

LuB₁₂: ЭФФЕКТЫ БЕСПОРЯДКА И ИЗОТОПИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В ТЕПЛОЕМОСТИ И КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ СВЕТА

Н. Е. Случанко^{a,}, А. Н. Азаревич^{a,b}, А. В. Богач^a, И. И. Власов^a, В. В. Глушков^{a,b},
С. В. Демидов^{a,b}, А. А. Максимов^c, И. И. Тартаковский^c, Е. В. Филатов^c,
К. Флахбарт^{d,**}, С. Габани^{d,**}, В. Б. Филиппов^e, Н. Ю. Шицевалова^e, В. В. Мощалков^f*

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

^b *Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

^c *Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

^d *Институт экспериментальной физики Словацкой академии наук
SK-04001, Кошице, Словакия*

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

^f *Институт физики и химии наномасштаба Католического университета Левена
Селестиненлан 200D, В-3001, Левен, Бельгия*

Поступила в редакцию 23 декабря 2010 г.

Для монокристаллических образцов Lu^NB₁₂ с различным изотопическим составом по бору ($N = 10, 11, nat$) при низких и промежуточных температурах выполнены прецизионные измерения теплоемкости и спектральной интенсивности $I(\omega)$ комбинационного рассеяния (КР) света. Впервые для додекаборида лютеция при азотных температурах в низкочастотной области спектра $I(\omega)$ обнаружен бозонный пик. Показано, что низкотемпературные аномалии теплоемкости в сочетании с особенностями КР-спектров могут быть интерпретированы в терминах перехода при $T^* = 50\text{--}70$ К в состояние каркасного стекла, образованного при смещении ионов Lu³⁺ из centrosymmetric положения в полостях жесткого ковалентного борного каркаса в направлении расположенных случайным образом вакансий бора. Выполнены оценки концентрации двухуровневых систем различных типов, отвечающих двум типам колебательных кластеров с корреляционной длиной соответственно 12–15 Å и 18–22 Å. В модели мягких атомных потенциалов из КР-спектров рассчитана плотность колебательных состояний LuB₁₂. Предложен подход к объяснению диэлектризации свойств соединения YbB₁₂ при $T < T^*$, а также особенностей формирования магнитных структур в антиферромагнетиках RB₁₂ (R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm) и подавления сверхпроводимости в LuB₁₂.

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди систем, которые представляются перспективными с точки зрения изучения эффекта

Яна–Теллера, соединения RB₁₂ (R — ион редкоземельного (РЗ) или переходного металла) занимают особое место, благодаря особенностям кристаллической структуры. Все известные РЗ-додекабориды кристаллизуются в ГЦК-структуре типа UB₁₂ (пространственная группа $Fm\bar{3}m - O_h^5$), которая

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

**K. Flachbart, S. Gabani

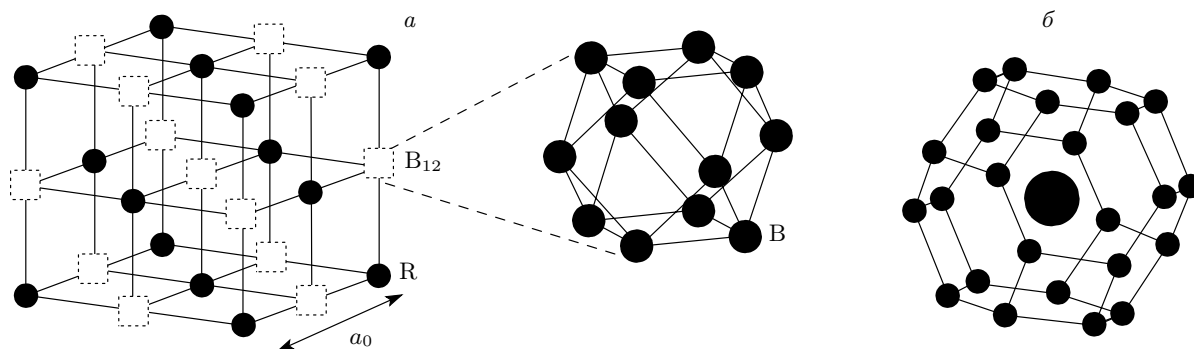


Рис. 1. Кристаллическая структура соединений RB₁₂ (а) и усеченный октаэдр B₂₄ с редкоземельным ионом в центре полости (б)

представляет собой простую плотноупакованную решетку, сформированную кластерами B₁₂ кубооктаэдров бора и атомами металла, расположенными в полостях жесткой борной подрешетки. Таким образом, кристаллическая структура RB₁₂ может быть представлена, как структура типа NaCl, в которой один набор узлов (Na) занимают редкоземельные ионы R³⁺, тогда как в другом (Cl) располагаются кубооктаэдры B₁₂ [1] (рис. 1). Для трехвалентных ионов, вследствие того, что значения ионного радиуса 0.8–0.97 Å малы по сравнению с размерами полостей, сформированных в подрешетке бора регулярными федоровскими усеченными октаэдрами B₂₄ (см. рис. 1, радиус R_{B₂₄} = 1.15–1.2 Å [2]), РЗ-ионы оказываются слабо связанными с жесткой ковалентной матрицей бора. В результате колебания ионов R³⁺ носят квази независи́мый характер (эйнштейновские осцилляторы), причем квазилокальная мода регистрируется в различных додекаборидах в интервале энергий 14–17.5 мэВ как в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [3–6], так и при измерениях теплоемкости [7, 8].

Выполненные исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) света в соединениях ZrV₁₂ и LuV₁₂ привели авторов работы [9] к выводу о существовании при комнатных температурах значительного структурного беспорядка в решетке RB₁₂, который обуславливает возникновение КР-мод, запрещенных правилами отбора при centrosymmetric расположении РЗ-ионов. Структурные исследования, выполненные в [9] методом рентгеновской дифракции, обнаружили сдвиг значительного числа РЗ-ионов в RB₁₂ из centrosymmetric положения в полости кубооктаэдров B₂₄ на величи-

ну 0.36–0.39 Å (примерно 5% от параметра решетки RB₁₂) в направлении квадратных фрагментов усеченных октаэдров B₂₄ (см. ниже рис. 2б). Одно из первых экспериментальных наблюдений развития решеточной неустойчивости в LuV₁₂ было связано с обнаружением [10] тетрагональных искажений в структуре UB₁₂ при понижении температуры от комнатной до азотной. Дополнительно указание на нецентросимметричное расположение РЗ-ионов в додекаборидах RB₁₂, по-видимому, было найдено [11] при исследованиях ЭПР узкозонного полупроводника YbV₁₂ с сильными электронными корреляциями. Было обнаружено формирование при низких температурах связанных пар Yb³⁺–Yb³⁺ в исследуемом соединении.

Кроме перечисленных выше примеров, свидетельствующих в пользу возможного понижения симметрии в кристаллической структуре RB₁₂ за счет смещения РЗ-иона из centrosymmetric положения в полостях кубооктаэдров, следует отметить также результаты исследований высших боридов, содержащих икосаэдры B₁₂ [12, 13], в которых было показано, что эффект Яна–Теллера является причиной структурных искажений в исследуемых соединениях.

Соединение LuV₁₂ является немагнитным аналогом антиферромагнетиков ряда DyV₁₂–TmV₁₂ [14, 15] и узкозонного полупроводника YbV₁₂ с сильными электронными корреляциями [16–18] и характеризуется сходной электронной структурой. Поскольку особенности зоны проводимости RB₁₂ определяют характер непрямого обмена (РККИ-взаимодействие), а корреляционные эффекты приводят к установлению магнитного порядка, а также, как принято считать, являются причиной

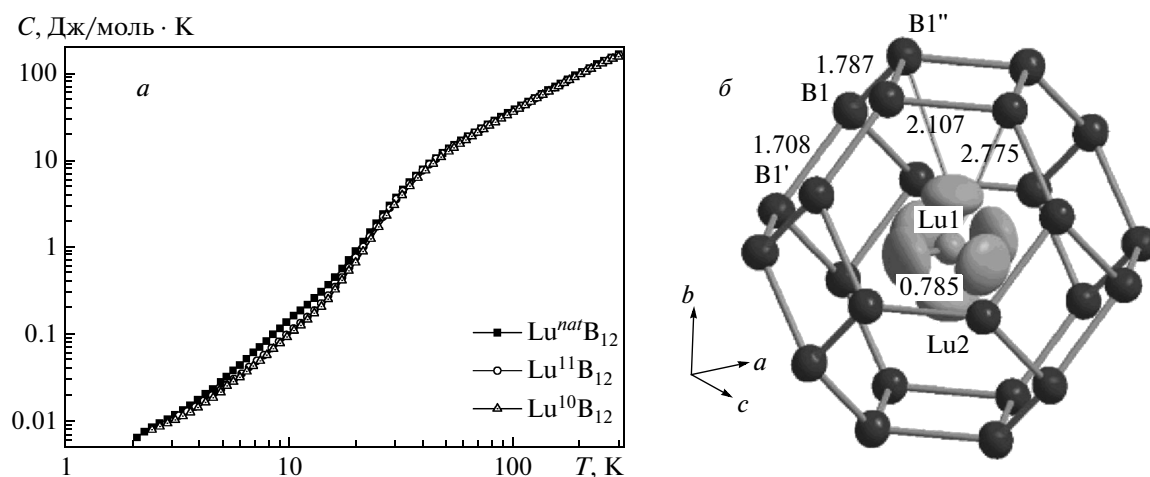


Рис. 2. а) Температурные зависимости теплоемкости додекаборидов Lu^NB_{12} различного изотопического состава при $\mu_0 H = 0$. б) Характерные смещения иона Lu^{3+} из центрального положения в полости усеченного октаэдра B_{24} (по данным работы [9]). Показаны неэквивалентные положения атомов В и Lu, величины смещений и межатомные расстояния в Å

диэлектризации спектра YbB_{12} , представляется важным исследовать влияние эффектов беспорядка и понижения симметрии на свойства додекаборида лютетия. Кроме того, принимая во внимание, что додекабориды ZrB_{12} и LuB_{12} являются сверхпроводниками с температурами сверхпроводящих переходов соответственно $T_c \approx 6$ К [19–22] и $T_c \approx 0.4$ К [23, 24], представляет интерес также изучение эффектов, связанных с беспорядком замещения при варьировании изотопического состава LuB_{12} от ^{10}B до ^{11}B через соединение $\text{Lu}^{nat}\text{B}_{12}$ с естественным содержанием изотопов бора (18.83% ^{10}B и 81.17% ^{11}B).

Целью настоящей работы является исследование теплоемкости и КР света в додекабориде лютетия с различным изотопическим составом по бору при низких и промежуточных температурах. Для выяснения эффектов, связанных с магнитным полем, нами были проведены также измерения низкотемпературной теплоемкости всех исследуемых изотопических составов LuB_{12} во внешнем магнитном поле до 9 Тл.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе выполнены исследования теплоемкости при постоянном давлении в широком диапазоне температур 2–300 К, в магнитных полях до 9 Тл на установке PPMS-9 (Quantum Design, США). Также нами измерены КР-спектры в интервале темпера-

тур 4.2–300 К. Спектры с поверхности свежих, ориентированных случайным образом сколов монокристаллических дисков Lu^NB_{12} были получены при возбуждении линейно поляризованным излучением He–Ne-лазера с длиной волны $\lambda = 6328$ Å. Съемка КР-спектров проводилась в геометрии обратного рассеяния света с фиксированного наиболее совершенного участка на поверхности скола кристалла, который выбирался с помощью встроенного в установку микроскопа [25]. Спектры регистрировались с помощью тройного монохроматора Dilor XY с многоканальным оптическим детектором. Исследуемые кристаллы LuB_{12} размещались на держателе в парах гелия либо азота в оптическом криостате с регулируемой температурой.

Монокристаллы Lu^NB_{12} ($N = 10, 11$ — изотопы бора 10, 11 и $N = nat$ — кристалл с естественным содержанием изотопов бора) выращивались методом вертикального бестигельного индукционного зонного плавления в атмосфере инертного газа на специализированной установке Кристалл 111А, детали описаны в [26]. Для характеристики монокристаллических образцов Lu^NB_{12} различного изотопического состава по бору, наряду с рентгеновской дифракцией и микроанализом, проводились исследования сопротивления и поперечного магнитосопротивления в интервале температур 1.8–300 К в магнитных полях до 8 Тл [27]. Дополнительный контроль качества образцов осуществлялся при помощи оптического спектрального анализа.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Теплоемкость

Температурные зависимости теплоемкости при постоянном давлении додекаборидов лутеция различного изотопического состава в интервале температур 2–300 К показаны на рис. 2. При $T > 30$ К кривые $C(T)$ в двойных логарифмических координатах практически совпадают, тогда как при низких температурах наблюдаются заметные различия теплоемкости исследуемых составов. Наибольшие значения теплоемкости в интервале 2–20 К регистрируются для состава Lu^{nat}B₁₂ с естественной смесью изотопов бора, что позволяет предположить влияние беспорядка замещения ¹⁰B–¹¹B на теплоемкость этого соединения.

Аномалия на зависимости $C(T)$ в виде «ступеньки» в окрестности 30 К (рис. 2) для Lu^{nat}B₁₂ наблюдалась ранее [7, 8] и интерпретировалась в терминах эйнштейновского вклада в теплоемкость от квазинезависимых колебаний РЗ-ионов в РЗ-додекаборидах. Как видно из данных, представленных на рис. 2, изотопическое замещение в подсистеме бора не оказывает заметного влияния на поведение данного вклада в теплоемкость Lu^NB₁₂, что подтверждает вывод о слабосвязанном состоянии РЗ-иона в кристаллической структуре RB₁₂.

Введение внешнего магнитного поля приводит к значительным изменениям низкотемпературной теплоемкости. Анализ данных на рис. 3 показывает, что для всех трех исследуемых соединений в интервале магнитных полей $\mu_0 H \leq 3$ Тл наблюдается заметный рост $C(T, H)$, который сменяется уменьшением низкотемпературной теплоемкости в полях до 9 Тл. Ниже при обсуждении результатов будет предложен подход к анализу вкладов в теплоемкость исследуемого соединения.

3.2. Комбинационное рассеяние света

На рис. 4 представлены КР-спектры $I(\omega)$, полученные для образцов Lu¹⁰B₁₂ и Lu¹¹B₁₂. Видно (см. также работу [9] для Lu^{nat}B₁₂ и Lu¹¹B₁₂), что при частоте выше 400 см⁻¹ в КР-спектрах Lu^NB₁₂ наблюдаются три сильных моды в интервалах 620–660 см⁻¹, 780–810 см⁻¹ и 1010–1040 см⁻¹, причем изотопическое замещение ¹⁰B–¹¹B заметно смещает в низкочастотную область указанные особенности. Наиболее интересной представляется впервые обнаруженная нами низкочастотная аномалия, которая надежно регистрируется для трех раз-

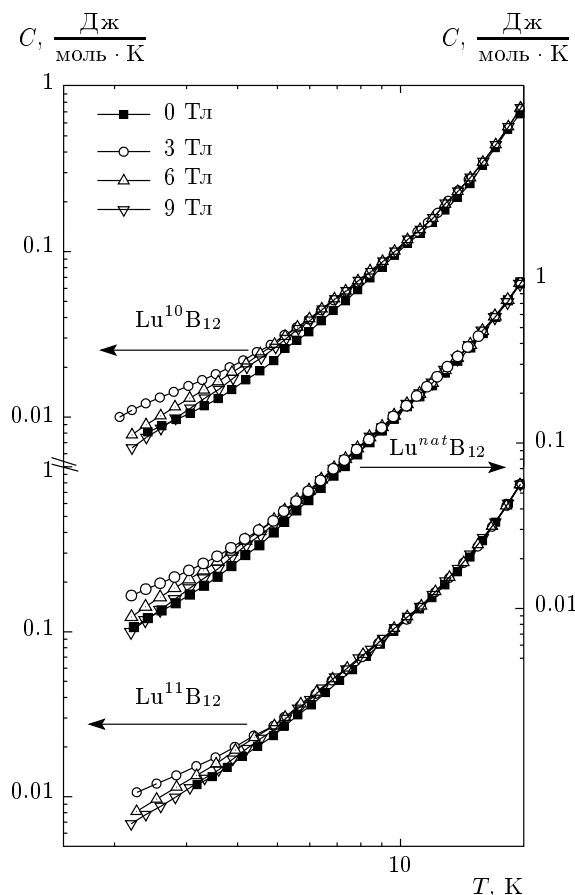


Рис. 3. Температурные зависимости низкотемпературной теплоемкости додекаборидов Lu^NB₁₂ различного изотопического состава в магнитных полях до 9 Тл

личных изотопических составов LuB₁₂ при частотах ниже 400 см⁻¹ (рис. 4).

На рис. 5 представлена функция КР-отклика

$$R(\omega) = \frac{I(\omega)}{1 + n(\omega)}$$

для изотопически чистых составов Lu¹⁰B₁₂ и Lu¹¹B₁₂ при различных температурах в интервале 4.2–300 К. Значения $R(\omega)$ получены делением спектральной интенсивности $I(\omega)$ на бозе-фактор

$$1 + n(\omega) = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}.$$

Как видно из данных рис. 5, уменьшение температуры от комнатной до азотной обуславливает не только значительный рост амплитуды трех высокочастотных КР-мод в спектрах $R(\omega)$, но также возникновение и последующее возрастание амплитуды широкого низкочастотного максимума при $\omega \approx 200$ см⁻¹.

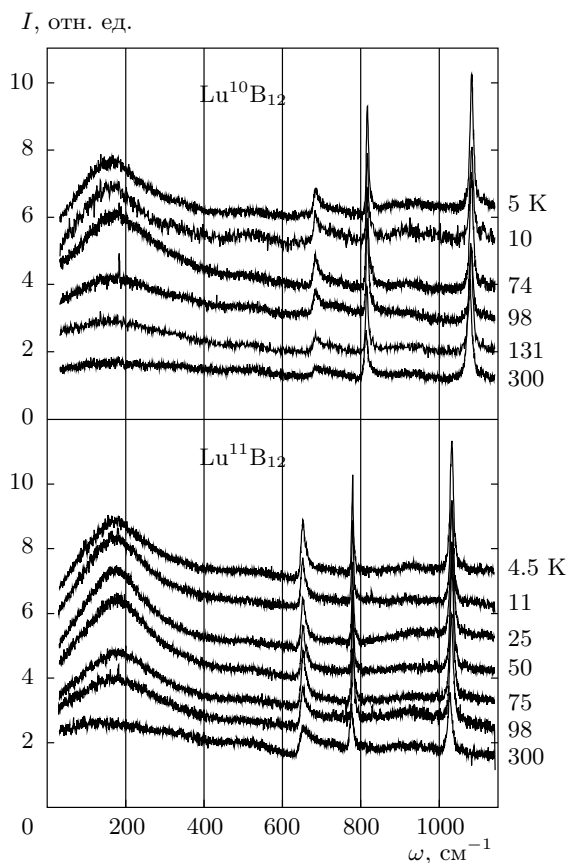


Рис. 4. КР-спектры монокристаллических образцов $\text{Lu}^{10}\text{B}_{12}$ и $\text{Lu}^{11}\text{B}_{12}$ в интервале температур 4.5–300 К. Для удобства восприятия кривые смещены по оси ординат на постоянную величину

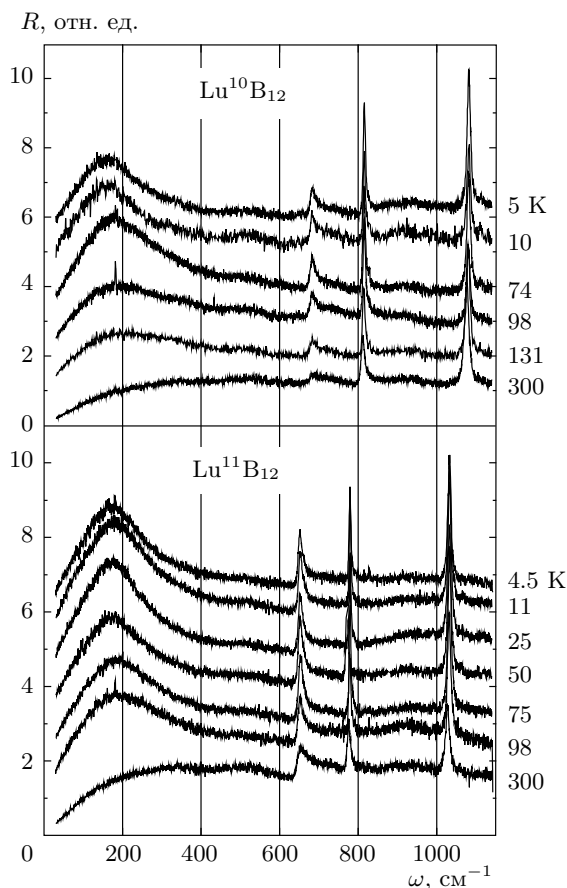


Рис. 5. Спектры КР-отклика $R(\omega) = I(\omega)/[1+n(\omega)]$ (см. текст) для монокристаллических образцов $\text{Lu}^{10}\text{B}_{12}$ и $\text{Lu}^{11}\text{B}_{12}$ в интервале температур 4.5–300 К. Для удобства восприятия кривые смещены по оси ординат на постоянную величину

Предваряя обсуждение результатов, отметим, что широкий низкочастотный максимум (бозонный пик) в КР-спектрах является характерной особенностью неупорядоченных систем и, в частности, стекол.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Теплоемкость

При анализе вкладов в теплоемкость образцов Lu^NB_{12} (см. рис. 2) нами использовался подход, аналогичный применявшемуся ранее [7]. При этом в рамках стандартного соотношения

$$C = \gamma T + \beta(T)T^3 \tag{1}$$

перестроением экспериментальных кривых $C/T = f(T^2)$ определялись коэффициент Зоммерфельда γ электронной теплоемкости и значение коэффи-

циента $\beta(0)$ дебаевского члена в решеточной теплоемкости

$$\beta(0) = \frac{12}{5} \frac{rR\pi^4}{\Theta_D^3},$$

где R — газовая постоянная, r — число атомов в элементарной ячейке кристаллической структуры, Θ_D — температура Дебая. Полученные значения $\gamma \approx 3.3$ мДж/моль·К² и $\Theta_D = 1160 \pm 100$ К оказываются близкими к найденным для $\text{Lu}^{nat}\text{B}_{12}$ [7, 23, 24], причем определенный из эксперимента коэффициент Зоммерфельда заметно превосходит теоретическое значение $\gamma_0 \approx 2.4$ –2.85 мДж/моль·К², найденное из зонных расчетов [28].

Поскольку в рамках подхода, развитого в работе [29], отношение

$$\frac{C_{ph}}{T^3} = \frac{C_{exp} - C_{el} - C_D}{T^3} = f(T)$$

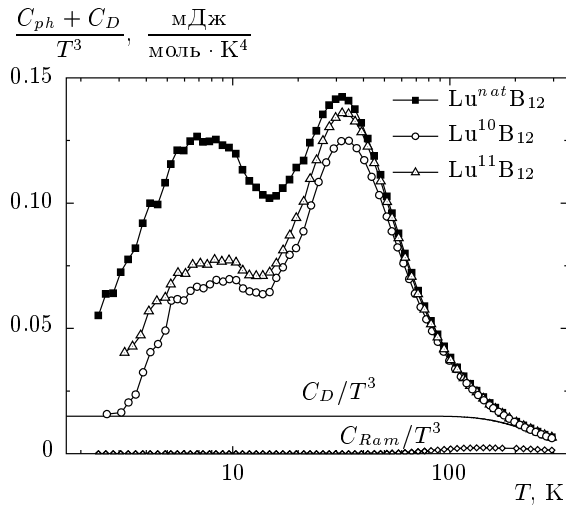


Рис. 6. Низкотемпературный колебательный C_{ph}/T^3 , дебаевский C_D/T^3 и КР C_{Ram}/T^3 вклады в теплоемкость додекаборидов $Lu^N B_{12}$ различного изотопического состава (см. текст)

для значений $\hbar\omega = 4.928k_B T$ оказывается пропорциональным фоновой плотности состояний $F(\omega)/\omega^2$, представляет интерес провести компонентный анализ фоновой вклада C_{ph} , полученного вычитанием из экспериментальной кривой C_{exp} электронной C_{el} и дебаевской C_D составляющих. Зависимость C_{ph}/T^3 для всех трех составов $Lu^N B_{12}$ представлена на рис. 6 вместе со стандартным дебаевским вкладом

$$\frac{C_D}{T^3} = \frac{9rR}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^{-x} dx}{(1 - e^{-x})^2} \quad (2)$$

и КР-вкладом (рамановским) $C_{Ram}(T)/T^3$. Учитывая, что дебаевский вклад в теплоемкость $R B_{12}$ связан с колебаниями атомов жесткого ковалентного каркаса подрешетки бора, при расчетах $C_D(T)$ использовалось значение $r = 12$. Составляющая в теплоемкости $C_{Ram}(T)/T^3$ от КР-мод определялась суммой вкладов эйнштейновских осцилляторов вида

$$\frac{C_E}{T^3} = \frac{3R}{\Theta_E^3} \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^5 \frac{\exp(-\Theta_E/T)}{[1 - \exp(-\Theta_E/T)]^2} \quad (3)$$

с энергиями $\hbar\omega_{Ej} = k_B \Theta_{Ej}$, отвечающими регистрируемым в КР-спектрах оптическим модам с учетом их вырождения (Θ_E — температура Эйнштейна). Как видно из рис. 6, зависимости C_{ph}/T^3 представляют собой кривые с характерными максимумами колоколообразной формы (bell-shaped peaks), верхний из которых отвечает колебательному состоянию

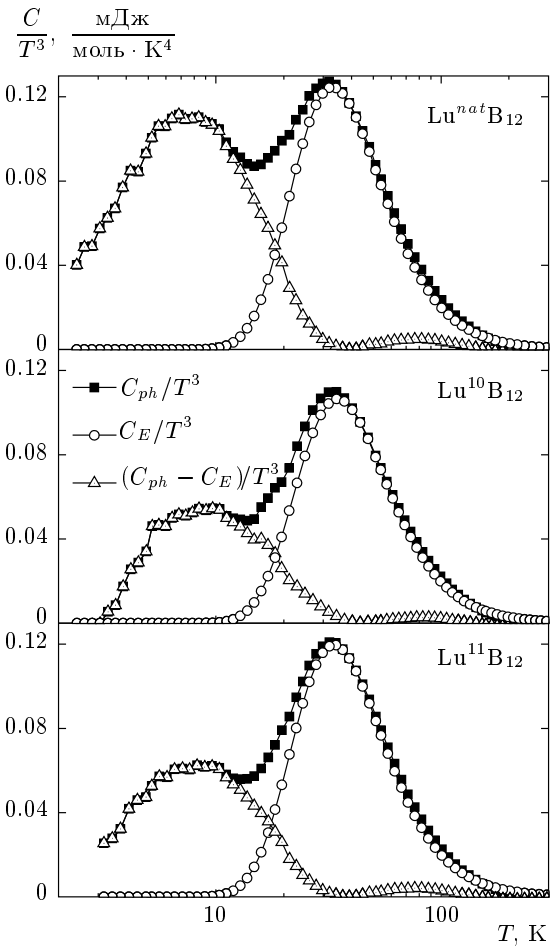


Рис. 7. Разделение низкотемпературного колебательного C_{ph}/T^3 вклада в теплоемкость $Lu^N B_{12}$ на составляющие (см. текст)

с энергией около 14 мэВ ($\hbar\omega_E \approx 5k_B T_{max}^C$, T_{max}^C — температура, соответствующая максимуму на кривых теплоемкости в координатах $C/T^3 = f(T)$). Указанное значение энергии достаточно хорошо согласуется с положением эйнштейновской моды, найденной ранее из микроконтактных и нейтронных спектров [3, 30] и обусловленной квазинезависимыми колебаниями РЗ-ионов в полостях кубооктаэдров бора. Для аппроксимации особенности при T_{max}^C на кривых C_{ph}/T^3 , как и в случае рамановского вклада C_{Ram}/T^3 , нами применялось соотношение (3) (рис. 7), тогда как низкотемпературный максимум не удастся с достаточной точностью описать даже в приближении двух эйнштейновских осцилляторов. В то же время хорошим приближением низкотемпературного вклада в C_{ph}/T^3 оказалась сумма двух шоттки-аномалий в теплоемкости (рис. 8), каждая из которых описывалась стандартным соотношением

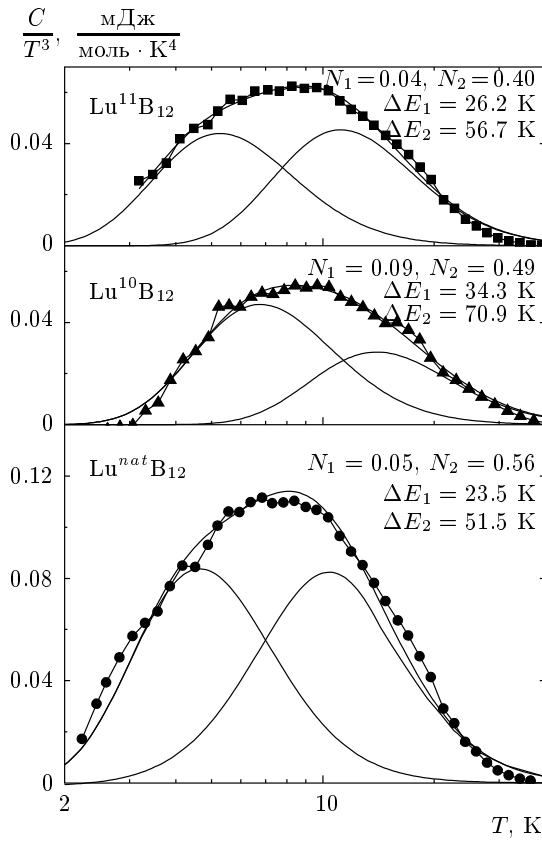


Рис. 8. Анализ низкотемпературной шоттки-составляющей $C_{ph}/T^3 - C_E/T^3$ с разделением на две компоненты (см. соотношение (4)). Линиями показаны аппроксимация шоттки-вкладами и результирующая кривая. Представлены полученные значения энергий расщепления ΔE_{1i} , ΔE_{2i} и концентраций N_1 , N_2

ем

$$\frac{C_{Shi}}{T^3} = \frac{N_i g_{0i} g_{1i}}{T^3} \left(\frac{\Delta E_i}{T} \right)^2 \times \frac{\exp(-\Delta E_i/T)}{\left[g_{0i} \exp\left(\frac{\Delta E_i}{T}\right) + g_{1i} \right]^2}, \quad (4)$$

где g_{0i} , g_{1i} — кратности вырождения, $i = 1, 2$. Для этих вкладов в приближении $g_{0i} = g_{1i} = 2$ были получены энергии расщепления $\Delta E_1/k_B = 23-35$ К и $\Delta E_2/k_B = 51-71$ К (см. рис. 8). Приведенная концентрация определенных таким образом низкотемпературных двухуровневых систем (ДУС) в матрице RB_{12} составила $N_1 = 0.04-0.09$ и $N_2 = 0.40-0.56$, причем параметры ΔE_i и N_i ($i = 1, 2$) оказались в значительной степени зависящими от изотопического состава образцов LuB_{12} .

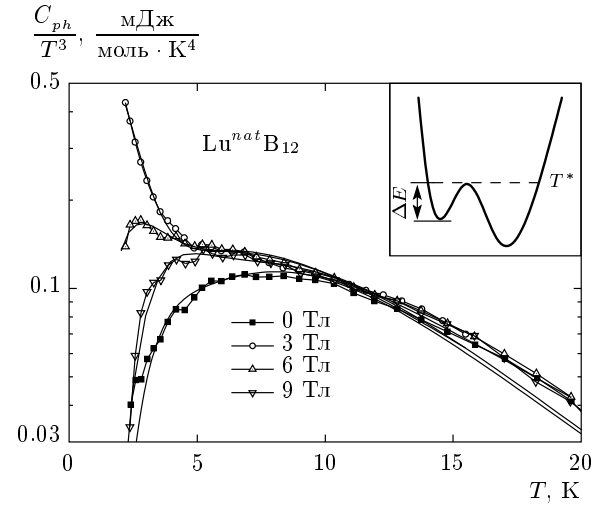


Рис. 9. Анализ низкотемпературной шоттки-составляющей $C_{ph}/T^3 - C_E/T^3$ в присутствии зеемановского расщепления в магнитном поле до 9 Тл. На вставке схематически показан двухъямный потенциал с высотой барьера $\Delta E \approx T^*$

Для объяснения природы ДУС в додекабориде лютеция воспользуемся аналогией с двухуровневыми системами, достаточно хорошо известными для стекол и аморфных материалов. В этих классах соединений эффекты беспорядка в расположении атомов обуславливают возникновение двухъямных потенциалов и связанных с этим переходов с туннелированием электронов между состояниями ДУС [31–33]. В случае LuB_{12} , учитывая слабую связь РЗ-иона с борной подрешеткой в сочетании со значительным количеством вакансий бора и других собственных дефектов в структуре UB_{12} [34], а также принимая во внимание беспорядок замещения в образце с естественной смесью изотопов бора, следует ожидать образования ДУС за счет смещения ионов Lu^{3+} из центрального положения в кубооктаэдрах бора. В таком случае можно предположить формирование двухъямного потенциала с минимумами в центре кубооктаэдра B_{24} и в смещенном в сторону вакансии бора положении РЗ-иона. Очевидно, косвенным свидетельством подобных смещений является наблюдение в работе [10] тетрагональных искажений, возникающих с понижением температуры в структуре UB_{12} . Зарегистрированный [9] методом рентгеновской дифракции заметный сдвиг (около 5% от параметра решетки в RB_{12}) значительного числа РЗ-ионов в RB_{12} из centrosymmetricного положения в полости кубооктаэдров B_{24} в направлении квадратных фрагментов усеченных ок-

таэдров В₂₄ (см. вставку на рис. 2) является непосредственным свидетельством в пользу возможности формирования ДУС в кристаллической решетке РЗ-додекаборидов. Согласно [9], оценки концентрации «нецентросимметричных» ионов Lu³⁺ в LuB₁₂ приводят к значениям около 1.33 % уже при комнатной температуре. Как видно из результатов аппроксимации низкотемпературной теплоемкости C_{ph}/T^3 LuB₁₂ двумя шоттки-аномалиями (см. рис. 8), при низких температурах следует предположить существование трех неэквивалентных положений редкоземельного иона в кубооктаэдрах В₂₄. При этом наряду с двумя состояниями ($\Delta E_1, N_1$) и ($\Delta E_2, N_2$), отвечающими двум различным нецентросимметричным положениям (ДУС1 и ДУС2) иона Lu³⁺ в полостях кубооктаэдров LuB₁₂, необходимо предположить существование значительного ($N_0 \approx 0.5$) количества ячеек структуры типа UB₁₂ с центральным расположением РЗ-иона таким образом, чтобы выполнялось соотношение $N_0 + N_1 + N_2 = 1$.

Исследуем далее влияние магнитного поля на шоттки-аномалии теплоемкости (см. рис. 8). При этом представляется естественным предположить снятие спинового вырождения каждого из состояний ДУС ($g_{0i} = g_{1i} = 2$) внешним магнитным полем. Пример анализа кривых C_{ph}/T^3 в магнитных полях $\mu_0 H = 0, 3$ Тл, 6 Тл, 9 Тл представлен на рис. 9. Легко видеть, что в малых полях $\mu_0 H \leq 3$ Тл на зависимостях C_{ph}/T^3 возникает дополнительная аномалия Шоттки, которая с ростом напряженности $\mu_0 H$ смещается вверх по температуре. Выполненный нами учет зеемановского расщепления основных (g_{0i}) и возбужденных (g_{1i}) состояний ДУС1 и ДУС2 для всех трех составов Lu^NB₁₂ позволяет оценить изменения структуры уровней ΔE_{1i} и ΔE_{2i} (рис. 10), а также концентрации N_1 и N_2 смещенных ионов Lu³⁺ (рис. 11) для ДУС двух типов с ростом внешнего магнитного поля. Следует подчеркнуть, что полученные нами оценки поведения параметров $\Delta E_{1i}(H)$, $\Delta E_{2i}(H)$, $N_1(H)$ и $N_2(H)$ носят приближенный характер. В то же время точность аппроксимации низкотемпературных участков кривых C_{ph}/T^3 в магнитном поле в рамках многокомпонентной модели Шоттки (соотношение (4)) позволяет сделать вывод о том, что концентрация ДУС двух типов лишь незначительно меняется в магнитном поле (рис. 11). Кроме того, существенно различным оказывается характер расщепления магнитным полем дублетного основного состояния ΔE_{1i} двух типов ДУС. Так, для ДУС1 меньшей концентрации ($N_1 = 0.04-0.09$) с меньшей энергией расщепления $\Delta E_1/k_B = 23-35$ К реги-

Таблица. Значения температуры Эйнштейна Θ_E и эффективных магнитных моментов μ_{eff1} и μ_{eff2} кластеров в матрице додекаборидов Lu^NB₁₂ различного изотопического состава (см. текст)

Lu ^N B ₁₂	Θ_E, K	μ_{eff1}, μ_B	μ_{eff2}, μ_B
Lu ^{nat} B ₁₂	162.3	1.75	9.5
Lu ¹⁰ B ₁₂	171	2.1	11.2
Lu ¹¹ B ₁₂	164.5	2.35	10.6

стрируется близкая к линейной полевая зависимость $\Delta E_1(H)$ (рис. 10а), отвечающая зеемановскому расщеплению состояния g_{01} с эффективным моментом $\mu_{eff1} = \Delta E_1/2\mu_0 H \approx 2\mu_B$ (см. таблицу). Напротив, для ДУС2 ($N_2 = 0.40-0.56$, $\Delta E_2/k_B = 51-71$ К) в малых полях наблюдается участок резкого роста расщепления $\Delta E_{21}(H)$ (см. рис. 10б), сопровождающийся выходом на насыщение параметра ΔE_{21} в интервале $\mu_0 H \geq 3$ Тл. При этом состоянию g_{02} отвечает существенно большее значение эффективного магнитного момента $\mu_{eff2} = \Delta E_2/2\mu_0 H \approx 10\mu_B$ (см. таблицу) и, по-видимому, значительно больший радиус локализации.

Отметим в связи с этим, что в работе [27] при понижении температуры в додекабориде лютетия было обнаружено возникновение парамагнитного сигнала с эффективным моментом $(0.12-0.2)\mu_B$ на ячейку. Исследование полевых зависимостей [35] низкотемпературной намагниченности M для образцов Lu^NB₁₂ различного изотопического состава обнаружило насыщение кривых $M(H)$ при $\mu_0 H \geq 3$ Тл. Были найдены [35] значения g -фактора $g \approx 3.25$ и магнитного момента $\mu_{eff} \approx 6.3\mu_B$, в пределах экспериментальной точности сохраняющиеся постоянными для всех исследуемых составов Lu^NB₁₂. В то же время выполненный анализ [27, 35] результатов магнитных измерений приводит к существенно меньшим по сравнению с величинами $N_1 = 0.04-0.09$ и $N_2 = 0.40-0.56$, найденными из теплоемкости, значениям концентрации магнитных моментов, возникающих в LuB₁₂ с понижением температуры. Очевидно, указанные различия свидетельствуют о том, что лишь малая доля структурных искажений, обуславливающих возникновение двухъямных потенциалов для РЗ-ионов в полостях жесткого ковалентного каркаса решетки UB₁₂, связана с появлением локализованных магнитных моментов в матрице додекаборида лютетия.

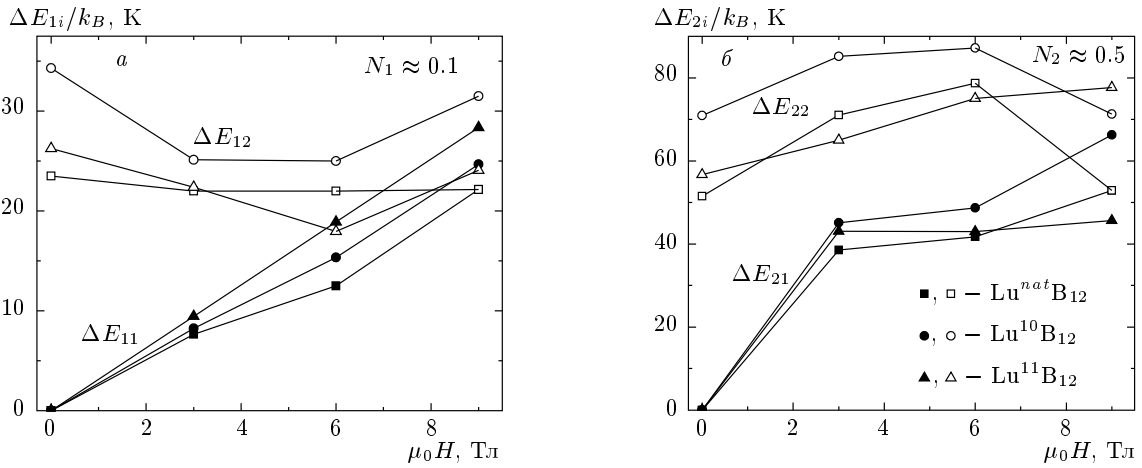


Рис. 10. Полевые зависимости энергий расщепления ΔE_{1i} (а) и ΔE_{2i} (б)

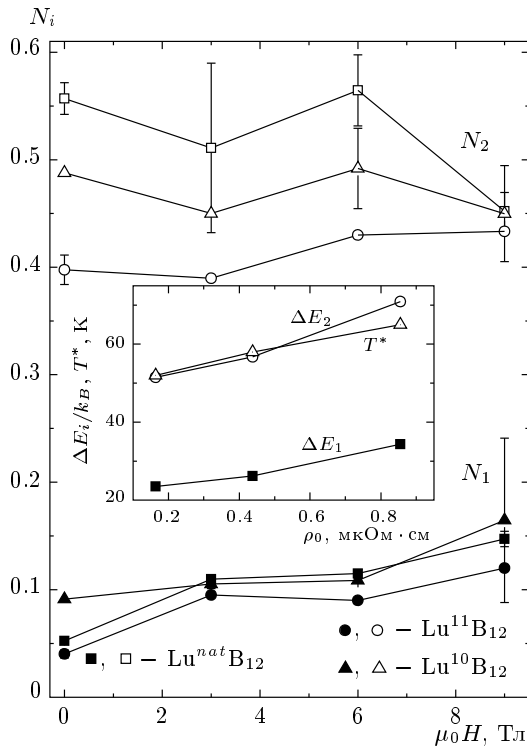


Рис. 11. Полевые зависимости концентраций компонент N_1 и N_2 . На вставке показаны зависимости температуры стеклования T^* и энергий расщепления ΔE_{1i} от остаточного сопротивления исследуемых монокристаллов Lu^NB_{12} различного изотопического состава

Возвращаясь к анализу вкладов в теплоемкость, следует отметить также, что для ДУС второго типа, концентрация которых составля-

ет около половины от общего числа ионов Lu^{3+} ($N_2 = 0.40\text{--}0.56$), определенная нами величина расщепления $\Delta E_2/k_B = 51\text{--}71$ К оказывается практически равной температуре фазового перехода $T^* = 52\text{--}65$ К, обнаруженного ранее [27, 36] при измерениях температурных зависимостей коэффициента Холла $R_H(T)$ додекаборида лутеция. Следует подчеркнуть наличие двух близких особенностей на кривых $R_H(T)$ в окрестности T^* [27], а также количественное совпадение значений пары параметров $\Delta E_2/k_B$ и T^* для всех трех образцов различного изотопического состава (см. для сравнения вставку на рис. 11). В рамках используемого подхода равенство величин $\Delta E_2/k_B$ и T^* означает, что с понижением температуры до значений, равных высоте потенциального барьера, при условии $T \sim \Delta E_2/k_B$ возникает переход системы в состояние, связанное с одним из минимумов двухъямного потенциала (см. вставку на рис. 9). По-видимому, этому переходу отвечает также резкое уменьшение амплитуды колебаний РЗ-иона с фиксацией его положения вблизи определенного минимума двухъямного потенциала. Таким образом, следует предположить, что обнаруженной [27, 36] резкой особенностью на температурных зависимостях коэффициента Холла LuB_{12} отвечает переход от динамического к статическому эффекту Яна–Теллера, являющийся, в то же время, переходом в фазу неупорядоченного расположения ионов Lu^{3+} в полостях кубооктаэдров B_{24} .

В заключение настоящего раздела отметим также, что обнаруженный [24] рост теплоемкости LuB_{12} при сверхнизких температурах, по-видимому, следует связать не с появлением ядерного магнитного

вклада в теплоемкость $C(T)$, а с тем, что в матрице додекаборида лютетия формируются ДУС с малой величиной расщепления $\Delta E \approx 10$ К, отвечающие малой величине смещения ионов Lu³⁺ из центров кубооктаэдров.

4.2. Комбинационное рассеяние света

Для совершенной кристаллической структуры UB₁₂ (пространственная группа $Fm\bar{3}m - O_h^5$) число Γ активных мод в КР-спектрах оказывается равным $\Gamma = A_{1g} + 2E_g + 2F_{2g}$. При этом наблюдаемые нами особенности в спектрах LuB₁₂ (см. рис. 4, 5) вблизи 620–660 см⁻¹, 780–810 см⁻¹ и 1010–1040 см⁻¹ могут быть соответственно интерпретированы как моды E_g , F_{2g} и A_{1g} (см. также [9, 37]). Следует подчеркнуть, что колебания РЗ-ионов являются запрещенными для КР в идеальной структуре UB₁₂, поскольку ион R³⁺ располагается в состоянии с центром инверсии. Структурные дефекты (в основном вакансии бора), беспорядок замещения ¹⁰B–¹¹B в подрешетке бора и связанное с этим смещение ионов Lu³⁺ из центрального положения в кубооктаэдрах B₂₄ в значительной мере снимают указанные ограничения. При этом впервые обнаруженный в настоящей работе низкочастотный бозонный пик в КР-спектрах монокристаллов соединений Lu^NB₁₂ получает естественное объяснение в рамках подхода, развитого в предыдущем разделе при обсуждении результатов измерений низкотемпературной теплоемкости. Отметим, что именно возникновение, наряду с аномалиями низкотемпературной теплоемкости ДУС [38–40], бозонного пика в КР-спектрах [31–33, 41, 42] является одним из универсальных свойств стекол и других неупорядоченных систем. Бозонный пик в спектрах рассеяния света наблюдается практически во всех стеклах, причем одинаковой оказывается форма пика в зависимости от частоты, нормированной на положение максимума [43].

Происхождение низкочастотного КР в стеклах и других неупорядоченных системах получило естественное объяснение в рамках модели мягких атомных потенциалов [32, 33]. Авторами работ [32, 33] было показано, что в рамках этой модели появление бозонного пика обусловлено взаимодействием набора гармонических осцилляторов и связанной с этим перестройкой плотности состояний гармонических мод, которые из квазилокальных становятся обобщенными по большому числу осцилляторов. Для оценки из данных рис. 4, 5 изменения с понижением

температуры плотности колебательных состояний в додекабориде лютетия воспользуемся соотношением

$$g(\omega, T_0) \propto I(\omega, T) \frac{\omega}{1 + n(\omega)}, \quad (5)$$

полученным в модели мягких атомных потенциалов [32] для перенормированной плотности колебательных состояний взаимодействующих осцилляторов. На рис. 12 представлены результаты расчета $g(\omega, T_0)$ для соединений Lu¹⁰B₁₂ и Lu¹¹B₁₂. Видно, что понижение температуры от комнатной до гелиевой, сопровождающееся возникновением структурного беспорядка, связанного со смещениями ионов Lu³⁺ из центров кубооктаэдров, приводит к перенормировке плотности колебательных состояний РЗ-ионов. При этом в модели мягких атомных потенциалов в приближении билинейной связи между гармоническими осцилляторами на зависимостях $g(\omega, T_0)$ для LuB₁₂ при низких температурах возникает низкочастотный максимум в плотности состояний. Указанная особенность для составов Lu¹⁰B₁₂, Lu¹¹B₁₂ и Lu^{nat}B₁₂ показана на рис. 13.

Следует подчеркнуть, что для изотопически чистых образцов Lu^NB₁₂ ($N = 10, 11$) наблюдаются сравнимые по абсолютной величине значения плотности колебательных состояний с максимумом вблизи 180 см⁻¹. В присутствии беспорядка замещения ¹⁰B–¹¹B для состава Lu^{nat}B₁₂ максимум $g(\omega, T_0)$ располагается значительно ниже по частоте в окрестности $\omega_{max} \approx 120$ см⁻¹. В рамках подхода, предложенного в работах [44, 45], положение бозонного пика в КР-спектрах неупорядоченных систем может быть использовано для количественной оценки пространственного размера D_N областей низкочастотных квазилокальных колебаний в структуре RB₁₂. Используя соотношение $\omega_{max} \approx (0.7–0.85)v_s/cD_N$ [40, 44, 45], для значений скорости звука $v_s \approx 9.62 \cdot 10^5$ см/с, найденных для LuB₁₂ при $T = 78$ К [46], получаем $D_{10,11} = 12–15$ Å для составов Lu¹⁰B₁₂ и Lu¹¹B₁₂ и $D_{nat} = 18–22$ Å для Lu^{nat}B₁₂. В приближении сферической формы областей диаметром D_N , оценивая их концентрации в рамках простейшего соотношения $N_D = 6a_0^3/\pi D_N^3$ ($a_0 = 7.464$ Å — постоянная решетки LuB₁₂) получаем значения $N_{nat} = 0.07$ и $N_{10,11} = 0.46$, которые с хорошей точностью совпадают с величинами $N_1 = 0.04–0.09$ и $N_2 = 0.40–0.56$, найденными нами из анализа шоттки-аномалий низкотемпературной теплоемкости. Приведенные оценки показывают, что беспорядок в расположении ионов Lu³⁺, смещенных в направлении вакансий в подрешетке бора, является определяющим фактором при формировании взаимодействующих квазилокальных мод

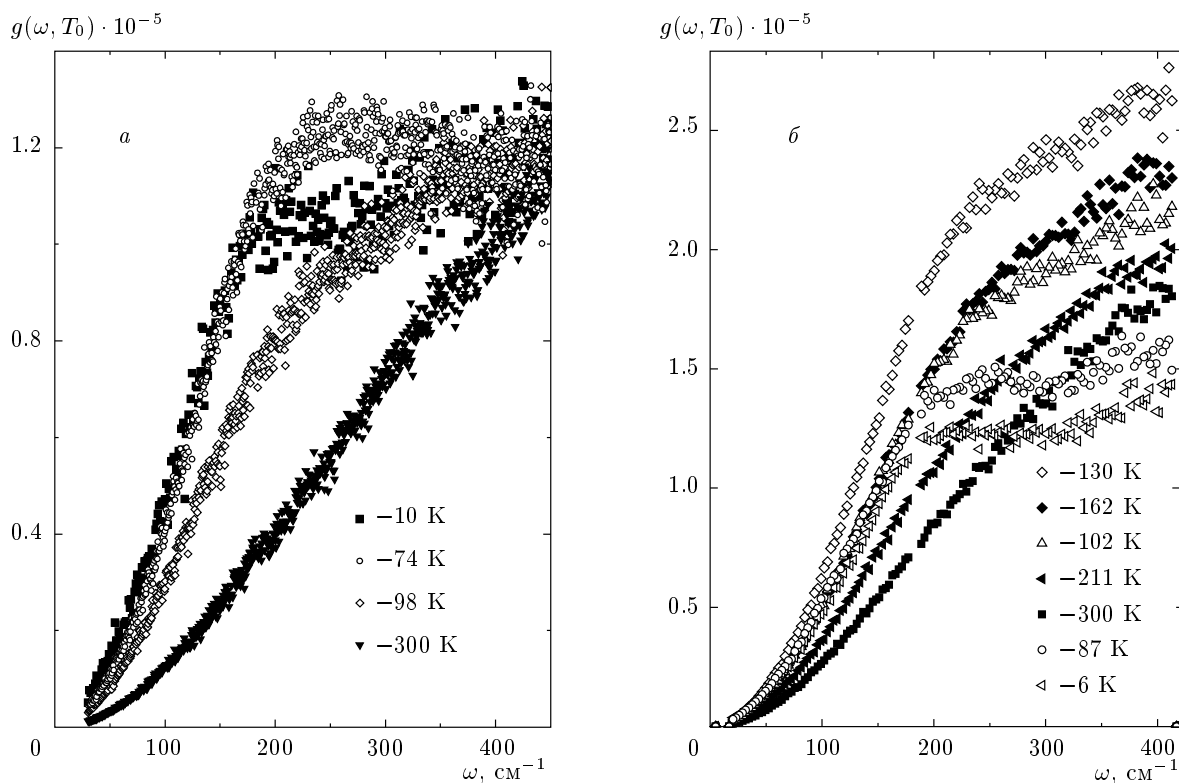


Рис. 12. Изменение с температурой низкочастотной колебательной плотности состояний $g(\omega, T_0)$ для составов $\text{Lu}^{10}\text{B}_{12}$ (а) и $\text{Lu}^{11}\text{B}_{12}$ (б) (соотношение (5))

и перенормировке плотности колебательных состояний в додекабориде лютетия при низких температурах. В то же время в условиях дополнительного беспорядка, обусловленного замещением ^{10}B – ^{11}B в $\text{Lu}^{nat}\text{B}_{12}$, корреляционная длина в системе взаимодействующих гармонических осцилляторов увеличивается приблизительно в 1.5 раза и достигает значений $D_{nat} \approx 3a_0$.

Следует отметить, что положение бозонного пика в изотопически чистых образцах Lu^NB_{12} ($N = 10, 11$) ($\omega_{max} \approx 180 \text{ см}^{-1}$) с хорошей точностью совпадает по энергии с бездисперсионной особенностью в спектрах неупругого рассеяния нейтронов вблизи 23 мэВ, которая, по мнению авторов работ [4–6, 47], отвечает оптической моде жесткого ковалентного каркаса кубоктаэдров бора. Напротив, для состава $\text{Lu}^{nat}\text{B}_{12}$ бозонному пику при $\omega_{max} \approx 120 \text{ см}^{-1}$ может быть поставлена в соответствие квазилокальная мода, связанная с колебаниями РЗ-ионов и наблюдающаяся в экспериментах по исследованию теплоемкости (см. рис. 6, 7) и неупругого рассеяния нейтронов [4–6, 47] в окрестности 14–15 мэВ. Полуширина

указанных особенностей при 14–15 мэВ и 23 мэВ в спектрах неупругого рассеяния нейтронов LuB_{12} составляет около 3 мэВ, и, таким образом, эти бездисперсионные колебательные моды оказываются разделенными щелью. По мнению авторов работ [4–6, 47], результаты численного моделирования на основе программы UNISOFT не позволяют объяснить происхождение значительного количества низкочастотных оптических ветвей в спектрах $g(\omega)$, а также малую величину расщепления продольных и поперечных акустических ветвей в додекабориде лютетия. В связи с этим возникает необходимость альтернативного объяснения происхождения бездисперсионных участков фононных спектров, наблюдающихся во всех соединениях RB_{12} .

Один из механизмов, описывающих возникновение плоских участков низкочастотных акустических ветвей, был предложен Косевичем [48] для концентрированной системы примесных атомов металла (квазилокальная мода), расположенных в кристаллической матрице. Было показано [48], что сколь угодно малое взаимодействие между квазилокальными колебаниями и фононами приводит к

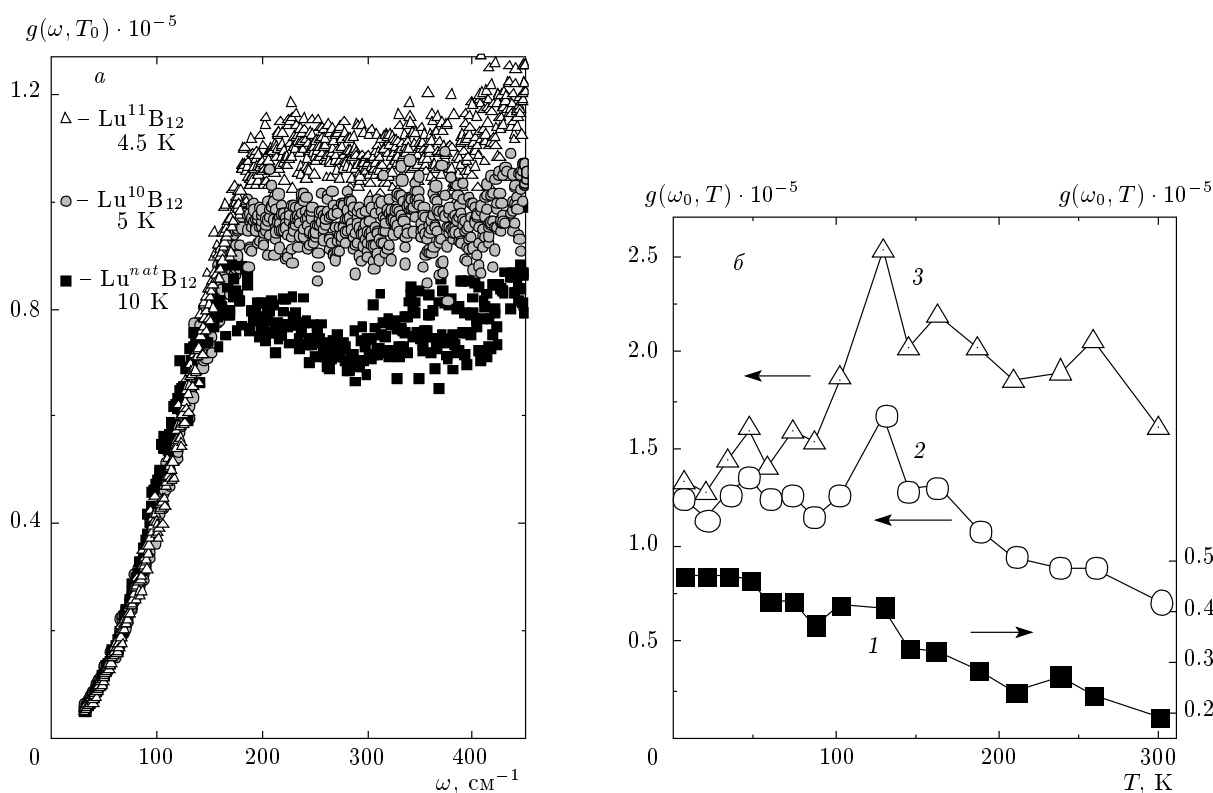


Рис. 13. а) Низкочастотные зависимости колебательной плотности состояний $g(\omega, T_0)$ додекаборидов $\text{Lu}^{11}\text{B}_{12}$, $\text{Lu}^{10}\text{B}_{12}$ и $\text{Lu}^{\text{nat}}\text{B}_{12}$. б) Изменение с температурой колебательной плотности состояний $g(\omega_0, T)$ для $\text{Lu}^{11}\text{B}_{12}$ при $\omega_0 = 25 \text{ cm}^{-1}$ (1), 175 cm^{-1} (2), 350 cm^{-1} (3)

возникновению двух ветвей, разделенных щелью в длинноволновой области спектра.

Учитывая возникновение беспорядка в расположении РЗ-ионов и формирование в матрице LuB_{12} кластеров R^{3+} , взаимодействующих через вакансии и другие дефекты в борной подрешетке, представляется обоснованным использовать разработанную для неупорядоченных систем, в частности, для стекол, модель мягких атомных потенциалов [32, 33, 42] для описания колебательных спектров редкоземельных додекаборидов. В этой модели рассматривается случай квазилокальных колебаний (гармонических осцилляторов), билинейно связанных со звуковыми волнами, распространяющимися в неупорядоченных конденсированных средах. В условиях упругого взаимодействия между осцилляторами учет ангармонизма колебаний в двухъямных потенциалах приводит к возникновению универсальной мягкой щели в плотности колебательных состояний системы [33].

4.3. Развитие решеточной неустойчивости в LuB_{12}

Возвращаясь к обсуждению полученных в работе экспериментальных результатов и выполненного нами анализа данных для низкотемпературной теплоемкости и КР света для соединений Lu^NB_{12} различного изотопического состава, можно следующим образом подытожить характер перестройки кристаллической структуры додекаборида лютетия. В монокристаллических образцах LuB_{12} собственные дефекты кристаллической структуры (в основном вакансии бора) приводят к смещению из центрального положения в усеченных октаэдрах бора значительной доли (около 50%) ионов Lu^{3+} , слабо связанных с жестким ковалентным каркасом борной подрешетки. Возникающий вследствие этого беспорядок в расположении РЗ-ионов усиливается с понижением температуры от комнатной до азотной, приводя к появлению тетрагональных искажений в кристаллической структуре додекаборида лютетия. В результате в условиях сильного электрон-фононного взаимодей-

ствия и большой амплитуды колебаний РЗ-ионов в образовавшемся двухъямном потенциале реализуется динамический эффект Яна–Теллера, поскольку в температурном интервале 80–300 К потенциальный барьер $\Delta E_2/k_B = 50\text{--}70$ К оказывается значительно меньше энергии теплового движения (см. вставку на рис. 9).

В то же время развитие решеточной неустойчивости приводит с понижением температуры к резкому возрастанию плотности колебательных состояний (см. рис. 12, 13). В окрестности $T \sim T_E = 5T_{max}^C \approx 150$ К длина свободного пробега фононов достигает предела Иоффе–Регеля, сравниваясь с их длиной волны [32]. При этом в окрестности T_D наблюдаются не только максимальные значения колебательной плотности состояний $g(\omega, T)$ (см. рис. 12б, 13б), но также для додекаборидов $R\text{B}_{12}$ ($R = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) и твердых растворов $\text{Lu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{B}_{12}$ регистрируется резкий максимум скорости релаксации в μSR -экспериментах [49, 50]. При азотных температурах смещения в соседних ячейках ионов Lu^{3+} из центров кубооктаэдров в направлении вакансий в подрешетке бора становятся согласованными, приводя к образованию комплексов лютетия (димеров, тримеров и кластеров большего размера), взаимодействующих через вакансии и другие дефекты в подрешетке бора.

В такой ситуации переход от динамического к статическому эффекту Яна–Теллера при температуре $T^* \approx \Delta E_2/k_B$ является переходом в состояние «каркасного стекла», представляющего собой смесь кристаллической (борный ковалентный каркас) и стекольной (кластеры лютетия с разупорядоченным расположением ионов Lu^{3+}) компонент. По-видимому, указанный переход является причиной возникновения особенностей на температурных зависимостях коэффициента Холла [27, 36] и магнитосопротивления [15] LuB_{12} при $T^* = 51\text{--}68$ К. Переход к состоянию стекла приводит к перенормировке спектров низкочастотных колебаний (см. рис. 12, 13) и возникновению бозонного пика в КР-спектрах, а также аномалий низкотемпературной теплоемкости, обусловленных появлением двухуровневых систем в неупорядоченной структуре LuB_{12} .

Температура перехода в состояние каркасного стекла, T^* , а также размеры кластеров РЗ-ионов и связанных с ними колебательных кластеров, формирующихся при переходе в неупорядоченную фазу в окрестности азотных температур, оказываются различными в зависимости от концентрации примесей, собственных дефектов в образцах Lu^NB_{12} и беспорядка замещения $^{10}\text{V}\text{--}^{11}\text{V}$. При этом в случае изото-

пического состава $\text{Lu}^{10}\text{B}_{12}$ существенно большее количество примесей в монокристаллах приводит не только к росту остаточного сопротивления ρ_0 до максимальных в ряду соединений LuB_{12} значений 0.8–0.9 мкОм·см, но также повышает температуру перехода до значений $T^* \approx 65$ К, заметно превосходящих $T^*(\text{Lu}^{11}\text{B}_{12}) \approx 58$ К и $T^*(\text{Lu}^{nat}\text{B}_{12}) \approx 52$ К. В результате наблюдаются линейные зависимости параметров $T^*(\rho_0)$ и $\Delta E_2(\rho_0)$ (см. вставку на рис. 11). В то же время в образцах $\text{Lu}^{nat}\text{B}_{12}$ с наименьшим содержанием примесей и, следовательно, минимальным значением температуры стеклования T^* присутствие беспорядка замещения $^{10}\text{V}\text{--}^{11}\text{V}$ значительно (примерно в 1.5 раза) увеличивает размеры разупорядоченных областей, приводя к резкому уменьшению частоты бозонного пика (см. рис. 12–14) и увеличению эффективного магнитного момента кластеров лютетия (см. таблицу). При этом именно размеры кластеров оказывают определяющее влияние на амплитуду низкотемпературных аномалий теплоемкости (см. рис. 6, 7), связанных с формированием ДУС в матрице RB_{12} . В то же время величина барьера ΔE_i в двухъямном потенциале ДУС, а также температура стеклования T^* оказываются обусловленными концентрацией примесей в исследуемых монокристаллических образцах LuB_{12} (см. вставку на рис. 11).

4.4. Сверхпроводимость и магнетизм в RB_{12} в условиях решеточной неустойчивости

Как отмечалось выше, додекабориды ZrB_{12} и LuB_{12} являются сверхпроводниками с $T_c \approx 6$ К [19–22] и $T_c \approx 0.4$ К [23, 24], причем детальные исследования оптических, тепловых характеристик и сопротивления привели авторов работы [24] к выводу, что основным отличием, определяющим подавление в 15 раз T_c в LuB_{12} по сравнению с ZrB_{12} , является значительное ослабление электрон-фононного взаимодействия с эйнштейновской модой с энергией 14–15 мэВ, ответственной за сверхпроводимость в додекабориде циркония. Однако вплоть до настоящего времени остается невыясненным механизм, приводящий к такому подавлению электрон-фононного взаимодействия в LuB_{12} . Наш взгляд, достижение предела Иоффе–Регеля в LuB_{12} вблизи $T_E \approx 150$ К, формирование каркасного стекла при температурах ниже $T^* \approx 60$ К, впервые обнаруженное в настоящей работе, и связанная с этим перенормировка колебательных спектров (см. рис. 12, 13) может являться причиной подавления

электрон-фононного взаимодействия в этом соединении.

Наряду со сверхпроводником LuB₁₂ в семействе додекаборидов РЗ-металлов имеются также антиферромагнетики DyB₁₂–TmB₁₂ [14, 15] и узкозонный полупроводник YbB₁₂ с сильными электронными корреляциями [16–18]. Эти соединения характеризуются сходной с LuB₁₂ электронной и кристаллической структурой, причем в ряду соединений RB₁₂, которые различаются лишь степенью заполнения 4*f*-оболочки РЗ-иона, наблюдаются похожие температурные зависимости теплоемкости [7, 8, 51, 52], отвечающие присутствию квазилокальной моды в интервале энергий 14–15 мэВ. Практически идентичными оказываются колебательные спектры сверхпроводника LuB₁₂ и так называемого кондо-изолятора YbB₁₂, полученные в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [3–6]. Из исследований додекаборидов RB₁₂ (R = Er, Yb, Lu) и твердых растворов Lu_{1–x}Yb_xB₁₂, выполненных методом μ SR-спектроскопии, также следует одинаковое поведение спектральных характеристик и скорости релаксации мюонов в широком интервале температур, что, по мнению авторов работ [49, 50], свидетельствует об идентичных колебательных модах соединений RB₁₂. В такой ситуации при сохранении слабосвязанного состояния РЗ-иона, расположенного в полостях жесткого ковалентного каркаса атомов бора, для магнитных соединений RB₁₂ с незаполненной 4*f*-оболочкой, как и в случае LuB₁₂, следует ожидать развития решеточной неустойчивости, формирования димеров и кластеров большего размера из локализованных магнитных моментов ионов R³⁺ и связанного с этим перехода в состояние каркасного стекла при $T^* \approx 60$ –70 К.

Отметим в связи с этим, что по данным работ [11, 17] при температурах ниже 70 К методом ЭПР надежно регистрируется щель в энергетическом спектре YbB₁₂, причем в [11] было обнаружено также формирование при низких температурах связанных пар Yb³⁺–Yb³⁺ в исследуемом соединении. Аналогичный вывод о возникновении спиновой щели в YbB₁₂ при $T < 70$ К был сделан на основании измерений магнитной восприимчивости [16], магнитного рассеяния нейтронов [3, 53] и ЯМР [52]. В оптических измерениях было установлено появление зарядовой щели в плотности электронных состояний YbB₁₂ при температурах ниже 60 К [18, 54, 55], причем авторами работ [18, 55] было показано, что вблизи $T^* \approx 70$ К резко меняется характер поведения времени релаксации носителей заряда в этом соединении.

Следует отметить также результаты исследований YbB₁₂ методом фотоэмиссионной спектроскопии (XPS) высокого разрешения [56]: впервые был зарегистрирован пик при 15 мэВ вблизи энергии Ферми E_F , возникающий при температурах $T < T^* \approx 60$ К. Анализ спектральных XPS-интенсивностей при E_F и $E = 15$ мэВ позволил авторам работы [56] обнаружить две характерные температуры $T_1 = T_E \approx 150$ К и $T_2 = T^* \approx 60$ К, значения которых совпадают с наблюдавшимися для LuB₁₂.

Учитывая подобие кристаллической и электронной структур додекаборидов LuB₁₂ и YbB₁₂, наиболее вероятным сценарием диэлектризации свойств соединения YbB₁₂ с сильными электронными корреляциями, на наш взгляд, является развитие решеточной неустойчивости, приводящее к формированию пар Yb–Yb, а также Yb-кластеров большего размера в окрестности перехода в состояние каркасного стекла при $T^* \approx 60$ К. В YbB₁₂ в условиях быстрых спиновых 4*f*–5*d*-флуктуаций тенденция к образованию димеров из локальных магнитных моментов ионов Yb³⁺ усиливается за счет магнитного взаимодействия Yb–Yb через спин-поляризованные состояния зоны проводимости. При этом для YbB₁₂, как и для LuB₁₂, следует ожидать резкого увеличения плотности колебательных состояний с понижением температуры от комнатной и достижения предела Иоффе–Регеля вблизи $T_1 = T_E \approx 150$ К. Подчеркнем, что предложенный нами механизм перехода металл–диэлектрик в додекабориде иттербия, в отличие от общепринятых моделей кондо-изолятора [57, 58] и спин-экситонного диэлектрика [59–62], впервые учитывает присутствие в окрестности щели мощной квазилокальной моды вблизи 15 мэВ в колебательных спектрах YbB₁₂.

В заключение настоящего раздела остановимся кратко на особенностях поведения антиферромагнетиков семейства RB₁₂ (R = Tm, Dy, Ho, Er, Tm) и Tm_{1–x}Yb_xB₁₂. Кроме обсуждавшейся выше квазилокальной моды (вблизи 15 мэВ) в колебательных спектрах магнетиков RB₁₂, в магнитной теплоемкости $C_m(T)$ этих соединений с незаполненной 4*f*-оболочкой выше температуры Нееля T_N наблюдаются протяженные участки роста с понижением температуры [8, 63–66], которые, по-видимому, соответствуют «правому склону» широкого максимума $C_m(T)$.

Указанная особенность находит естественное объяснение в терминах уширенной шоттки-аномалии, возникающей вследствие расщепления основного состояния 4*f*-оболочки РЗ-ионов (например, триплета $\Gamma_5^{(1)}$ в случае Tm³⁺ [65]) кристаллическим

полем с понижением кубической симметрии при смещении ионов R^{3+} в RB_{12} из центрального положения в полостях кубооктаэдров бора. При этом естественным образом объясняются также роль эффектов фрустрации [64], сложные магнитные структуры и фазовые диаграммы магнетиков RB_{12} [15, 63–69], возникновение модуляции амплитуды диффузного рассеяния нейтронов [64, 68] и существование ближнего магнитного порядка в интервале температур вплоть до $3T_N$ [64, 69], поскольку присутствие магнитных ионов в ячейках структуры RB_{12} в нескольких неэквивалентных положениях приводит к изменению обменного взаимодействия через электроны проводимости (РККИ-механизм). В условиях сильного магнитного взаимодействия локальных магнитных моментов РЗ-ионов в антиферромагнетиках RB_{12} на температурных зависимостях коэффициента Холла в интервале между T_N и $T_E \approx 150$ К наблюдаются максимумы $R_H(T)$ (для HoB_{12} см., например, работу [70]), которые подавляются внешним магнитным полем. Подобное поведение коэффициента Холла в магнитных соединениях RB_{12} может быть связано с развитием решеточной неустойчивости в условиях сильных электрон-фононного взаимодействия и спин-поляронного эффекта, обусловленного спиновыми $4f-5d$ -флуктуациями. В то же время для подтверждения предложенной интерпретации природы аномалий тепловых и магнитных характеристик додекаборидов РЗ-металлов, очевидно, требуется проведение исследования низкотемпературных КР-спектров и термодинамических характеристик всего семейства соединений RB_{12} .

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные в работе прецизионные измерения теплоемкости в интервале температур 2–300 К в магнитных полях до 9 Тл в сочетании с детальными исследованиями низкотемпературных КР-спектров, проведенными на монокристаллических образцах додекаборида лютеция различного изотопического состава по бору, позволили обнаружить в LuB_{12} формирование разупорядоченной фазы («каркасное стекло») при азотных температурах. Впервые установлено, что при понижении температуры до азотной в КР-спектрах LuB_{12} возникает бозонный пик. Оценки характерного размера разупорядоченных областей в матрице LuB_{12} приводят к значениям 12–22 Å, причем длина корреляции оказывается зависящей от изотопического состава и принимает

максимальные значения в присутствии беспорядка замещения $^{10}B-^{11}B$ в образцах с естественной смесью изотопов бора. В рамках модели мягких атомных потенциалов [32, 33, 42] выполнен анализ перенормировки плотности колебательных состояний, связанной с развитием решеточной неустойчивости и переходом от динамического к статическому эффекту Яна–Теллера в широкой окрестности температуры стеклования T^* . Показано, что низкотемпературные аномалии теплоемкости в додекабориде лютеция следует связать с возникновением двухуровневых систем, обусловленных беспорядком в расположении ионов Lu^{3+} в кубооктаэдрах B_{24} в LuB_{12} . В модели мягких атомных потенциалов предложено объяснение природы квазилокальной моды, приводящей к появлению максимума на зависимости $C/T^3 = f(T)$ вблизи $T_{max}^C \approx T_E/5 \approx 30$ К, где T_E — температура, в окрестности которой длина свободного пробега фононов достигает предела Иоффе–Регеля. В терминах возникновения ДУС вследствие смещений РЗ-ионов интерпретированы шоттки-аномалии низкотемпературной теплоемкости в додекабориде лютеция. На основании анализа литературных данных, по аналогии с LuB_{12} нами предложены

подход к объяснению природы аномалий вблизи $T_1 = T_E \approx 150$ К в μSR - и XPS-спектрах и возникновения щели вблизи $T^* \approx 60$ К в плотности электронных состояний соединения YbB_{12} с сильными электронными корреляциями,

механизм формирования сложных магнитных структур и фазовых диаграмм магнетиков семейства RB_{12} ,

возможное объяснение резкого уменьшения температуры сверхпроводящего перехода T_c в LuB_{12} относительно ZrB_{12} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОФН РАН «Сильнокоррелированные электроны в металлах, полупроводниках и магнитных материалах» и РФФИ (грант № 10-02-00998-а), Словацкого агентства VEGA (проект 2/0148/10) и Центра мастерства Словацкой академии наук (Center of Excellence of SAS). Авторы признательны Г. Е. Гречневу, А. В. Кузнецову и Д. А. Паршину за многочисленные полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Compounds with Boron*, Vol. C11a, System 39, ed. by H. Bergman, Springer, Berlin (1990).

2. V. I. Matkovich and J. Economy, in *Boron and Refractory Borides*, ed. by V. I. Matkovich, Springer-Verlag, New York (1977), p. 78.
3. A. Bouvet, T. Kasuya, M. Bovet et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 5667 (1998).
4. А. В. Рыбина, К. С. Немковский, В. Б. Филипов, А. В. Духненко, *ФТТ* **52**, 842 (2010).
5. A. V. Rybina, P. A. Alekseev, J. M. Mignot et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **92**, 012074 (2007).
6. A. V. Rybina, K. S. Nemkovski, P. A. Alekseev et al., *Phys. Rev. B* **82**, 024302 (2010).
7. A. Czopnik, N. Shitsevalova, V. Pluzhnikov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 5971 (2005).
8. A. Czopnik, N. Shitsevalova, A. Krivchikov et al., *J. Sol. St. Chem.* **177**, 507 (2004).
9. H. Werheit, Yu. Paderno, V. Filippov et al., *J. Sol. St. Chem.* **179**, 2761 (2006).
10. A. Pietraszko, частное сообщение (2005).
11. T. S. Altshuler, Yu. V. Goryunov, M. S. Bresler et al., *Phys. Rev. B* **68**, 014425 (2003).
12. R. Schmechel and H. Werheit, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 6803 (1999).
13. R. Schmechel and H. Werheit, *J. Sol. St. Chem.* **154**, 61 (2000).
14. S. Gabani, I. Bat'ko, K. Flachbart et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **207**, 131 (1999).
15. Н. Е. Случанко, А. В. Богач, В. В. Глушков и др., *ЖЭТФ* **135**, 766 (2009).
16. F. Iga, N. Shimizu, and T. Takabatake, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 337 (1998).
17. Т. С. Альтшулер, А. Е. Альтшулер, М. С. Бреслер, *ЖЭТФ* **120**, 127 (2001).
18. B. P. Gorshunov, P. Haas, O. Ushakov et al., *Phys. Rev. B* **73**, 045207 (2006).
19. R. Lortz, Y. Wang, S. Abe et al., *Phys. Rev. B* **72**, 024547 (2005).
20. V. A. Gasparov, N. S. Sidorov, and I. I. Zver'kova, *Phys. Rev. B* **73**, 094510 (2006).
21. J. Teyssier, A. B. Kuzmenko, D. van der Marel et al., *Phys. Rev. B* **75**, 134503 (2007).
22. V. Glushkov, M. Ignatov, S. Demishev et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, R72 (2006).
23. K. Flachbart, S. Gabani, K. Gloos et al., *J. Low Temp. Phys.* **140**, 339 (2005).
24. J. Teyssier, R. Lortz, A. Petrovic et al., *Phys. Rev. B* **78**, 134504 (2008).
25. А. А. Максимов, И. И. Тартаковский, В. Б. Тимофеев, *Письма в ЖЭТФ* **50**, 44 (1989).
26. Yu. Paderno, V. Filippov, and N. Shitsevalova, *Boron-Rich Solids*, AIP Conf. Proc. **230**, 460 (1991).
27. Н. Е. Случанко, А. Н. Азаревич, А. В. Богач и др., *ЖЭТФ* **138**, 315 (2010).
28. H. Harima, A. Yanase, and T. Kasuya, *J. Magn. Magn. Mater.* **47-48**, 567 (1985).
29. A. Junod, T. Jarlborg, and J. Müller, *Phys. Rev. B* **27**, 1568 (1983).
30. K. Flachbart, P. Samuely, P. Szabo et al., *Czech. J. Phys.* **52** (Suppl. A), 221 (2002).
31. М. И. Клиньгер, *УФН* **152**, 623 (1987).
32. Д. А. Паршин, *ФТТ* **36**, 1809 (1994).
33. D. A. Parshin, H. R. Schober, and V. L. Gurevich, *Phys. Rev. B* **76**, 064206 (2007).
34. Z. Fojud, P. Herzig, O. J. Zogal et al., *Phys. Rev. B* **75**, 184102 (2007).
35. А. В. Кузнецов, частное сообщение (2010).
36. N. Sluchanko, L. Bogomolov, V. Glushkov et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, R63 (2006).
37. Y. Fujita, N. Ogita, N. Shimizu et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 4051 (1999).
38. R. C. Zeller and R. O. Pohl, *Phys. Rev. B* **4**, 2029 (1971).
39. H. von Lohneysen, H. Rusing, and W. Sander, *Z. Phys. B* **60**, 323 (1985).
40. U. Buchenau, M. Prager, N. Nucker et al., *Phys. Rev. B* **34**, 5665 (1986).
41. A. P. Sokolov, A. Kisiuk, M. Soltwisch, and D. Quitmann, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1540 (1992).
42. V. L. Gurevich, D. A. Parshin, and H. R. Schober, *Phys. Rev. B* **67**, 094203 (2003).
43. V. K. Malinovsky and A. P. Sokolov, *Sol. St. Comm.* **57**, 757 (1986).
44. E. Daval, A. Boukenter, and B. Champagnon, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2052 (1986).

45. V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, A. P. Sokolov, and V. Dodonov, *Sol. St. Comm.* **65**, 681 (1988).
46. G. E. Grechnev, A. E. Baranovskiy, V. D. Fil et al., *Low Temp. Phys.* **34**, 921 (2008).
47. K. S. Nemkovski, P. A. Alekseev, J.-M. Mignot et al., *J. Sol. St. Chem.* **179**, 2895 (2006).
48. A. M. Kosevich, *The Crystal Lattice: Phonons, Solitons, Dislocations*, Wiley-VCH, Berlin (1999).
49. G. M. Kavious, D. R. Noakes, N. Marcano et al., *Physica B* **326**, 398 (2003).
50. G. M. Kavious, D. R. Noakes, N. Marcano et al., *Physica B* **312–313**, 210 (2002).
51. F. Iga, M. Kasaya, and T. Kasuya, *J. Magn. Magn. Mater.* **76–77**, 156 (1988).
52. M. Kasaya, F. Iga, M. Takigawa, and T. Kasuya, *J. Magn. Magn. Mater.* **47–48**, 429 (1985).
53. K. S. Nemkovski, J.-M. Mignot, P. A. Alekseev et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 137204 (2007).
54. H. Okamura, S. Kimura, H. Shinozaki et al., *Phys. Rev. B* **58**, R7496 (1998).
55. Б. П. Горшунов, А. С. Прохоров, И. Е. Спектор и др., *ЖЭТФ* **130**, 1039 (2006).
56. Y. Takeda, M. Arita, M. Higashiguchi et al., *Phys. Rev. B* **73**, 033202 (2006).
57. G. Aeppli and Z. Fisk, *Comm. Condens. Matter Phys.* **16**, 155 (1992).
58. P. S. Riseborough, *Adv. Phys.* **49**, 257 (2000).
59. P. S. Riseborough, *Phys. Rev. B* **68**, 235213 (2003).
60. A. Akbari, P. Thalmeier, and P. Fulde, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 106402 (2009).
61. A. F. Barabanov and L. A. Maksimov, *Phys. Lett. A* **373**, 1787 (2009).
62. А. Ф. Барабанов, Л. А. Максимов, *ЖЭТФ* **138**, 282 (2010).
63. A. Kohout, I. Bat'ko, A. Czopnik et al., *Phys. Rev. B* **70**, 224416 (2004).
64. K. Siemensmeyer, K. Habicht, Th. Lonkai et al., *J. Low Temp. Phys.* **146**, 581 (2007).
65. Н. Е. Случанко, А. В. Богач, В. В. Глушков и др., *Письма в ЖЭТФ* **91**, 81 (2010).
66. N. E. Sluchanko, A. N. Azarevich, A. V. Bogach et al., *Acta Phys. Polonica A* **118**, 929 (2010).
67. A. Bogach, L. Bogomolov, V. Glushkov et al., *Acta Phys. Polonica A* **113**, 271 (2008).
68. K. Flachbart, E. Bauer, S. Gabani et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 1727 (2007).
69. K. Siemensmeyer, K. Flachbart, S. Gabani et al., *J. Sol. St. Chem.* **179**, 2748 (2006).
70. Н. Е. Случанко, Д. Н. Случанко, В. В. Глушков и др., *Письма в ЖЭТФ* **86**, 691 (2007).