

ТЕРМОЭДС ДОДЕКАБОРИДОВ RB_{12} ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$)

М. И. Игнатов^{a}, В. В. Глушков^a, С. В. Демидов^a, Н. Ю. Шицевалова^b,
А. В. Левченко^b, Е. И. Хайруллин^a, Н. Е. Случанко^a*

^a *Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

^b *Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины
03680, Киев, Украина*

Впервые выполнены детальные исследования коэффициента термоэдс $S(T)$ додекаборидов RB_{12} ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) в широком диапазоне температур 2–300 К в парамагнитной (диамагнитной для LuB_{12}) и антиферромагнитной фазах. Показано, что в области промежуточных температур $T \approx 10\text{--}300$ К коэффициент термоэдс определяется эффектами взаимодействия с фононными модами, связанными с колебаниями атомов редкоземельных металлов в каркасной структуре из атомных кластеров B_{12} . На основе сравнительного анализа параметров, определяющих термоэдс фононного увлечения, и результатов гальваномагнитных измерений представлены аргументы, свидетельствующие о заметном влиянии спиновых флуктуаций на поведение транспортных характеристик в этих соединениях с сильными электронными корреляциями.

PACS: 72.15.Jf, 75.50.Ee

Среди боридов редкоземельных и переходных металлов особый интерес исследователей привлекают соединения на основе каркасных структурных единиц — нанокластеров B_{12} . Простая ГЦК-структура указанного класса веществ позволяет рассматривать эти соединения в качестве удобных модельных объектов для изучения природы магнитных взаимодействий и особенностей формирования основного состояния в кристаллических системах с нанокластерами и локализованными магнитными моментами [1–7]. В частности, косвенное обменное РККИ-взаимодействие магнитных моментов $4f$ -оболочки в додекаборидах металлического типа (TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12}) приводит к антиферромагнитному упорядочению при температурах Нееля, равных соответственно $T_N = 22.05$, 16.5, 7.5, 6.7 и 3.28 К [1–4]. В свою очередь диамагнитный додекаборид лютеция LuB_{12} с полностью заполненной $4f$ -оболочкой обнаруживает переход в сверхпроводящее состояние при $T_c = 0.4$ К [5, 6]. Однако анализ особенностей формирования основного состояния в ряду RB_{12} существенно осложняется необходимостью корректного учета корреляци-

онных эффектов в зоне проводимости, которая сформирована, в основном, $5d$ -состояниями редкоземельных ионов, гибридованными с $2p$ -орбиталями бора [1, 2].

В такой ситуации важная информация может быть получена при исследовании поведения коэффициента термоэдс $S(T)$, поскольку указанный транспортный параметр наиболее заметно модифицируется в условиях сильных квазичастичных взаимодействий [8]. Вместе с тем особенности синтеза монокристаллических образцов тугоплавких соединений RB_{12} ($T_m \geq 2300$ К) [1], а также высокие значения проводимости, затрудняющие выполнение прецизионных измерений коэффициента термоэдс в этих соединениях, определили отсутствие подробных исследований термоэлектрических свойств додекаборидов редкоземельных металлов.

В работе впервые выполнено исследование коэффициента термоэдс $S(T)$ додекаборидов RB_{12} ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) в широком диапазоне температур 2–300 К в парамагнитной (диамагнитной для LuB_{12}) и антиферромагнитной фазах. Для прецизионных измерений коэффициента термоэдс использовалась четырехконтактная схема с пошаговым изменением температурного градиента на образце [9]. Для дости-

*E-mail: ignatov@lt.gpi.ru

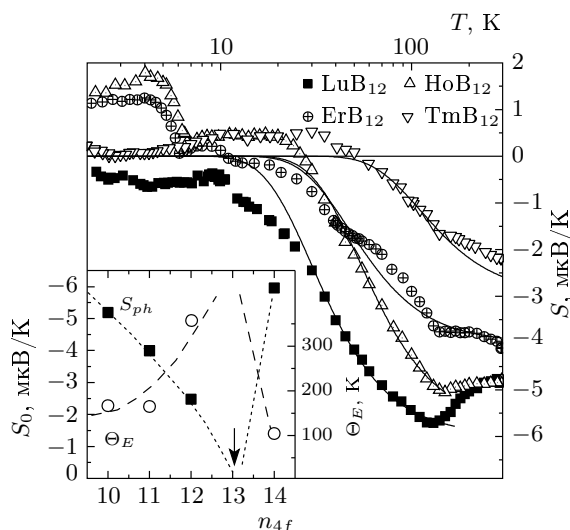


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента термоэдс додекаборидов RB_{12} ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$). Сплошные линии — результаты аппроксимации экспериментальных данных с использованием модели Эйнштейна (2). На вставке: зависимости амплитуды термоэдс фононного увлечения и характерной частоты эйнштейновской моды (см. текст) от числа электронов n_{4f} на $4f$ -оболочке редкоземельного элемента. Стрелкой указано значение параметра n_{4f} для додекаборида иттербия

жения высокой точности измерения коэффициента термоэдс (до 50 нВ/К) использовались нановольтметры Keithley модели 2182. Необходимая стабилизация температуры (от ~ 0.01 К при $T < 30$ К до ~ 0.1 К при $T = 300$ К) достигалась при помощи оригинального температурного контроллера на цифровых сигнальных процессорах.

Температурные зависимости $S(T)$ магнитных и немагнитных соединений RB_{12} ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) демонстрируют, в целом, сходное поведение, характеризующееся значительным уменьшением абсолютной величины коэффициента термоэдс при понижении температуры в диапазоне 40–300 К (рис. 1). Следует отметить, что аналогичное поведение коэффициента термоэдс ранее наблюдалось при исследовании термоэлектрических свойств додекаборида циркония ZrB_{12} . В частности, в работе [10] было показано, что в области температур $T > 20$ К термоэдс ZrB_{12} определяется эффектами увлечения зонных электронов фононными модами, связанными с колебаниями атомов циркония в каркасной структуре из атомных кластеров бора.

В такой ситуации естественно сделать предположение о доминирующем характере взаимодействия носителей заряда с оптическими эйнштейновскими модами, возникающими при колебаниях тяжелого атома редкоземельного металла [11]. При этом для количественного анализа температурной зависимости термоэдс додекаборидов RB_{12} в области промежуточных температур можно использовать выражение для термоэдс фононного увлечения S_{ph} [8, 12]:

$$S_{ph} = \frac{C(T)}{n(T)e} \left(\frac{\tau_{e-ph}^{-1}}{\tau_{e-ph}^{-1} + \tau_{ph}^{-1}} \right), \quad (1)$$

где τ_{e-ph} — время релаксации носителей заряда, определяемое электрон-фононным взаимодействием, а τ_{ph} — время релаксации фононной подсистемы, $n(T)$ — концентрация носителей заряда, $C(T)$ — удельная теплоемкость. С учетом того, что по результатам холловских измерений [13] концентрация электронов проводимости в ряду RB_{12} слабо зависит от температуры, а также при использовании явного выражения для теплоемкости в модели Эйнштейна [11], выражение (1) преобразуется к виду

$$S_{ph}(T) = S_0 \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{(\exp(\Theta_E/T) - 1)^2}, \quad (2)$$

где $\Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$, ω_E — частота эйнштейновской моды.

Аппроксимация представленных данных выражением (2) приводит к хорошему согласию с экспериментом (сплошные линии на рис. 1), подтверждая сделанное предположение. При этом характерная частота эйнштейновской моды $\Theta_E \approx 165\text{--}360$ К в додекаборидах редких земель с незаполненной $4f$ -оболочкой RB_{12} ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) оказывается заметно больше величины $\Theta_E \approx 105$ К для LuB_{12} (вставка на рис. 1). Следует особо отметить, что рост параметра Θ_E , наблюдающийся в магнитных додекаборидах RB_{12} ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) по мере заполнения $4f$ -оболочки редкоземельного иона, сопровождается уменьшением абсолютной величины термоэдс фононного увлечения и связанного с ней параметра S_0 (вставка на рис. 1). С учетом результатов исследования холловской подвижности в додекаборидах RB_{12} ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) [13] наблюдаемое изменение параметров термоэдс фононного увлечения (вставка на рис. 1) подтверждает вывод о заметном влиянии спиновых флуктуаций, усиливающихся по мере приближения в ряду RB_{12} ($R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) к состоянию с промежуточной валентностью (YbB_{12} : $v \approx 2.9$, $n_{4f} \approx 13.1$), на транспортные характеристики этих соединений с атомными кластерами бора [13].

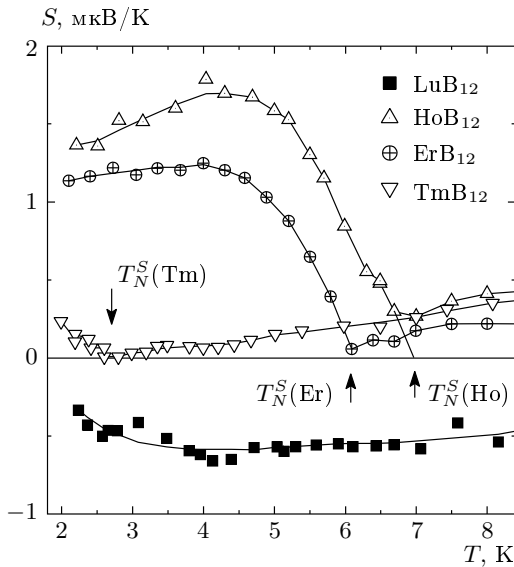


Рис. 2. Низкотемпературное поведение коэффициента термоэдс магнитных додекаборидов RB_{12} ($R = Ho, Er, Tm$) и диамагнитного LuB_{12}

С понижением температуры коэффициент термоэдс магнитных додекаборидов меняет знак и для соединений HoB_{12} и TmB_{12} на кривых $S(T)$ в интервале 10–20 К регистрируется широкий положительный максимум сравнительно малой амплитуды $S \leq 0.5$ мкВ/К (рис. 1). Для ErB_{12} смена знака и максимум $S(T)$ наблюдаются при температурах соответственно 10.5 и 8 К (рис. 1). Переход в антиферромагнитное состояние в RB_{12} сопровождается появлением дополнительного положительного вклада в $S(T)$ (рис. 2). Аппроксимация кривой $S(T)$ в антиферромагнитной фазе до пересечения с осью температур позволяет оценить значения температуры Нееля для HoB_{12} , ErB_{12} и TmB_{12} ($T_N^S(HoB_{12}) \approx 7.1$ К, $T_N^S(ErB_{12}) \approx 6.1$ К и $T_N^S(TmB_{12}) \approx 2.6$ К). Отметим, что значения T_N^S , определенные указанным образом (рис. 2), оказываются заметно ниже температур Нееля $T_N(HoB_{12}) \approx 7.4$ К, $T_N^S(ErB_{12}) \approx 6.7$ К и $T_N^S(TmB_{12}) \approx 3.3$ К, найденных из холловских измерений [13]. При этом выяснение природы магнитных аномалий коэффициента термоэдс додекаборидов RB_{12} требует проведения дополнительных исследований термоэлектрических характеристик в магнитном поле в этих соединениях с сильными электронными корреляциями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-16721) и INTAS (№ 03-51-3036), а также программы ОФН РАН «Сильнокоррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах» и Российского Фонда содействия отечественной науке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ю. Шицевалова, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук, Вроцлав (2001).
2. S. Gabani, I. Bat'ko, K. Flachbart et al., J. Magn. Magn. Mat. **207**, 131 (1999).
3. P. Priputen, K. Flachbart, S. Gabani et al., Acta Physica Slovaca **56**, 157 (2006).
4. A. Czopnik, N. Shitsevalova et al., J. Sol. St. Chem. **177**, 507 (2004).
5. B. Jäger, S. Paluch, O. J. Žogalet et al., J. Phys.: Condens. Matter **18**, 2525 (2006).
6. K. Flachbart, S. Gabani, K. Gloos et al., J. Low Temp. Phys. **140**, 339 (2005).
7. N. Okuda, T. Suzuki, I. Ishii et al., Physica B **281–282**, 756 (2000).
8. P. M. Chaikin, in *Organic Superconductivity*, Plenum Press, New York (1991), p. 101.
9. Н. Е. Случанко, В. В. Глушков, С. В. Демишев и др., ЖЭТФ **113**, 339 (1998).
10. V. Glushkov, M. Ignatov, S. Demishev et al., Phys. Stat. Sol. (b) **243**, R72 (2006).
11. R. Lortz, Y. Wang, S. Abe et al., Phys. Rev. B **72**, 024547 (2005).
12. Ф. Блатт, П. Шредер, К. Фойлз, Д. Грейг, *Термоэлектродвижущая сила металлов*, Металлургия, Москва (1980), с. 82.
13. N. Sluchanko, L. Bogomolov, V. Glushkov et al., Phys. Stat. Sol. (b) **243**, R63 (2006).