

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

ЯН–ТЕЛЛЕРОВСКИЕ ИСКАЖЕНИЯ РЕШЕТКИ И АСИММЕТРИЧНОЕ
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СТРУКТУРЕ
ДОДЕКАБОРИДА TmB_{12} В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 85–293 К

© 2019 г. А. П. Дудка^{1,2,*}, О. Н. Хрыкина^{1,2}, Н. Б. Болотина¹, Н. Ю. Шицевалова³

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

³ Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, Украина

* E-mail: dudka@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 04.02.2019 г.

После доработки 15.02.2019 г.

Принята к публикации 20.02.2019 г.

Структура монокристаллического додекаборида TmB_{12} , обладающего металлическими свойствами, изучена по рентгеновским данным при девяти температурах в интервале 85–293 К. Выявлены ян–теллеровские искажения кубической решетки. Установлено, что они являются причиной асимметричного распределения электронной плотности в кристалле. Выделены статические компоненты атомных смещений и определены характеристические температуры Эйнштейна и Дебая для атомов тулия и бора соответственно. Получены температурные зависимости межатомных расстояний. Поставлена задача локализации электронов проводимости средствами рентгеноструктурного анализа.

DOI: 10.1134/S0023476119050072

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей задачей структурного анализа является получение информации о структуре, позволяющей оценить свойства кристаллов. Для описания структуры на разных уровнях сложности требуется информация разного вида. Наиболее широко используется информация о геометрии решетки – координатах атомов и расстояниях между ними, определяющих силу межатомных взаимодействий. Параметры отклонения атомов от положения равновесия – параметры атомных смещений (**ADP** – *atomic displacement parameters*) – используют, например, для расчета оптической активности кристаллов [1]. Валентная электронная плотность (**ЭП**) служит для расчета характеристик химической связи [2].

К сожалению, такие полезные свойства материалов, как проводимость, сверхпроводимость, магнитосопротивление (характеристики зарядового транспорта), в настоящее время недостаточно объясняются структурной моделью. Отсутствует способ описания распределения электронов проводимости (делокализованных электронов). Электроны проводимости имеют весьма низкую плотность и дают очень слабый дифракционный сигнал, что затрудняет их характеризацию и локализацию по рентгеновским данным.

Изучение зарядового транспорта показало, что проводящая **ЭП**, вероятно, имеет форму каналов (полос, *stripes*), которые не всегда стабильны и могут появляться при смене внешних условий, например температуры. С такими каналами связывают возникновение высокотемпературной сверхпроводимости [3, 4]. Наличие делокализованных электронов и распределение **ЭП** подобной формы способно объяснить колоссальное магнитосопротивление [5, 6]. Таким образом, задачу структурной локализации электронов проводимости следует поставить как весьма актуальную.

Для нахождения координат атомов достаточно провести уточнение структурной модели. Эллипсоиды тепловых колебаний атомов можно построить, используя параметры атомных смещений. И позиции атомов, и их смещения из узлов решетки (тепловые колебания) хорошо видны на синтезах Фурье **ЭП**. Функция плотности нахождения атома в определенной точке пространства описывает не только колебания атома около положения равновесия, но и возможное отклонение колебаний от гармонического закона [7]. Моделирование валентной **ЭП** с помощью сферических гармоник и топологический анализ этой плотности [8] полезны для анализа типа химической связи и энергетических свойств атомов и молекул.

Дифракция рентгеновских лучей происходит на любых электронах вне зависимости от их характеристик, т.е. рентгенодифракционные данные несут информацию, в том числе, о нелокализованных электронах, однако для их моделирования имеющихся методов недостаточно. Первым шагом в этом направлении можно считать построение разностных синтезов ЭП без опоры или с минимальной опорой на симметрию кристалла и использование комплементарного метода максимальной энтропии [9].

Другой подход, способный прояснить структурную обусловленность электрической проводимости кристаллов, базируется на смене условий эксперимента. Например, электрическая проводимость образца значительно зависит от его температуры, причем характер этой зависимости, как известно, разный для проводников и диэлектриков. Развитие методики многотемпературных дифракционных исследований [10, 11] и расширение списка структурных характеристик, которые могут быть извлечены в результате анализа [12, 13], должны помочь в выборе оптимальной температуры проведения измерений для обнаружения структурных особенностей, которые можно связать с электронной проводимостью.

Объекты исследования были подобраны так, чтобы достоверность выводов можно было подкрепить сравнительным анализом хорошо и плохо проводящих кристаллов. Примером такой системы объектов являются кристаллы редкоземельных додекаборидов $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$). Природа диэлектризации свойств при переходе металл–изолятор ($TmB_{12} \rightarrow YbB_{12}$) является предметом исследования [14]. Согласно общепринятым представлениям додекабориды RB_{12} ($R = Y, Zr, Tb-Lu$) кристаллизуются в пр. гр. $Fm\bar{3}m$ [15]. Независимая часть элементарной ячейки структуры типа NaCl содержит атомы (Tm, Yb) в смешанной позиции $4a$ с точечной симметрией $m\bar{3}m$ и атом В в позиции $48i$ с симметрией $mm2$ (кубооктаэдр B_{12} на месте аниона в NaCl).

Столь простая структура не может обосновать наблюдаемые аномалии свойств додекаборидов [16], она не предполагает различий в электрической или магнитной проводимости в зависимости от направления в кристалле. Более того, структурный анализ не дает объяснения, почему кристалл TmB_{12} является проводником, а YbB_{12} – диэлектриком.

Целью работы был детальный структурный анализ кристалла TmB_{12} – крайнего представителя ряда твердых растворов $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$), обладающего металлическим типом проводимости. В задачу входило исследование асимметрии распределения ЭП в этом кристалле и ее зависимости от температуры, для того чтобы найти

условия, при которых зарядовые полосы проявляются наиболее отчетливо. Необходимо было изучить температурную динамику метрики элементарной ячейки, так как предполагается, что именно искажение ячейки (нарушение симметрии) является основной причиной появления зарядовых полос. Также задачей было определение параметров атомных смещений, характеристических температур Эйнштейна и Дебая в ходе многотемпературного исследования. Именно такой подход позволяет пролить свет на степень взаимосвязи атомов структуры и их участия в проводимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы TmB_{12} были выращены методом вертикальной бестигельной индукционной зонной плавки в защитной атмосфере аргона. Детали их получения и аттестации представлены в [17]. Реальный состав оценен с использованием растрового электронного микроскопа, оснащенного системой энергетического дисперсионного микронзондового анализа (РЭМ-106).

Десять дифракционных экспериментов были выполнены на дифрактометре Xcalibur с CCD-детектором EOS S2 производства фирмы Rigaku Oxford Diffraction при номинальных температурах 85, 100, 110, 120, 130, 140, 160, 200, 293 К. В соответствии с калибровкой [18] температура образца при съемке была 93, 107, 116, 125, 134, 143, 162, 201 и 293 К. Для повышения достоверности результатов исследования использовали полированный и травленный сферический образец диаметром ~ 0.27 мм.

Обработка данных включала в себя: учет геометрических особенностей съемки (поправка Лоренца) и коррекцию на поляризацию излучения; поправку на эффект теплового диффузного рассеяния [19]; коррекцию интенсивностей на поглощение излучения; учет эффекта экстинкции смешанного типа в модели [20] и уточнение вклада половинной длины волны [21]. Расчет интегральных интенсивностей проведен в программе CrysAlisPro [22]. Введение всех коррекций и уточнение структурных параметров выполнены в программе ASTRA [23]. Синтезы Фурье ЭП построены с использованием программы Jana2006 [24]. Характеристические температуры Дебая и Эйнштейна и статические смещения атомов рассчитаны по программе DebyeFit [13].

Детали сбора данных и уточнения структуры TmB_{12} приведены в табл. 1. При усреднении эквивалентных отражений отбраковку не осуществляли. Информация о структуре депонирована в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 1900862, 1900835, 1900836, 1900838, 1900855, 1900856, 1900857, 1900858, 1900859).

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения модели структуры кристалла TmB₁₂

Эксперимент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>T</i> , К (номинальная)	85	100	110	120	130	140	160	200	293
<i>T</i> , К (реальная)	93	107	116	125	134	143	162	201	293
<i>a</i> , Å	7.46705(3)	7.46759(3)	7.46772(3)	7.46800(3)	7.46837(3)	7.46818(3)	7.46821(3)	7.46889(3)	7.47159(3)
<i>V</i> , Å ³	415.753(3)	415.842(3)	415.864(3)	415.910(2)	415.972(3)	416.527(3)	416.532(3)	416.646(3)	417.098(3)
μ , мм ⁻¹	21.12	21.11	21.11	21.11	21.11	21.11	21.11	21.10	21.08
Дифрактометр	Xcalibur EOS S2 CCD								
Излучение; λ , Å	MoK α_1 : 0.71073								
Тип сканирования	ω								
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13								
θ_{\max} , град	74.0								
Число измеренных рефлексов	10645	10642	10648	10652	10654	10659	10667	10666	10681
Избыточность*	39.87	39.86	39.88	39.90	39.90	39.92	39.95	39.95	40.00
$\langle \sigma(F^2)/F^2 \rangle$	0.0256	0.0264	0.0259	0.0260	0.0261	0.0263	0.0265	0.0272	0.0290
$R1_{\text{ур}}(F^2)/wR2_{\text{ур}}(F^2)$, %	4.93/7.36	4.96/7.23	4.91/7.16	4.83/7.14	4.83/7.12	4.81/7.00	4.72/6.80	4.55/6.44	4.38/5.94
Число рефлексов/параметров в уточнении	267/14	267/14	267/14	267/14	267/14	267/14	267/14	265/14	264/14
$R1(F)/wR2(F)$, %	0.91/1.00	1.12/1.18	0.94/1.07	0.93/1.07	0.92/1.02	0.95/1.04	0.96/1.06	0.87/1.05	0.91/1.04
<i>S</i>	1.09	1.02	1.03	1.16	1.00	1.00	1.07	1.03	1.02
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	-1.63/1.36	-2.01/1.64	-1.78/1.46	-1.82/1.40	-1.76/1.46	-1.58/1.38	-1.67/1.38	-1.65/1.32	-1.27/1.03

Примечание. $R1(|F|) = \sum ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|| / \sum |F_{\text{obs}}|$; $wR2(|F|) = \sqrt{\{\sum w(|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|)^2 / \sum w(F_{\text{obs}})^2\}}$.

* Избыточность – отношение числа измеренных рефлексов к числу независимых рефлексов, используемых в уточнении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура TmB₁₂ уточнена в кубической пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$, в ангармоническом приближении смещений атомов тулия до шестого порядка. Учет ангармонической составляющей смещений атома Tm имеет высокую статистическую значимость: R -факторы уточнения снижаются $R1(|F|) \sim 2.0 \rightarrow 0.9\%$, и остаточные пики на разностных фурье-синтезах ЭП уменьшаются $|\Delta\rho_{\max}| \sim 2.5 \rightarrow 1.0$ э/Å³.

Все этапы исследования (подготовка образца, задание для съемки, обработка данных) были ориентированы на проведение единообразных операций для получения воспроизводимых результатов [25]. Для данного образца в отличие от других изученных додека- и гексаборидов сильная корреляция между экстинкционными параметрами и АДР искажала величины последних. Фиксация равных параметров экстинкции для всех темпера-

тур позволила избавиться от корреляций ценой небольшого увеличения R -факторов.

В TmB₁₂, как и в LuB₁₂ [9], наблюдаются низкосимметричные искажения структурных характеристик, обусловленные эффектом Яна–Теллера в подрешетке бора. Наиболее наглядно эти искажения проявляются на разностных синтезах Фурье, построенных по наборам данных, усредненных [9] в низкосимметричном лауэ-классе $\bar{1}$ (рис. 1).

Сечения синтезов Фурье, перпендикулярные осям ячейки кубического кристалла и равноудаленные от начала координат, должны выглядеть одинаково и демонстрировать кубическую симметрию распределения разностной ЭП. Атомы Tm в группе $Fm\bar{3}m$ находятся на осях четвертого порядка, перпендикулярных граням куба, и на осях третьего порядка – пространственных диагоналях кубической ячейки. Для TmB₁₂ это условие нарушается. Некоторые признаки оси четвер-

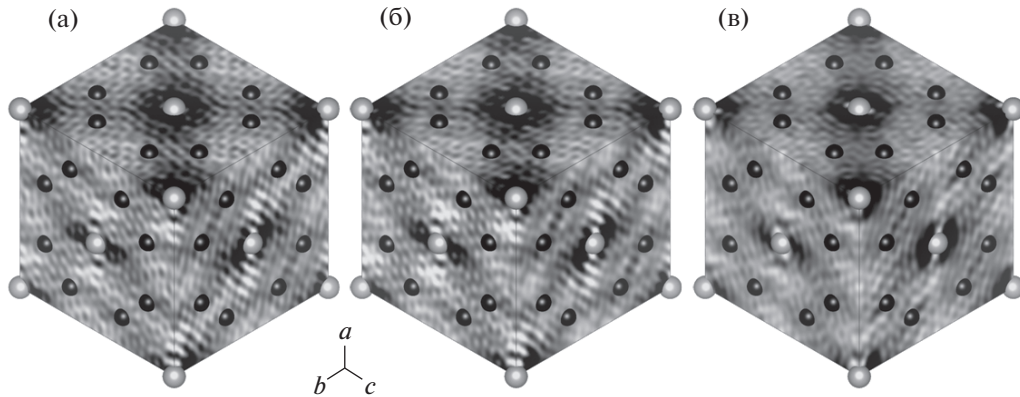


Рис. 1. Разностный синтез Фурье ЭП на гранях элементарной ячейки TmV_{12} при температурах: а – 100, б – 120, в – 293 К. Значения $\Delta\rho$ в интервале между минимальным (-1.0 \AA^{-3}) и максимальным (1.0 \AA^{-3}) разделены на 10 уровней, от светло-серого (min) до черного (max). Границы диапазона выбраны так, чтобы обеспечить выразительность цветовых переходов.

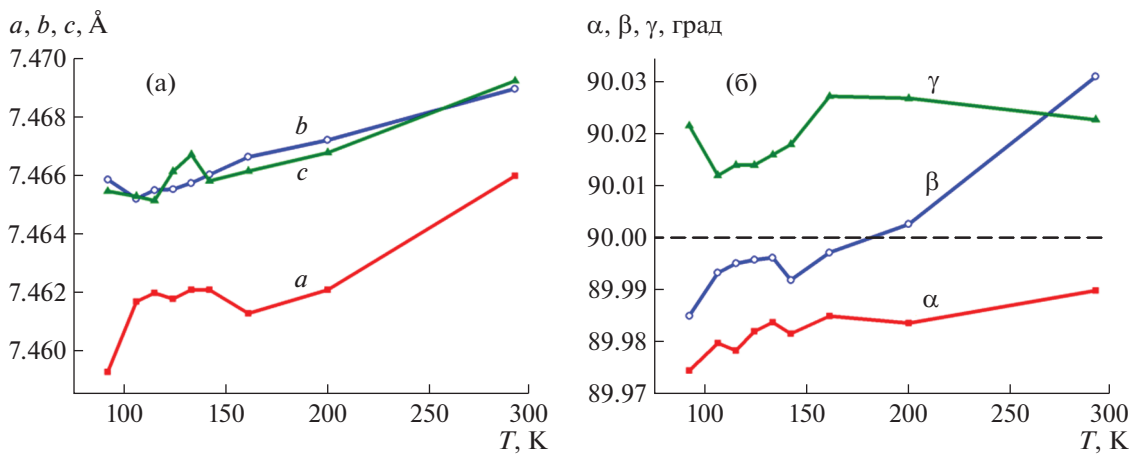


Рис. 2. Зависимость от температуры периодов (а) и углов (б) элементарной ячейки, определенных без наложения симметричных связей.

того порядка, проходящей через центральный атом Tm, сохраняются лишь на грани bc (верхняя на рисунке), но полностью отсутствуют на двух других гранях. Остаточная ЭП на каждой из этих граней при всех использованных температурах растянута по направлению, промежуточному между диагональю грани и ребром куба. С понижением температуры картина претерпевает определенные изменения. Любопытно, что пики остаточной плотности на грани ac даже меняют пространственную диагональ, вдоль которой они растянуты. При низких температурах можно различить детали распределения ЭП в окрестности Tm, малозаметные на синтезах при комнатной температуре.

Обнаружено тетрагональное искажение параметров кристаллической решетки, определенных без наложения симметричных связей ($b \sim c > a$), малое по величине, но отчетливо выраженное во всем измеренном температурном диапазоне (рис. 2). Выделенные направления разностной ЭП находятся в плоскостях ab и ac , содержащих минимальный период. В окрестности 120 К периоды и углы ячейки максимально сближаются, обнаруживается тенденция к ромбоэдрическому (тригональному) искажению решетки (рис. 2).

Температурные зависимости межатомных расстояний внутри кубооктаэдра V_{12} и между кубооктаэдрами, вычисленные по параметру кубической ячейки (табл. 1), также имеют особенности в интервале 110–140 К, обусловленные главным об-

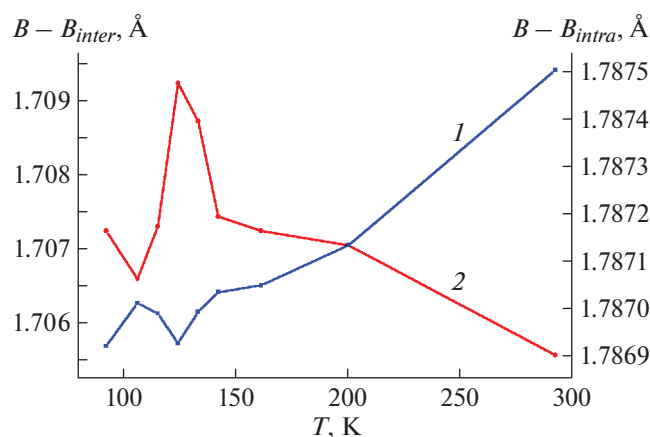


Рис. 3. Температурные зависимости расстояний $B-B_{inter}$ между кубооктаэдрами бора (1) и $B-B_{intra}$ внутри кубооктаэдров (2).

разом изменением размера кубооктаэдра (рис. 3). Сильная корреляция между температурными зависимостями параметра кубической ячейки и расстоянием катион–бор показывает (рис. 4), что именно это расстояние определяет изменение размера ячейки TmB_{12} .

Для анализа природы атомных смещений была применена программа DebyeFit [13]. Проблема заключается в том, что параметры атомных смещений U_{eq} , получаемые в результате структурного анализа, учитывают отклонения от положения равновесия любой природы – как зависящие от температуры (например, динамические, меняющиеся во времени), так и не зависящие от нее (например, статические смещения атомов из узлов решетки) [26]. Программа DebyeFit на основании многотемпературных данных позволяет разделить статический $\langle u^2 \rangle_{const} = \langle u^2 \rangle_{zero} + \langle u^2 \rangle_{static}$ (квантовые нулевые колебания и статические смещения отдельных атомов) и динамический (тепловые колебания) вклады в гармонические ADP.

Основная функция программы DebyeFit заключается в оценке характеристических температур Дебая (T_D) или Эйнштейна (T_E). Указанные температуры можно оценить разными физическими методами, наиболее известный – измерение теплоемкости. В [27] эти оценки были сделаны методом EXAFS-спектроскопии. При соответствующем моделировании кривых рассеяния возникает неопределенность: что считать массой колеблющейся частицы? В [27] для тулия была использована эффективная масса $[m(Tm) + 24m(B)]/25$ и получена величина $T_E(Tm) = 176(9)$ К. В настоящих расчетах использована только масса тулия. С учетом отмеченной неопределенности совпадение с результатами [27]

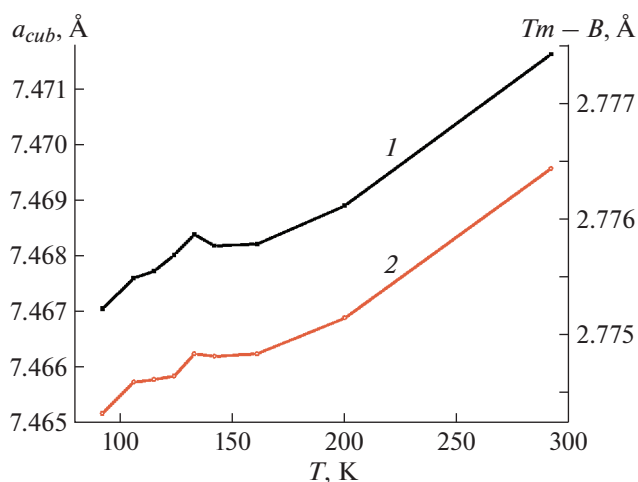


Рис. 4. Температурные зависимости параметра кубической ячейки a_{cub} (1) и расстояния тулий–бор $Tm-B$ (2).

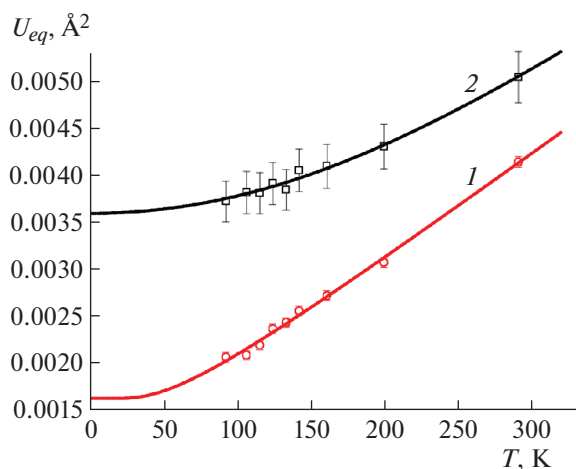


Рис. 5. Эквивалентные параметры смещений U_{eq} атомов тулия (1) и бора (2). Точки – экспериментальные данные. Сплошные кривые – подгонка экспериментальных ADP с помощью модифицированных моделей Эйнштейна (тулий) и Дебая (бор) [13].

можно считать хорошим. Результаты для гармонических ADP ($T_E(Tm) = 159(2)$ К, $T_D(B) = 1063(17)$ К) приведены на рис. 5. Полученное в настоящей работе отличное согласование величин атомных смещений подтверждено низкими факторами расходимости модель–эксперимент: $R \sim 1\%$ (табл. 2).

Для атома бора нулевые колебания $\langle u^2 \rangle_{zero}(B)$ существенно больше, чем вклад статического беспорядка: $\langle u^2 \rangle_{const} \approx \langle u^2 \rangle_{zero} > \langle u^2 \rangle_{static}$. Таким образом, не зависящие от температуры смещения бора имеют преимущественно квантовую природу.

Таблица 2. Температуры Эйнштейна, Дебая, средне-квадратичные значения статических сдвигов и нулевых колебаний в кристалле TmB_{12} для гармонической модели ADP

$T_E(\text{Tm}), \text{K}$	159(2)
$\langle u^2 \rangle_{\text{static}}(\text{Tm}), \text{\AA}^2$	0.00072(4)
$\langle u^2 \rangle_{\text{zero}}(\text{Tm}), \text{\AA}^2$	0.00090
$R, \%$	1.38
$T_D(\text{B}), \text{K}$	1063(17)
$\langle u^2 \rangle_{\text{static}}(\text{B}), \text{\AA}^2$	0.0005(4)
$\langle u^2 \rangle_{\text{zero}}(\text{B}), \text{\AA}^2$	0.00317
$R, \%$	0.86

ВЫВОДЫ

Выполнено рентгеноструктурное исследование монокристаллов додекаборидов TmB_{12} , обладающих металлическими свойствами. Девять наборов данных получены в интервале 85–293 К на дифрактометре Xcalibur EOS S2 с CCD-детектором. Для увеличения количества экспериментальных данных были использованы практически все отражения, которые можно измерить на современных дифрактометрах ($\sin \theta/\lambda \leq 1.35 \text{\AA}^{-1}$). Выявлены ян–теллеровские искажения кубической решетки по тетрагональному и тригональному типу. По результатам многотемпературного эксперимента определены характеристические температуры Эйнштейна и Дебая для атомов тулия и бора соответственно, а также выделены статические компоненты атомных смещений, которые в случае атомов бора имеют преимущественно квантовую природу, а в случае тулия в значительной степени обусловлены статическим беспорядком.

Предполагается, что результаты исследования кристалла TmB_{12} будут использованы при сравнительном анализе кристаллов ряда $\text{Tm}_{1-x}\text{Yb}_x\text{B}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Авторы выражают благодарность Н.Е. Случанко за полезные обсуждения и В.Н. Краснорусскому за помощь в приготовлении образцов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части развития методики структурного анализа. Исследование особенностей атомных смещений в кристаллах TmB_{12} проведено при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-12-01426). Экспериментальные данные получены на оборудовании ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glazer A.M. // J. Appl. Cryst. 2002. V. 35. P. 652.
2. Coppens P. X-ray Charge Densities and Chemical Bonding. Oxford: Oxford University Press, 1997. 358 p.
3. Tranquada J.M., Woo H., Perring T.G. et al. // Nature. 1995. V. 375. P. 561.
4. Da Silva Neto E.H., Aynajian P., Frano F. et al. // Science. 2014. V. 343. P. 393.
5. Mori S., Chen C.H., Cheong S.-W. et al. // Nature. 1998. V. 392. P. 473.
6. Sluchanko N., Bogach A., Bolotina N. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 035150.
7. Johnson C.K. // Acta Cryst. A. 1969. V. 25. P. 187.
8. Bader R.F.W. Atoms in Molecules – A Quantum Theory. Oxford: Clarendon, 1990. 456 p.
9. Bolotina N.B., Dudka A.P., Khrykina O.N. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2018. V. 30. P. 265402.
10. Parkin S., Hope H. // J. Appl. Cryst. 1998. V. 31. P. 945.
11. Дудка А.П. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 156.
12. Brgi H.B., Capelli S.C. // Acta Cryst. A. 2000. V. 56. P. 403.
13. Dudka A.P., Bolotina N.B., Khrykina O.N. // J. Appl. Cryst. 2019. V. 52. P. 690. https://yadi.sk/d/LfB_MUtx6InoLg.
14. Sluchanko N.E., Azarevich A.N., Bogach A.V. et al. // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. С. 574.
15. Binder I., LaPlaca S., Post B. // Boron Synthesis, Structure, and Properties. / Ed. Kohn J.A. et al. N.Y.: Plenum Press, 1960. P. 86.
16. Sluchanko N., Bogach A., Bolotina N. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 035150.
17. Sluchanko N.E., Azarevich A.N., Bogach A.V. et al. // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. № 3(9). С. 574.
18. Дудка А.П., Верин И.А., Смирнова Е.С. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 663.
19. Дудка А.П., Рабаданов М.Х., Лошманов А.А. // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 4. С. 818.
20. Becker P.J., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129.
21. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 27.
22. Rigaku Oxford Diffraction, 2018, CrysAlisPro Software system, version 1.171.39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
23. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 602.
24. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. B. 229(5). S. 345.
25. Coppens P., Dam J., Harkema S. et al. // Acta Cryst. A. 1984. V. 40. P. 184.
26. Trueblood K.N., Brgi H.-B., Burzlaff H. et al. // Acta Cryst. A. 1996. V. 52. P. 770.
27. Менушенков А.П., Ярославцев А.А., Залужный И.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 98. Вып. 3. С. 187.