

Низкотемпературная кристаллизация дефектов структуры в LuB_{12} по данным ЯМР спектроскопии ^{175}Lu

О. М. Вяселев^{a,b,1)}, А. А. Гиппиус^{c,d}, Н. Е. Случанко^e, Н. Ю. Шицевалова^f

^aИнститут физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^bРоссийский квантовый центр, 121205 Москва, Инновационный центр Сколково, Россия

^cМГУ имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

^dФизический институт имени П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

^eИнститут общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

^fИнститут проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ, 03680 Киев, Украина

Поступила в редакцию 2 марта 2024 г.

После переработки 2 марта 2024 г.

Принята к публикации 4 марта 2024 г.

Исследования додекаборида LuB_{12} в температурном диапазоне 10–300 К показали, что спектр ^{175}Lu уширен вследствие разброса квадрупольных сдвигов частоты, вызванного наличием дефектов в подрешетке Lu. Для объяснения обнаруженного гистерезиса температурной зависимости ширины линии ^{175}Lu предложен сценарий “кристаллизации дефектов структуры”, в котором дефекты подрешетки Lu, разупорядоченные при комнатной температуре, трансформируются при понижении температуры в более симметричную и устойчивую конфигурацию, обусловленную, по-видимому, статическими искажениями борного каркаса благодаря кооперативному эффекту Яна–Теллера.

DOI: 10.31857/S1234567824070097, EDN: FZOQQK

1. LuB_{12} кристаллизуется в гцк структуре типа NaCl (пр. гр. $Fm\bar{3}m-O_h^5$), где позиции Cl занимают центры кубооктаэдров B_{12} , а Na – атомы Lu [1]. Основой структуры являются кубооктаэдры B_{12} , образующие плотнейшую кубическую упаковку. Между ними в пустотах этого жесткого трехмерного каркаса расположены атомы Lu. Структуру также можно описать как модифицированную гцк решетку с металлическим ионом Lu^{+3} , локализованным в центре усеченного октаэдра B_{24} , образованного анионными группами B_{12} . В отличие от жестких ковалентных связей B–B, связи Lu–B и Lu–Lu существенно слабее из-за малого ионного радиуса катиона Lu^{+3} по сравнению с размером полости B_{24} , что может приводить к среднестатистическому смещению иона Lu^{+3} из центра B_{24} – например, при наличии дефектов в структуре.

Кубическая модель структуры LuB_{12} хорошо описывает средние положения атомов в ячейке, но не согласуется с наблюдаемой анизотропией транспортных свойств [2, 3]. Рентгеноструктурные исследования редкоземельных додекаборидов сообщают о небольших ($\sim 0.03\%$) статических нарушениях куби-

ческой метрики гцк решетки [4] благодаря кооперативному эффекту Яна–Теллера (КЭЯТ) [5], приводящему к образованию динамических зарядовых полос (*dynamic charge stripes*) при температурах ниже ~ 60 К [1]. Обусловленная КЭЯТ тенденция к искажению борной подрешетки, с одной стороны, и жесткость борного каркаса, препятствующая масштабной перестройке гцк структуры, с другой, может проявляться в виде скрытых фазовых переходов [6], влияющих на их магнитные, транспортные и тепловые свойства.

В этой связи представляется важным подробное изучение эволюции кристаллической структуры LuB_{12} с изменением температуры в широком диапазоне. Ядерный магнитный/квадрупольный резонанс (ЯМР/ЯКР) при наличии подходящего ядерного зонда (ядра со спином $I > 1/2$) и ненулевого градиента электрического поля (ГЭП) на позиции ядра является эффективным инструментом исследования структурных изменений. В случае LuB_{12} ядра бора ($^{10}\text{I} = 3$, $^{11}\text{I} = 3/2$) хотя и находятся в аксиально-симметричном ненулевом ГЭП [7], малочувствительны к структурным искажениям ввиду малости квадрупольного момента бора $^{10,11}Q = (4-8.5) \times 10^{-2}$ барн [8]. В данной работе представ-

¹⁾e-mail: vyasel@issp.ac.ru

лены результаты измерения температурного изменения ширины линии ЯМР ^{175}Lu в образце LuB_{12} . Номинально атом Lu находится в позиции (0, 0, 0), относящейся к кубической точечной группе симметрии $m\bar{3}m$, на которой ГЭП равен нулю, в связи с чем квадрупольные эффекты отсутствуют. Однако при наличии дефектов структуры (искажений решетки, вакансий, смещений атомов Lu из центрально-симметричных позиций в полостях B_{24}) локальное понижение симметрии приводит к ненулевому ГЭП и, как следствие, появлению эффектов, связанных с ядерными квадрупольными взаимодействиями. Благодаря большим значениям спина ($^{175}I = 7/2$) и квадрупольного момента ($^{175}Q = 3.5$ барн [8]) ядра ^{175}Lu его спектр ЯМР является перспективным инструментом для исследования структурных дефектов.

2. Порошок $\text{Lu}^{11}\text{B}_{12}$ (размер зерна ≤ 5 мкм) получен синтезом из изотопически обогащенного мелкокристаллического порошка бора ^{11}B (Ceradyne Inc., formerly Eagle Picher Inc., USA), ^{11}B обогащение 99.5 %, чистота 99.9 масс %, и порошка оксида лутеция Lu_2O_3 с чистотой 99.9985 масс %. Детали синтеза представлены в дополнительной информации к [3]. Поскольку LuB_{12} обладает хорошей электропроводностью [9], для проведения ЯМР измерений порошок LuB_{12} был смешан с расплавленным парафином в объемной пропорции $\sim 1:1$ и залит в капсулу $\varnothing 4$ мм длиной 10 мм. ЯМР измерения проведены в поле $B_0 = 7.000 \pm 0.001$ Тл на частоте $\nu_{\text{res}} = 33709.7$ кГц с помощью спектрометра Bruker MSL300, оборудованного проточным криостатом Oxford CF1200. Обычная скорость изменения температуры составляла 5 ± 1 К/мин; остановка для проведения измерений в зависимости от температуры и типа измерений составляла 1–3 часа, включая паузу 15–30 мин для стабилизации заданной температуры с точностью 0.1 К.

Длительность $\pi/2$ -импульса $t_{\pi/2}$ составляла 4.3 мкс. Для измерения сигналов эхо использовалась последовательность “ t_p - τ - t_p - τ_1 -запись” с $t_p = 1.7$ мкс ($\sim \pi/5$) с чередованием фаз, обеспечивающим накопление только сигнала эхо [10]. Спектры ^{175}Lu получены быстрым Фурье-преобразованием (БФП) второй половины эхо с $\tau_1 = \tau$.

3. На рисунке 1 сигнал эхо ^{175}Lu с $\tau = 100$ мкс, измеренный при $T = 160$ К после охлаждения от комнатной температуры, показан в полулогарифмическом масштабе как функция t/τ , где t – промежуток времени после первого импульса. Видно, что, помимо основного сильного сигнала, фокусирующегося при $t/\tau = 2$ и свойственного для обычного спин-эхо, наблюдается ряд эхоподобных особенностей при дру-

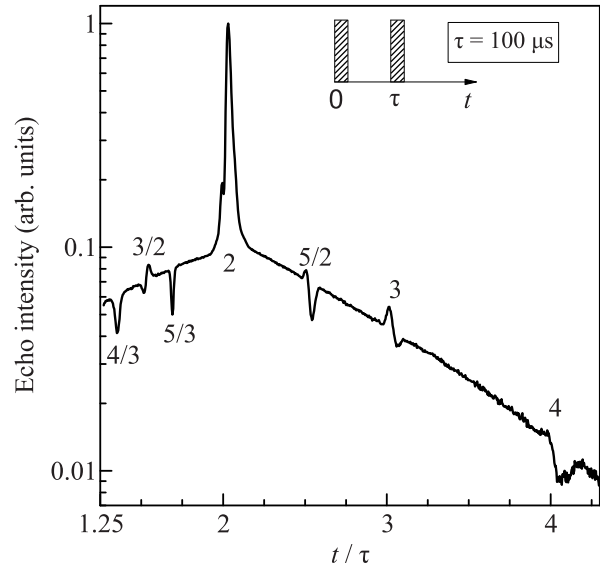


Рис. 1. Временная диаграмма спинового эхо ^{175}Lu в LuB_{12} , измеренного при $T = 160$ К после охлаждения от комнатной температуры. Числа на рисунке соответствуют значениям t/τ

гих значениях t/τ . Такого вида отклик на двухимпульсную последовательность характерен для ЯМР в несовершенных кубических кристаллах на ядрах со спином $I > 3/2$ [11, 12], а особенности при $t/\tau \neq 2$ являются так называемыми “эхо Соломона” [13]. В данном отклике (рис. 1) широкий “пьедестал” образован сигналом центрального перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$. Узкое “композитное” эхо при $t/\tau = 2$ сформировано всеми сателлитными переходами с $m \leftrightarrow m - 1/2$ для $m \neq 1/2$ ($m = 7/2, 5/2, \dots -5/2$). Сигналы, наблюдаемые при $t/\tau = 3$ (4), образованы, соответственно, переходами $1/2 \leftrightarrow 3/2$ ($-1/2 \leftrightarrow -3/2$); при $t/\tau = 3/2$ ($5/2 - 3/2 \leftrightarrow 5/2 - (-3/2 \leftrightarrow 5/2)$), при $t/\tau = 4/3$ ($5/3 - 5/2 \leftrightarrow 7/2 - (-5/2 \leftrightarrow 7/2)$). Только эти “разрешенные” эхо Соломона [13, 14] формируются при использовании “жестких” импульсов, для которых выполняется условие $^{175}\gamma B_1 > 2\pi\nu_Q$, где $^{175}\gamma/2\pi = 4.86$ МГц/Тл – гиромагнитное отношение ^{175}Lu , B_1 – амплитуда переменного поля ($\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}_0$), ν_Q – средняя частота квадрупольных взаимодействий, обусловленных ненулевым ГЭП на позиции ядра [15]. В случае “мягких” импульсов с $^{175}\gamma B_1 < 2\pi\nu_Q$ теоретически предсказано формирование “запрещенных” эхо Соломона при иных значениях t/τ [13, 14], которые не наблюдаются на рис. 1. Поскольку $^{175}\gamma B_1/2\pi = \nu_1 = (4t_{\pi/2})^{-1} = 58$ кГц, отсутствие сигналов запрещенного эхо позволяет оценить значение $\nu_Q < 58$ кГц.

4. На рисунке 2 показан спектр ЯМР ^{175}Lu , измеренный при $T = 160$ К после охлаждения от комнатной температуры, полученный путем быстрого

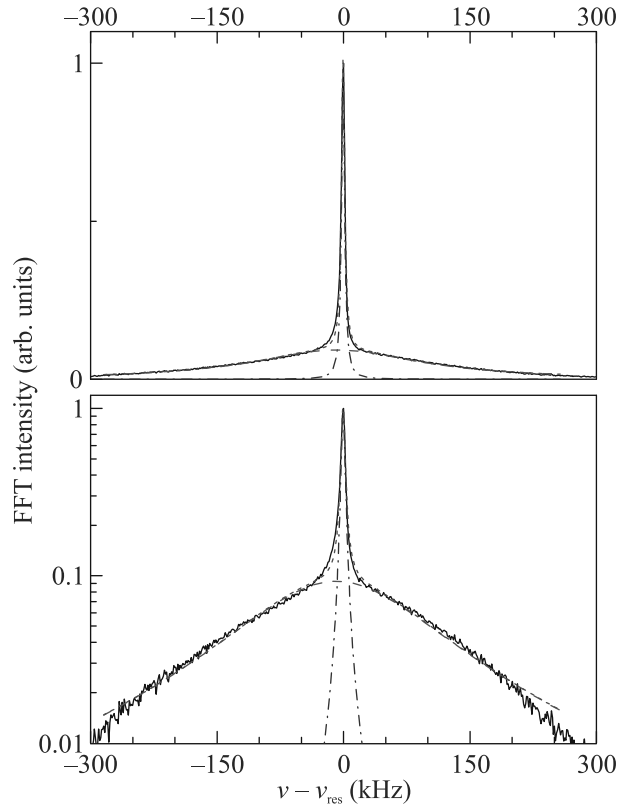


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{175}Lu при $T = 160\text{ K}$ (при охлаждении от комнатной температуры), полученный БФТ второй половины эхо ^{175}Lu с $\tau = 220\text{ мкс}$. Верхняя панель – линейный масштаб; нижняя – полулогарифмический. Штрихпунктирная (синяя) и штриховая (красная) линии – аппроксимация по формуле (1), зеленая линия коротких штрихов – их сумма

преобразования Фурье (БФТ) второй половины эхо ^{175}Lu с $\tau = 220\text{ мкс}$. Большее значение τ (по сравнению с рис. 1) выбрано с тем, чтобы избежать влияния пиков эхо Соломона на спектр. Заметно, что спектр состоит из широкого “пьедестала” и узкого пика, центрированных на частотах, близких к ν_{res} . Измерения времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации (T_1 и T_2 , соответственно) на центре узкого пика ($\nu - \nu_{\text{res}} = 0$) и вне его ($\nu - \nu_{\text{res}} = 50\text{ кГц}$) показали, что как T_1 , так и T_2 не имеют спектральной зависимости во всем температурном интервале. Это свидетельствует в пользу того, что наличие узкого и широкого пиков в спектре не связано с фазовым расслоением образца. Таким образом очевидно, что узкий пик соответствует центральному переходу $1/2 \leftrightarrow -1/2$, а широкий “композитный” – всем спутанным переходам: частотный сдвиг из-за квадрупольных взаимодействий для центрального перехода возникает только во втором порядке теории возмущений, вследствие чего уширение линии централь-

ного перехода $\Delta_{\text{II}} \propto \nu_Q^2/\nu_{\text{res}}$, а для спутантов – в первом порядке, в связи с чем $\Delta_{\text{I}} \propto \nu_Q$ [15]. Во всем интервале температур 10–300 K спектр $I(\nu)$ хорошо аппроксимируется суммой двух лоренцианов, $I(\nu) = L_{\text{I}}(\nu) + L_{\text{II}}(\nu)$,

$$L_i = \frac{2A_i}{\pi} \frac{\Delta_i}{4(\nu - \nu_{c,i})^2 + \Delta_i^2}, \quad (1)$$

где i индексирует широкий ($i = \text{I}$) и узкий ($i = \text{II}$) пики, A – площадь под кривой, Δ – ширина на половине высоты, ν_c – центр линии. На рисунке 2 показаны результаты аппроксимации для узкого (синяя штрихпунктирная линия) и широкого пиков (красная штриховая линия) и их сумма (зеленая линия коротких штрихов). Во всем исследованном диапазоне температур $\Delta_{\text{I}}/\Delta_{\text{II}} \gtrsim 30$. Анализу температурных зависимостей ν_c и Δ_{II} посвящена отдельная публикация.

5. На рисунке 3 представлены температурные зависимости ширины широкого пика, Δ_{I} , полученной при аппроксимации спектров ЯМР ^{175}Lu по формуле (1), измеренные в нескольких циклах “охлаждение–

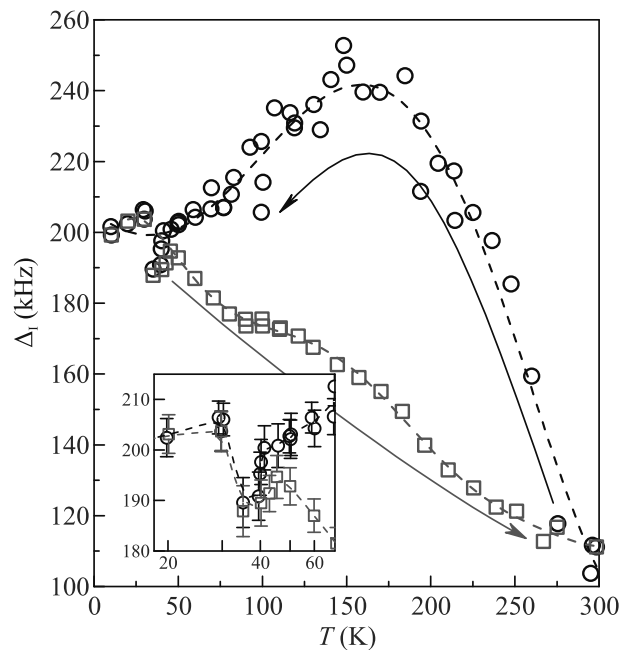


Рис. 3. Температурные зависимости Δ_{I} , полученные в результате нескольких циклов “охлаждение от комнатной температуры (кружки) – отогрев от 10 K (квадраты)”. Стрелки указывают направление изменения температуры. На вставке в увеличенном полулогарифмическом масштабе показана область температур 20–70 K

отогрев”. Размеры символов соответствуют среднеквадратичной ошибке $\delta\Delta_{\text{I}}$ при аппроксимации спектров по формуле (1). Разброс Δ_{I} при охлаждении,

значительно превышающий $\delta\Delta_I$, соответствует разным циклам; при этом данные при отогреве находятся в пределах $\delta\Delta_I$. Хорошо видно, что кривые $\Delta_I(T)$, снятые при охлаждении и отогреве, заметно отличаются, определяя температурный гистерезис Δ_I . Измерения, проведенные после максимального быстрого (6 К/мин) и медленного (1 К/мин) охлаждения от комнатной температуры до 150 и 80 К, а также после 15-часовых выдержек (на охлаждении от комнатной температуры при 150 К, на отогреве от 10 К при 140 и 240 К), приводят к результатам, статистически совпадающим с данными рис. 3.

6. Ширина линии ЯМР Δ_I , обусловленная разбросом частотных сдвигов квадрупольных взаимодействий I порядка, ожидаемо меньше при большей температуре благодаря эффекту динамического сужения [15] вследствие естественной термической подвижности слабо связанных ионов лутеция, ограниченных каркасом B_{24} . При этом, как упомянуто выше в п. 4, во всем исследованном температурном интервале Δ_I как минимум в 30 раз больше ширины линии центрального перехода. Это указывает на наличие дефектных позиций Lu со средним временем жизни $\tau_d > T_2$, где T_2 – время поперечной релаксации. В LuB_{12} $T_2 = 0.65 \pm 0.05$ мс в интервале 10–300 К [16]. Таким образом, на временных интервалах $t < \tau_d$ расположение атомов Lu в полостях B_{24} разупорядочено [16], в том числе при комнатной температуре.

Температурное поведение Δ_I (рис. 3) невозможно объяснить лишь эффектом динамического сужения: уменьшение частоты флуктуаций ν_f атомов Lu при охлаждении приведет к монотонному росту $\Delta_I(T)$ вплоть до значения $\Delta_{\max}$ статического разброса квадрупольных сдвигов при $\nu_f < \Delta_{\max}$; при дальнейшем охлаждении Δ_I становится температурно-независимой. Наличие экстремума $\Delta_I(T)$ вблизи 150 К можно было бы приписать весьма экзотическому росту ν_f при охлаждении, но даже в этом случае при достаточно медленном увеличении температуры кривая $\Delta_I(T)$ должна воспроизводить траекторию охлаждения, что не наблюдается в эксперименте (рис. 3).

7. Наблюдаемую на рис. 3 зависимость $\Delta_I(T)$ может описать феноменологическая концепция “кристаллизации дефектов” атомов Lu в полостях B_{24} . Предполагается, что при $T \rightarrow 0$ атомы Lu в полостях B_{24} находятся в более упорядоченном состоянии, характеризуемым меньшими смещениями относительно кубической позиции (0, 0, 0) и, соответственно, меньшим средним значением ГЭП, чем при комнатной температуре. Причиной тому может быть вызванное КЭЯТ ферродисторсионное упорядочение

локальных искажений кубооктаэдров B_{12} , при котором происходит удлинение кубооктаэдров вдоль направления [111] и сжатие в плоскости (111) [5]. Это приводит к некоторому уменьшению расстояния и увеличению взаимодействия между РЗ ионами в плоскости (111), что может уменьшить смещения атомов Lu в этой плоскости.

Низкотемпературное упорядоченное состояние атомов Lu подразумевает наличие потенциальной ямы глубиной U , определяющей их конфигурацию в полостях B_{24} . При $T \gg T_U = U/k_B$ система полностью разупорядочена и остается таковой при охлаждении до $T = T_U$. При дальнейшем понижении температуры до $T = T^* \ll T_U$ происходит постепенная “кристаллизация дефектов”, а при $T < T^*$ система упорядочена (“кристаллизована”). При увеличении температуры от $T < T^*$ до T_U система остается в неизменном кристаллизованном состоянии, а разупорядочение начинается лишь при $T > T_U$.

Такой сценарий возникновения и распада упорядоченного состояния объясняет температурный гистерезис $\Delta_I(T)$ в LuB_{12} , в предположении, что $T_U \approx 150$ К, $T^* \approx 50$ К. При охлаждении до 150 К рост Δ_I обусловлен уменьшением ν_f атомов Lu, стохастически распределенных вокруг центров полостей B_{24} . При $T \approx 150$ К имеет место кроссовер: при дальнейшем охлаждении сужение линии из-за уменьшения среднего значения ГЭП вследствие кристаллизации дефектов превалирует над ее уширением. Безгистерезисное поведение $\Delta_I(T)$ при $T < 50$ К обусловлено сформировавшимся упорядоченным – кристаллизованным – расположением атомов Lu.

При увеличении температуры выше 50 К $\Delta_I(T)$ монотонно уменьшается из-за эффекта динамического сужения: кристаллизованное состояние сохраняется до ≈ 150 К, а увеличение разброса квадрупольных сдвигов вследствие разупорядочения при более высокой температуре проигрывает более сильной зависимости $\nu_f(T)$ при $T > 150$ К, о которой свидетельствует наклон кривой $\Delta_I(T)$, снятой при охлаждении в этом температурном интервале. Небольшая выпуклость на кривой $\Delta_I(T)$ при отогреве между 100 и 200 К, по-видимому, обязана конкуренции этих двух механизмов.

8. Наблюдаемый при $T \sim 150$ К экстремум $\Delta_I(T)$ при охлаждении коррелирует с острым пиком в μSR исследованиях [17]. В работе [18] сообщается о том, что при этой же температуре длина свободного пробега фононов достигает предела Иоффе–Регеля, сравнимая с их длиной волны. В исследованиях коэффициента теплового расширения [19] сообщается

о переходах через “0” при температурах ~ 130 К и ~ 40 К: на вставке к рис. 3 видно, что $\Delta_I(T)$ имеет явно выраженный минимум в районе 40 К.

9. Результаты проведенного ЯМР исследования LuB_{12} на ядрах ^{175}Lu показали, что при комнатной температуре расположение атомов Lu в полостях B_{24} характеризуется состоянием структурного разупорядочения, которое благодаря КЭЯТ трансформируется при охлаждении ниже 150 К в более упорядоченную конфигурацию “кристаллизации дефектов” с меньшими смещениями относительно кубической позиции (0, 0, 0). Экстремумы при 150 и 40 К приблизительно соответствуют переходам через “0” коэффициентов теплового расширения. Таким образом, ЯМР подтверждает наличие “неявных” переходов в додекаборидах, предположенных в работе [6]. Дана оценка “сверху” среднего значения величины квадратурной частоты ^{175}Lu $\nu_Q < 58$ кГц.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна Российской академии наук. Работа Н. Е. Случанко поддержана грантом Российского научного фонда # 22-22-00243.

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

1. 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).
2. 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).
3. N. Sluchanko, A. Azarevich, A. Bogach, S. Demishev, K. Krasikov, V. Voronov, V. Filipov, N. Shitsevalova, and V. Glushkov, Phys. Rev. B **103**, 035117 (2021).
4. N. B. Bolotina, A. P. Dudka, O. N. Khrykina, V. V. Glushkov, A. N. Azarevich, V. N. Krasnorussky, S. Gabani, N. Yu. Shitsevalova, A. V. Dukhnenko, V. B. Filipov, and N. E. Sluchanko, J. Phys. Chem. Solids **129**, 434 (2019).
5. 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.
6. O. N. Khrykina, A. P. Dudka, N. B. Bolotina, N. E. Sluchanko, and N. Yu. Shitsevalova, Solid State Sci. **107**, 106273 (2020).
7. B. Jäger, S. Paluch, O. Žogal, W. Wolf, P. Herzig, V. B. Filippov, N. Shitsevalova, and Y. Paderno, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 2525 (2006).
8. R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, and P. Granger, Pure Appl. Chem. **73**, 1795 (2001).
9. N. Sluchanko, L. Bogomolov, V. Glushkov, S. Demishev, M. Ignatov, Eu. Khayrullin, N. Samarin, D. Sluchanko, A. Levchenko, N. Shitsevalova, and K. Flachbart, Phys. Stat. Sol. (b) **243**, R63 (2006).
10. F. Casanova and J. Perlo, *NMR in Inhomogeneous Fields*, in *Single-Sided NMR*, ed. by F. Casanova, J. Perlo, and B. Blümich, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2011), p. 11.
11. B. Nowak, O. Žogal, Z. Henkie, and M. B. Maple, Solid State NMR **36**, 209 (2009).
12. O. Žogal, R. Wawryk, M. Matusiak, and Z. Henkie, J. Alloys Compd. **587**, 190 (2014).
13. I. Solomon, Phys. Rev. **110**, 61 (1958).
14. P. P. Man, J. Chem. Phys. **106**, 3908 (1997).
15. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, N.Y. (1961) [А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, изд. Иностр. л-ры, М. (1963)].
16. T. Kirpatrick and D. Thirumalai, *Random first-order phase transition theory of the structural glass transition*, in *Structural Glasses and Supercooled Liquids: Theory, Experiment, and Applications*, ed. by P. G. Wolynes and V. Lubchenko, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey (2012), ch. 6, p. 223.
17. G. M. Kalvius, D. R. Noakes, N. Marciano, R. Wappling, F. Iga, and T. Takabatake, Physica B **326**, 398 (2003).
18. 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**(3), 468 (2011).
19. A. Czopnik, N. Shitsevalova, V. Pluzhnikov, A. Krivchikov, Yu. Paderno, and Y. Onuki, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 5971 (2005).