены на дифрактометре ЦКП ИК РАН XtaLAB Synergy-DW с детектором фотонов HyPix-Arc 150 с использованием $\text{AgK}\alpha$ -излучения

($\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$) и криосистемы Cobra Plus (Oxford Cryosystems) с открытым потоком газообразного азота. Основные данные об эксперименте и результатах уточнения структурной модели в группе симметрии $Pm\bar{3}m$ при температурах 320, 340, 360, 400 К представлены в табл. S1 в дополнительных материалах.

3. На рисунке 1a, наряду с результатами магнитных измерений, показаны температурные зависимости

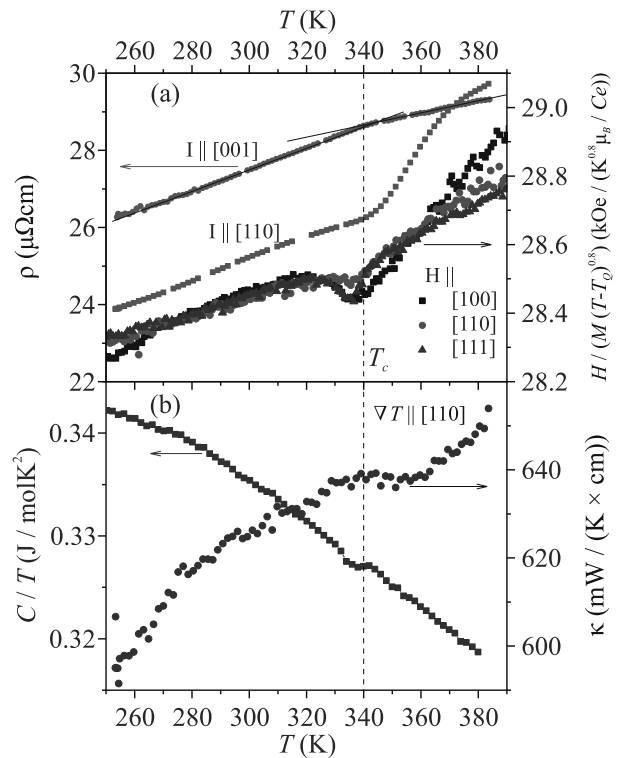


Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости: (a) – удельного сопротивления $\rho(T)$ для 2-х направлений измерительного тока $I \parallel [001]$ и $I \parallel [110]$ и параметра модели Гриффитса $H/(M \cdot (T - T_Q)^{0.8}) = f(T)$ для 3-х направлений магнитного поля и (b) – теплопроводности $\kappa(T)$ вдоль оси $[110]$ и отношения теплоемкости к температуре $C/T = f(T)$. Аномалии при T_c отмечены вертикальным пунктиром

сти удельного сопротивления (ρ) для направлений измерительного тока $I \parallel [001]$ и $I \parallel [110]$, а на рис. 1b представлены отношение удельной теплоемкости к температуре (C/T) и теплопроводность (κ) вдоль оси $[110]$ в широкой окрестности фазового перехода при $T_c \approx 340 \text{ К}$ в CeB_6 . Отметим, что вблизи T_c наблюдаются излом и значительная токовая анизотропия на кривых $\rho(T)$ (рис. 1a) и небольшие особенности в виде минимума на кривых $C/T = f(T)$ и максимума теплопроводности $\kappa(T)$ (рис. 1b). Температурные кривые термоэдс, измеренные для направлений градиента температуры $\Delta T \parallel [001]$ и $\Delta T \parallel [110]$, в

окрестности T_c в пределах экспериментальной точности оказываются монотонными (см. рис. S2 в дополнительных материалах). Положение указанных аномалий $\rho(T)$, $C/T(T)$ и $\kappa(T)$ практически совпадает с отмеченными выше особенностями при T_c на магнитных кривых (рис. 1а). Выполненные нами прецизионные XRD измерения CeB_6 в 11 температурных точках позволяют также выявить вблизи T_c особенность в виде ступеньки на зависимости параметра решетки $a_{\text{cub}}(T)$ (рис. 2а). В диапазоне 330–380 К борный каркас проявляет структурную неустойчивость в форме экстремумов на кривых межатомных расстояний в кластерах бора $r_{\text{intra}}^{B-B}(T)$ и между этими кластерами $r_{\text{inter}}^{B-B}(T)$ (рис. 2б). Сжатие кластеров B_6 (минимум на кривых $r_{\text{intra}}^{B-B}(T)$) сопровождается увеличением расстояния между ними (максимум $r_{\text{inter}}^{B-B}(T)$) и наоборот, расширение кластеров сопровождается сокращением расстояния между ними (рис. 2б).

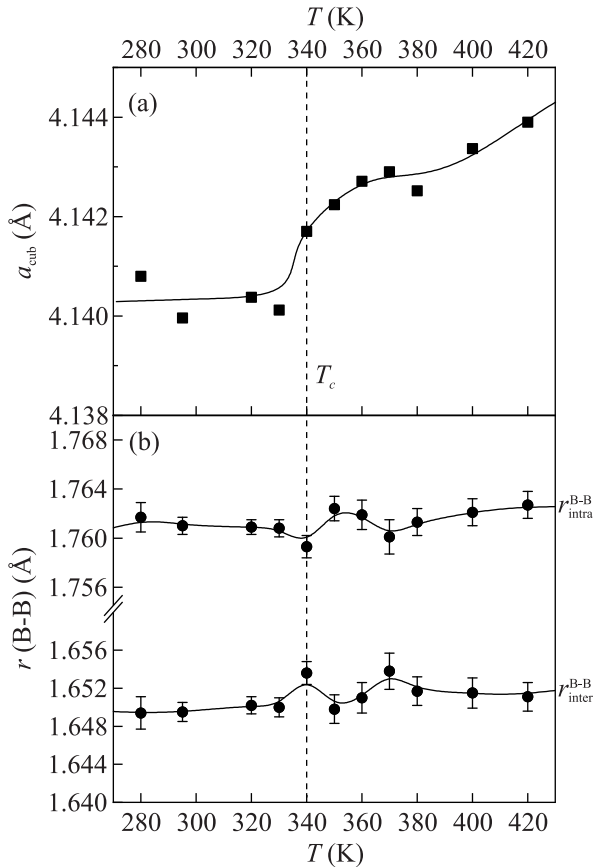


Рис. 2. Температурные зависимости: (а) – параметра решетки $a_{\text{cub}}(T)$ и (б) – межатомных расстояний в кластерах бора $r_{\text{intra}}^{B-B}(T)$ и между этими кластерами $r_{\text{inter}}^{B-B}(T)$. Аномалии при T_c отмечены вертикальным пунктиром

Для выяснения природы изоструктурного фазового перехода при $T_c \approx 340$ К в работе методом мак-

симальной энтропии (англ. MEM) в сечениях плоскостями $\{110\}$ по результатам XRD измерений построены карты электронной плотности (ЭП) при всех исследованных температурах (см., например, рис. S3, S4 в дополнительных материалах). Сопоставление структурных характеристик и MEM карт ЭП в широкой окрестности T_c позволяет сделать следующие выводы:

- (1) Регистрируются небольшие статические янтеллеровские искажения кубической решетки (менее $0.001 \text{\AA}$ по линейным и менее 0.05° по угловым параметрам), которые не требуют перехода к некубической структурной модели, но в условиях кооперативной динамической структурной неустойчивости [23] приводят к различиям в распределении междоузельной ЭП в симметрично-эквивалентных плоскостях $\{110\}$ (см. рис. S3, S4 в дополнительных материалах);
- (2) Во всем исследованном интервале температур в плоскости (110) вдоль направления $[1-10]$ регистрируются динамические зарядовые страйпы, представляющие собой флуктуации $5d-2p$ электронной плотности (см. рис. 3, верхний ряд);

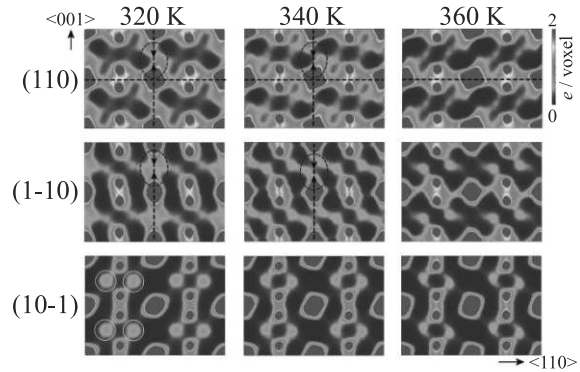


Рис. 3. (Цветной онлайн) MEM карты распределения ЭП CeB_6 при температурах 320, 340 и 360 К (слева направо) в плоскостях (110), (1-10) и (10-1) (сверху вниз). Расчеты проводились без ограничений на симметрию $Pm\bar{3}m$. Плоскости проходят через атомы металла и два из шести атомов В, образующих кубооктаэдр B_6 . Пики ЭП обрезаны сверху на уровне 2 электрона/voxel (красный цвет). Направления, вдоль которых наиболее вероятно образование зарядовых страйпов, показаны пунктирными прямыми линиями. Стрелки внутри эллипсов в окрестности ионов Се показывают направление смещений ЭП, приводящих к образованию пар Се-Се. Желтые окружности на плоскости (10-1) отмечают пучности с-ВЗП в CeB_6 (см. текст)

- (3) В большинстве плоскостей $\{110\}$ наблюдаются значительные искажения ЭП в окрестности Се-ионов, свидетельствующие о формировании колеба-

тельно связанных магнитных кластеров (см. рис.3, а также рис. S3, S4 в дополнительных материалах).

При охлаждении до $T_c \approx 340$ К и ниже появляется дополнительная структура ЭП, а именно:

(4) В плоскости (1-10) в направлении [001] возникают страйпы, сформированные на $5d$ -состояниях церия (см. рис. 3, средний ряд);

(5) в плоскости (10-1) регистрируется субструктурная ВЗП (пучности отмечены желтыми окружностями), с максимумами ЭП вблизи середины связей В-В (см. рис. 3, нижний ряд).

Подчеркнем, что в других, эквивалентных в пр.гр. $Rm\bar{3}m$ плоскостях семейства {110} отмеченные пучности ЭП не наблюдаются (см. рис. S3-S4 в дополнительных материалах), поэтому указанная аномалия ЭП может быть связана с возникновением с-ВЗП в междоузлиях кубической решетки CeB_6 . Совсем недавно в ZrB_{12} с электронной неустойчивостью была обнаружена подобная с-ВЗП с треугольной решеткой пучностей ЭП, расположенных в междоузлиях подрешетки бора в плоскостях {111} [24]. Следует отметить также, что распределение спиновой плотности CeB_6 , найденное в [25] методом максимальной энтропии с использованием данных дифракции поляризованных нейтронов, выявило наличие в AFQ-фазе магнитных моментов величиной $\sim 0.3 \mu_B$, локализованных как между ближайшими атомами бора в парах, так и в центрах треугольных граней в октаэдрах B_6 . Последний результат согласуется с найденной в [8, 13, 18] спин-поляронной $5d$ -компонентой магнитной структуры с пучностями в междоузлиях кубической решетки CeB_6 .

4. Суммируя вышеизложенное, отметим, что причиной электронного фазового перехода при $T_c \approx 340$ К в CeB_6 являются превращения в структуре локализованной электронной плотности носителей заряда. Нам представляется, что как электронное фазовое расслоение нано-масштаба (страйпы) на $5d$ -состояниях церия, так и с-ВЗП в междоузлиях борной подрешетки являются факторами, определяющими возникновение аномалий при T_c (рис. 1, 2). При этом заметная анизотропия удельного сопротивления в направлениях измерительного тока $\mathbf{I} \parallel [001]$ и $\mathbf{I} \parallel [110]$, по-видимому, оказывается обусловленной различным характером рассеяния носителей на динамических зарядовых страйпах $5d$ - $2p$ -типа (ориентация вдоль $\langle 110 \rangle$) и $5d$ -типа (вдоль $\langle 100 \rangle$) рис. 3. В [26, 27] было показано, что электронная неустойчивость в RB_6 обусловлена кооперативным динамическим эффектом Яна-Теллера борной подрешетки с характерными значениями энергии $E_{JT} \sim 25\text{--}200$ мэВ ($200\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$). Эти

высокочастотные коллективные моды определяют как возникновение ферромагнитных флуктуаций (режим фазы Гриффитса с $T_G > 800$ К [23]), так и перераспределение ЭП в динамические страйпы различных конфигураций и формирование с-ВЗП в CeB_6 .

Финансирование работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 23-22-00297) с использованием оборудования Центров коллективного пользования Научно-исследовательского центра “Курчатовский институт” и Физического института им. П.Н.Лебедева Российской академии наук. Работа Н.Б.Болотиной и В.М.Гридчиной в части структурного анализа выполнена в рамках Государственного задания Научно-исследовательского центра “Курчатовский институт”. Авторы благодарны поддержке предварительных измерений кристаллов CeB_6 в рамках проекта Европейской платформы “Микрокельвин” (EMR).

Конфликт интересов. Авторы отмечают отсутствие конфликта интересов по данной статье.

1. E. Zirngiebl, B. Hillebrands, S. Blumenroder, G. Guntherodt, M. Loewenhaupt, J.M. Carpenter, K. Winzer, and Z. Fisk, Phys. Rev. B **30**, 4052 (1984).
2. T. Komatsubara, N. Sato, S. Kunii, I. Oguro, Y. Furukawa, Y. Onuki, and T. Kasuya, J. Magn. Magn. Mater. **31**, 368 (1983).
3. P. Burlet, J. Rossat-Mignod, J.M. Effantin, T. Kasuya, S. Kunii, and T. Komatsubara, J. Appl. Phys. **53**, 2149 (1982).
4. J.M. Effantin, J. Rossat-Mignod, P. Burlet, H. Bartholin, S. Kunii, and T. Kasuya, J. Magn. Magn. Mater. **47**, 145 (1985).
5. T. Tayama, T. Sakakibara, K. Tenya, H. Amitsuka, and S. Kunii, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2268 (1997).
6. W. A. C. Erkelens, L. P. Regnault, P. Burlet, J. Rossat-Mignod, S. Kunii, and T. Kasuya, in *Anomalous Rare Earths and Actinides*, Elsevier. (1987), p. 61.
7. R. G. Goodrich, D. P. Young, D. Hall, L. Balicas, Z. Fisk, N. Harrison, J. Betts, A. Migliori, F. M. Woodward, and J. W. Lynn, Phys. Rev. B **69**, 54415 (2004).
8. N.E. Sluchanko, A.V. Bogach, V.V. Glushkov, S.V. Demishev, V.Y. Ivanov, M.I. Ignatov, A.V. Kuznetsov, N.A. Samarin, A.V. Semeno, and N.Y. Shitsevalova, JETP **104**, 120 (2007).
9. A. S. Cameron, G. Friemel, and D. S. Inosov, Rep. Prog. Phys. **79**, 66502 (2016).
10. T. Furuno, N. Sato, S. Kunii, T. Kasuya, and W. Sasaki, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 1899 (1985).
11. C. D. Bredl, J. Magn. Magn. Mater. **63-64**, 355 (1987).
12. T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 33 (1998).

13. Н.Е. Случанко, М.А. Анисимов, А.В. Богач, В.В. Воронов, С.Ю. Гаврилкин, В.В. Глушков, С.В. Демишев, В.Н. Краснорусский, В.Б. Филиппов, Н.Ю. Шицевалова, Письма в ЖЭТФ **101**, 39 (2015).
14. S.V. Demishev, V.N. Krasnorussky, A.V. Bogach, V.V. Voronov, N.Y. Shitsevalova, V.B. Filipov, V.V. Glushkov, and N.E. Sluchanko, Sci. Rep. **7**, 17430 (2017).
15. A. Bogach, A. Azarevich, S. Demishev, V. Glushkov, A. Samarin, N. Shitsevalova, V. Filipov, S. Gabani, K. Flachbart, and N. Sluchanko, Acta Phys. Pol. A **137**, 782 (2020).
16. D.S. Inosov, S. Avdoshenko, P.Y. Portnichenko, E.S. Choi, A. Schneidewind, J.-M. Mignot, and M. Nikolo, Phys. Rev. B **103**, 214415 (2021).
17. V.P. Plakhty, L.P. Regnault, A.V. Goltsev, S.V. Gavrilov, F. Yakhov, J. Flouquet, C. Vettier, and S. Kunii, Phys. Rev. B **71**, 100407 (2005).
18. N.E. Sluchanko, A.V. Bogach, V.V. Glushkov, S.V. Demishev, V.Y. Ivanov, N.Y. Shitsevalova, and V.B. Filipov, JETP Lett. **88**, 318 (2008).
19. S.V. Demishev, A.V. Semeno, A.V. Bogach, N.A. Samarin, T.V. Ishchenko, V.B. Filipov, N.Yu. Shitsevalova, N.E. Sluchanko, Phys. Rev. B **80**, 245106 (2009).
20. P. Schlottmann, Phys. Rev. B **86**, 075135 (2012).
21. A. Koitzsch, N. Heming, M. Knupfer, B. Buchner, P.Y. Portnichenko, A.V. Dukhnenko, N.Y. Shitsevalova, V.B. Filipov, L.L. Lev, V.N. Strocov, J. Ollivier, and D.S. Inosov, Nat. Commun. **7**, 10876 (2016).
22. H. Jang, G. Friemel, J. Ollivier, A.V. Dukhnenko, N.Y. Shitsevalova, V.B. Filipov, B. Keimer, and D.S. Inosov, Nat. Mater. **13**, 682 (2014).
23. O.N. Khrykina, N.B. Bolotina, V.M. Gridchina, A.N. Azarevich, A.V. Bogach, S.V. Demishev, K.M. Krasikov, N.Yu. Shitsevalova, V.B. Filipov, and N.E. Sluchanko, J. Alloys and Comp. **970**, 172527 (2024).
24. N.B. Bolotina, O.N. Khrykina, A.N. Azarevich, N.Y. Shitsevalova, V.B. Filipov, S.Y. Gavrilkin, A.Y. Tsvetkov, S. Gabani, K. Flachbart, V.V. Voronov, and N.E. Sluchanko, Solid State Sci. **142**, 107245 (2023).
25. M. Saitoh, N. Okada, E. Nishibori, H. Takagiwa, T. Yokoo, M. Nishi, K. Kakurai, S. Kunii, M. Takata, M. Sakata, and J. Akimitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2369 (2002).
26. A.P. Dudka, O. N. Khrykina, N.B. Bolotina, N.Y. Shitsevalova, V.B. Filipov, M.A. Anisimov, S. Gabani, K. Flachbart, and N.E. Sluchanko, Phys. Rev. B **100**, 205103 (2019).
27. E.S. Zhukova, B.P. Gorshunov, G.A. Komandin, L.N. Alyabyeva, A.V. Muratov, Y.A. Aleshchenko, M.A. Anisimov, N.Y. Shitsevalova, S.E. Polovets, V.B. Filipov, V.V. Voronov, and N.E. Sluchanko, Phys. Rev. B **100**, 104302 (2019).