Письма в ЖЭТФ, том 100, вып. 7, с. 525 – 531

Особенности формирования магнитных моментов редкоземельных ионов Tm^{3+} и Yb^{3+} в каркасном стекле LuB_{12}

Н. Е. Случанко[a 1)], А. Н. Азаревич[a,b], М. А. Анисимов[a], А. В. Богач[a], В. В. Воронов[a], С. Ю. Гаврилкин[c], В. В. Глушков[a,b], С. В. Демишев[a,b], А. В. Кузнецов[d], К. В. Мицен[c], В. Б. Филиппов[e], Н. Ю. Шицевалова[e], С. Габани[f 2)], К. Флахбарт[f 2)]

[a] Институт общей физики им. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

[b] Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный, Россия

[c] Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

[d] Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия

[e] Институт проблем материаловедения им. Францевича НАНУ, 03680 Киев, Украина

[f] Институт экспериментальной физики САН, SK-04001 Кошице, Словакия

Поступила в редакцию 28 июля 2014 г.

После переработки 2 сентября 2014 г.

Особенности формирования магнитных моментов ионов Tm^{3+} и Yb^{3+} в металлической матрице каркасного стекла LuB_{12} исследованы при измерениях намагниченности и теплоемкости в интервале температур 1.9–300 K в магнитном поле до 90 кЭ. Показано, что при температурах 150–300 K наблюдается парамагнитный отклик от локализованных моментов изолированных ионов Tm^{3+} ($7.6\,\mu_B$) и Yb^{3+} ($4.5\,\mu_B$). Переход в фазу каркасного стекла при низких температурах ($T \ll T^* \sim 60$ K) сопровождается разупорядочением в системе редкоземельных ионов и формированием многочастичных состояний вблизи ионов Tm^{3+} и Yb^{3+}. При низких температурах в слабых магнитных полях в окрестности T_m обнаружено возникновение дополнительной спиновой поляризации, которая подавляется с ростом поля. В сильных полях найденные значения эффективных моментов и g-факторов Tm и Yb позволяют предположить связывание малой части магнитных ионов в антиферромагнитные димеры и, кроме того, свидетельствуют в пользу Γ_6 основного состояния мультиплета $^2F_{7/2}$ иона иттербия. Предложен альтернативный кондовскому сценарий для объяснения природы многочастичных состояний и возникновения спиновой поляризации в редкоземельных додекаборидах.

DOI: 10.7868/S0370274X14190102

1. Исследования особенностей формирования локализованных магнитных моментов (ЛММ) $d(f)$-ионов в металлической матрице имеют более чем полувековую историю [1, 2]. В последние десятилетия поиск новых термоэлектриков с рекордными параметрами активно стимулирует изучение решеточных клатратов [3], каркасных стекол RB_{12} [4] и других соединений, характеризующихся высокой подвижностью "ионов включения" в полостях кристаллической структуры этих проводников. При этом очевидно, что, например, в проводниках RB_{12} слабосвязанное состояние редкоземельных (РЗ) ионов, располагающихся в жестком ковалентном каркасе борной матрицы, в присутствии 1–3 % вакансий бора должно, во-первых, приводить к образованию димеров и других наноразмерных кластеров, а во-вторых, с понижением локальной симметрии в фазе каркасного стекла при низких температурах ($T \ll T^* \sim \sim 60$ K, где T^* – температура стеклования) модифицировать локализованные моменты, формирующиеся на одиночных РЗ магнитных центрах. Об этом, в частности, свидетельствует сделанный по результатам ЭПР-исследований [5] вывод об образовании димеров Yb–Yb в YbB_{12}. Кроме того, выполненные недавно исследования особенностей зарядового транспорта в каркасных стеклах $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ позволили авторам предложить объяснение природы перехода металл–изолятор в этой системе, основанное на формировании димеров Yb–Yb (зарядовая щель) в сочетании с возникновением областей спиновой поляризации электронных состояний

1) e-mail: nes@lt.gpi.ru

2) S. Gabani, K. Flachbart

Характеристики магнитных состояний в LuB_{12} с магнитными примесями Tm и Yb

$R_xLu_{1-x}B_{12}$	$\chi_d+\chi^{\mathrm{I}}$ (150-300 K)			$\chi_d+\chi^{\mathrm{II}}$ (1.9–6 K)			M_S		$C_m(H_0,T)$		
	χ_d, emu/mole	p^{I}	x_m^{I}	p^{II}	$\mu_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{II}}$, μ_{B}	μ_{5d}^{II}, μ_{B}	p_S^{II}	x_S^{II}	x_m^C	g_1	g_2
$Tm_{0.015}Lu_{0.985}B_{12}$	$-11.8\cdot10^{-5}$	0.91	0.0143	0.66	5.4	0.7	0.0534	0.0113	$0.011\pm$ ±0.001	$1.7\pm$ ±0.3	$4.5\pm$ ±0.4
$Yb_{0.012}Lu_{0.988}B_{12}$	$-7\cdot10^{-5}$	0.5	0.0122	0.41	3.7	1.0 (Γ_6)	0.017	0.0062 (Γ_6)	$0.0053\pm$ ±0.0002	$1.5\pm$ ±0.3	$2.7\pm$ ±0.5

(спин-поляронный многочастичный резонанс в щели) в матрице RB_{12} [6]. Поскольку вплоть до настоящего времени особенности формирования ЛММ редкоземельных ионов и многочастичных комплексов в проводниках RB_{12} детально не изучались, представляет интерес исследование термодинамических характеристик модельных соединений $Tm_xLu_{1-x}B_{12}$ и $Yb_xLu_{1-x}B_{12}$ в режиме изолированной магнитной примеси ($x\sim1\,\%$). Очевидно, что для этих соединений с ГЦК-структурой в присутствии быстрых локальных $4f-5d$ спиновых флуктуаций на ионах Tm (Yb) [6–8] следует ожидать, что даже для составов с малыми x ($\sim1\,\%$) значительная часть ($x_d/x=1-(1-x)^{18}\sim0.19-0.24$) магнитных ионов Tm (Yb), случайно распределенных по узлам R в решетке твердых растворов $R_xLu_{1-x}B_{12}$, оказывается связанной в магнитные димеры, причем размер пары для ближайших и следующих за ближайшими соседей составляет 5.3 и 7.4 Å соответственно [6, 9]. Таким образом, представляет интерес исследование эффектов перенормировки плотности электронных состояний при образовании магнитного момента ионов Tm и Yb и особенностей формирования димеров из магнитных ионов в матрице додекаборида LuB_{12}. Кроме того, в RB_{12} сопутствующей проблемой является выяснение основного состояния иона Yb^{3+} [5, 8, 10], непосредственно определяющего величину ЛММ. Действительно, из результатов экспериментов по рассеянию нейтронов в $Yb(Er)B_{12}$ [10] и $Tm_{1-x}Yb_xB_{12}$ [8] авторами был сделан вывод о Γ_8 квартетном основном состоянии ионов Yb^{3+}, тогда как в ЭПР-измерениях на YbB_{12} в [5] как для одиночных ионов, так и для димеров Yb были получены значения g-фактора $g\approx2.55$, отвечающие Γ_6 дублетному основному состоянию.

2. В настоящей работе впервые выполнено детальное исследование намагниченности $M(H,T)$ и теплоемкости при постоянном давлении $C(T,H_0)$ образцов додекаборида LuB_{12} с малой примесью Tm и Yb. Монокристаллы $Tm_{0.015}Lu_{0.985}B_{12}$ и $Yb_{0.012}Lu_{0.988}B_{12}$ высокого качества были выращены методом зонного плавления в атмосфере инертного газа в ИПМ НАНУ (Киев). Значения концентраций Tm и Yb в монокристаллах находились методом микрозондового анализа на установке JXA 8200 (JEOL, Япония). Измерения теплоемкости и намагниченности выполнялись в широком диапазоне температур, 1.9–300 K, в магнитном поле до 9 Тл на установках PPMS-9 и MPMS-5 (Quantum Design, США) в Центре коллективного пользования ФИАН (Москва) и Центре мастерства Словацкой академии наук (Кошице) соответственно.

3. Измерения температурных зависимостей $M(T,H_0)$ образцов проводились в слабом магнитном поле, $H_0=5$ кЭ, в области линейности кривых $M(H)$. Для выделения постоянного диамагнитного вклада матрицы LuB_{12} применялась стандартная процедура [11]. Полученные зависимости парамагнитной восприимчивости в координатах $(\chi-\chi_d)^{-1}=f(T)$ для интервалов 1.9–300 и 1.9–15 K для Tm и Yb представлены на рис. 1a и b соответственно. Найденные значения χ_d приведены в таблице. Как видно из рис. 1, с понижением температуры в интервале 1.9–300 K наблюдается смена режима, сопровождающаяся переходом между двумя кюри-вейссовскими асимптотиками вида

$$\chi_i(T)=p_i^2\mu_{\mathrm{B}}^2/3Vk_{\mathrm{B}}(T-\Theta_i), \tag{1}$$

где $p_i^2=x_m^i(\mu_{\mathrm{eff}}/\mu_{\mathrm{B}})^2$, x_m^i – концентрация магнитных центров, Θ_i – парамагнитная температура Кюри, k_{B} – постоянная Больцмана, $i=\mathrm{I},\mathrm{II}$. Отметим, что в случае $Yb_{0.012}Lu_{0.988}B_{12}$ (рис. 1b) переходная область располагается значительно выше по температуре, чем в случае $Tm_{0.015}Lu_{0.985}B_{12}$ (рис. 1a). Это может свидетельствовать о высоко лежащих возбужденных состояниях $^2F_{7/2}$ мультиплета иона Yb^{3+} в отличие от предложенной в [8, 10] схемы расщепления (см. вставку к рис. 1b). На полевых зависимостях низкотемпературной намагниченности $M(H,T_0)$ образцов (рис. 2a и b) в сильных полях наблюдается тенденция к насыщению, которая становится наиболее отчетливой с понижением температуры (см. кривые для $T_0=2$ K на рис. 2).

Измеренные в работе в магнитном поле до 90 кЭ температурные зависимости теплоемкости образцов показаны на рис. 3a. Видно, что пред-

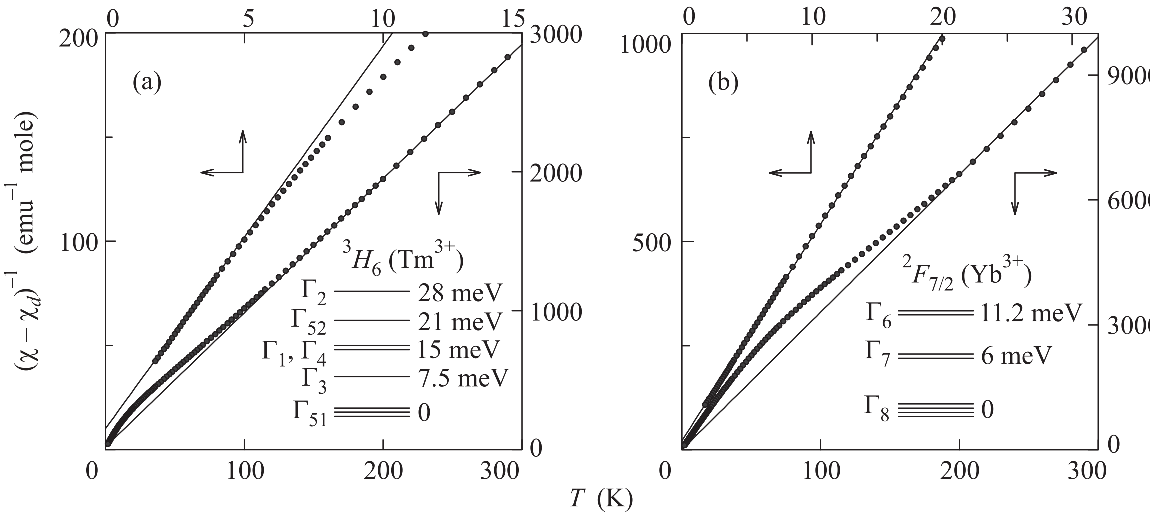

Рис. 1. Температурные зависимости обратной восприимчивости $(\chi-\chi_d)^{-1} = f(T)$ для $Tm_{0.015}Lu_{0.985}B_{12}$ (a) и $Yb_{0.012}Lu_{0.988}B_{12}$ (b). На вставках показаны схемы расщепления в КЭП состояний $^3H_6$ (Tm^{3+}) и $^2F_{7/2}$ (Yb^{3+}) по данным [12] и [10] соответственно

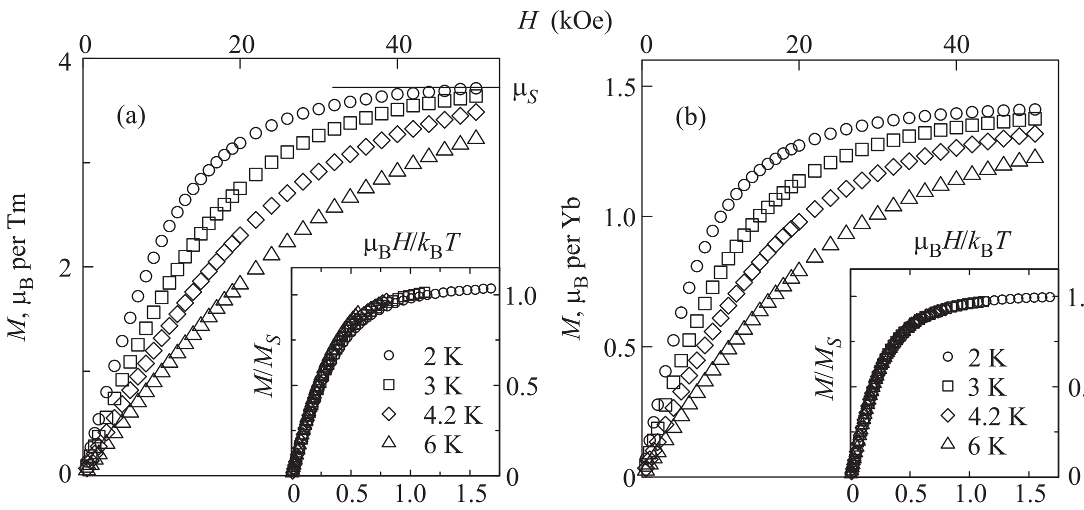

Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности при низких температурах для $Tm_{0.015}Lu_{0.985}B_{12}$ (a) и $Yb_{0.012}Lu_{0.988}B_{12}$ (b). На вставках показано масштабирование намагниченности в координатах $M/M_S = f(\mu_B H/k_B T)$

ставляющий интерес для настоящего исследования магнитный вклад $C_m(T, H_0)$, обусловленный присутствием в матрице LuB_{12} малого количества магнитных ионов, наблюдается в интервале температур 1.9–20 K и значительно меняется с ростом магнитного поля. Для выделения магнитного вклада в теплоемкость нами использовалась описанная в [4] процедура, основанная на учете двух колебательных и вакансионного вкладов в теплоемкость LuB_{12}. Полученные для $Tm_{0.015}Lu_{0.985}B_{12}$ и $Yb_{0.012}Lu_{0.988}B_{12}$ в полях H_0 = 30, 60 и 90 кЭ кривые $C_m(T, H_0)$ представлены на рис. 3b и c соответственно. Видно, что на кривых $C_m(T, H_0)$ в магнитном поле наблюдаются шоттки-аномалии, которые с ростом H_0 смещаются вверх по шкале температур.

4.1. *Магнитные моменты при высоких температурах* ($T > T^*$). Анализ кривых магнитной восприимчивости в поле $H_0 = 5$ кЭ (рис. 1) в интервале 150–300 K ($i = I$) в рамках соотношения (1) позволяет получить оценки концентрации магнитных центров x_m^{I} при известной величине эффективного магнитного момента редкоземельных ионов Tm и Yb. С учетом большой амплитуды смещений РЗ-ионов естественно предположить, что интервалу I отвечают значения локализованных магнитных моментов (ЛММ) свободных ионов Tm^{3+} и Yb^{3+}, составляющие 7.6 и 4.5 μ_B соответственно. В результате полу-

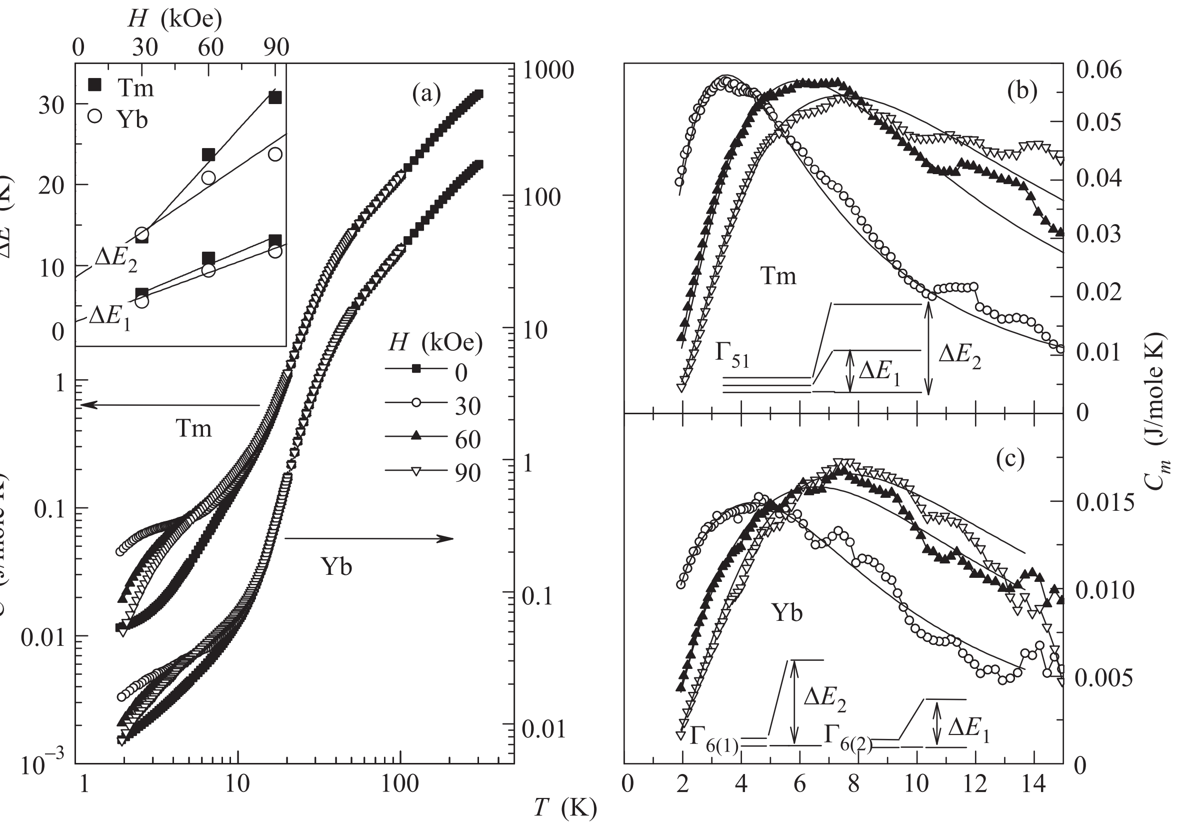

Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости соединений $R_xLu_{1-x}B_{12}$ (R–Tm, Yb) (a) и магнитных вкладов $C_m(T,\ H_0)$ в поле 30, 60 и 90 кЭ для $Tm_{0.015}Lu_{0.985}B_{12}$ (b) и $Yb_{0.012}Lu_{0.988}B_{12}$ (c). Линии на панелях (b) и (c) отвечают аппроксимации кривых шоттки-соотношением. На вставке к рис. a показаны зависимости энергии расщепления основного состояния ионов Tm (Yb) от магнитного поля. На вставках к рис. (b) и (c) приведены схемы расщепления в магнитном поле состояний Γ_{51} и $\Gamma_{6(1)}$, $\Gamma_{6(2)}$ соответственно

ченные нами из константы Кюри значения концентраций $x_m^{\mathrm{I}}(\mathrm{Tm}^{3+}) = 0.0143$ и $x_m^{\mathrm{I}}(\mathrm{Yb}^{3+}) = 0.0122$ находятся в хорошем согласии с данными микроанализа (см. таблицу).

4.2. *Магнитные моменты при низких температурах в малых полях.* При низких температурах (1.9–6 К; интервал II) естественно ожидать парамагнитного отклика, определяемого ЛММ основного состояния мультиплетов тулия (Γ_{51} [12]) и иттербия (Γ_8 [8, 10] либо Γ_6 [5]) (см. вставки к рис. 1, на которых приведены схемы расщепления $^3H_6$- и $^2F_{7/2}$-состояний тулия и иттербия кристаллическим электрическим полем (КЭП) [10, 12]). Из константы Кюри в интервале II нами получены величины $\mu_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{II}}(\mathrm{Tm}) = 5.4\,\mu_{\mathrm{B}}$ и $\mu_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{II}}(\mathrm{Yb}) = 3.7\,\mu_{\mathrm{B}}$, значительно превышающие расчетные для моментов основного состояния ионов тулия ($\mu_{\mathrm{eff}}(\Gamma_{51}) = 4.71\,\mu_{\mathrm{B}}$) и иттербия ($\mu_{\mathrm{eff}}(\Gamma_8) = 2.17\,\mu_{\mathrm{B}}$) [8, 13]. В случае Tm увеличенное значение $\mu_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{II}}(\mathrm{Tm})$ в интервале $1.9\,\mathrm{K} \leq T \leq 6\,\mathrm{K} \ll$ $\ll \Delta_{\mathrm{CF}} \approx 80\,\mathrm{K}$, очевидно, не может быть объяснено ванфлековским магнитным вкладом. По-видимому, в условиях сильных локальных $4f-5d$ спиновых флуктуаций на центрах Tm следует предположить возникновение дополнительной спиновой поляризации состояний зоны проводимости и связанной с этим перенормировки ЛММ в окрестности РЗ-ионов тулия. В результате наведенный момент ($5d$-спиновая поляризация) в окрестности Tm может быть оценен как $\mu_{5d}(\mathrm{Tm}) \sim 0.7\,\mu_{\mathrm{B}}$.

Для Yb найденное нами слишком большое по сравнению с $\mu_{\mathrm{eff}}(\Gamma_8)$ значение $\mu_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{II}}(\mathrm{Yb}) = 3.7\,\mu_{\mathrm{B}}$ свидетельствует против предложенной в [10] схемы КЭП. С учетом моментов $\mu_{\mathrm{eff}}(\Gamma_6) = 2.7\,\mu_{\mathrm{B}}$ и $\mu_{\mathrm{eff}}(\Gamma_7) = 3.4\,\mu_{\mathrm{B}}$ [13] это позволяет сделать вывод в пользу: 1) Γ_6, Γ_7 нижних дублетов и Γ_8 возбужденного квартета $^2F_{7/2}$-состояния Yb; 2) присутствия спиновой поляризации $5d$-состояний в слабом поле. Следует подчеркнуть, что в [14] для ионов Yb в кристаллическом поле кубической симметрии было предсказано Γ_6, Γ_7 основное состояние с положительными значениями КЭП-параметров **W** и **X** в отличие от **W** < 0 и, соответственно, Γ_8

основного состояния, предложенного для YbB_{12} в [8, 10].

4.3. *Магнитные моменты в сильных полях.* Переходя к обсуждению полевых зависимостей намагниченности (рис. 2), следует отметить два обстоятельства. Во-первых, начальный наклон кривых $M(H)$ отвечает существенно большей величине момента на РЗ-ионах, что хорошо согласуется с найденными выше увеличенными значениями $\mu_{\rm eff}^{\rm II} = \mu_{\rm eff}(4f) + \mu_{5d}$ в малых полях (см. также таблицу). Во-вторых, величина момента насыщения M_S в расчете на РЗ-ион Tm ($3.4\,\mu_{\rm B}$) и Yb ($1.4\,\mu_{\rm B}$) (см. кривые для $T_0 = 2$ К на рис. 2) оказывается значительно меньше: $\mu_{\rm eff}(\Gamma_{51}) = 4.71\,\mu_{\rm B}$ и $\mu_{\rm eff}(\Gamma_8) = 2.17\,\mu_{\rm B}$ (и, тем более, $\mu_{\rm eff}(\Gamma_6) = 2.7\,\mu_{\rm B}$ и $\mu_{\rm eff}(\Gamma_7) = 3.4\,\mu_{\rm B}$ для Yb), соответственно. Поскольку многочастичные эффекты, ответственные за перенормировку величины $\mu_{\rm eff}$ на центрах Tm (Yb), связаны с локальными $4f{-}5d$ спиновыми флуктуациями и подавляются внешним магнитным полем, естественно ожидать, что с ростом магнитного поля при гелиевых температурах спиновая поляризация $5d$-состояний подавляется, что приводит к уменьшению ЛММ на РЗ-центрах. Однако, как видно из рис. 2 и таблицы, кроме подавления в поле спин-поляронного эффекта, в сильных полях для Tm и Yb наблюдается дальнейшее падение $\mu_{\rm eff}^{\rm II}$ до заметно меньших значений по сравнению с ожидаемым моментом насыщения M_S ионов Tm ($4.7\,\mu_{\rm B}$) и Yb (2.17–$3.4\,\mu_{\rm B}$).

Для количественного описания особенностей формирования в сильных магнитных полях моментов на ионах Tm и Yb в матрице LuB_{12} нами были выполнены оценки магнитной энтропии (рис. 4), анализ магнитного вклада в теплоемкость (рис. 3b и c), а затем проведено сопоставление полученных параметров с величиной намагниченности насыщения M_S (рис. 2a и b). На рис. 4 для примера показаны полученные из теплоемкости в поле 30 кЭ температурные зависимости магнитной энтропии соединений $Tm_{0.015}Lu_{0.985}B_{12}$ и $Yb_{0.012}Lu_{0.988}B_{12}$. Видно, что низкие по сравнению с $x_m^{\rm I}{\rm R}\ln 3$ (Γ_{51}-триплет Tm^{3+}) и $x_m^{\rm I}{\rm R}\ln 2$ (Γ_6-дублет Yb^{3+}) значения магнитной энтропии не находят объяснения в условиях постоянной, не зависящей от температуры концентрации *изолированных* магнитных ионов в матрице LuB_{12}. Напротив, предположение о формировании димеров из части магнитных ионов, являющихся ближайшими соседями, снимает отмеченное противоречие.

Количественный анализ кривых $C_m(T, H_0)$ для $Tm_{0.015}Lu_{0.985}B_{12}$ и $Yb_{0.012}Lu_{0.988}B_{12}$ проводился нами в рамках модели Шоттки для триплетного Γ_{51}

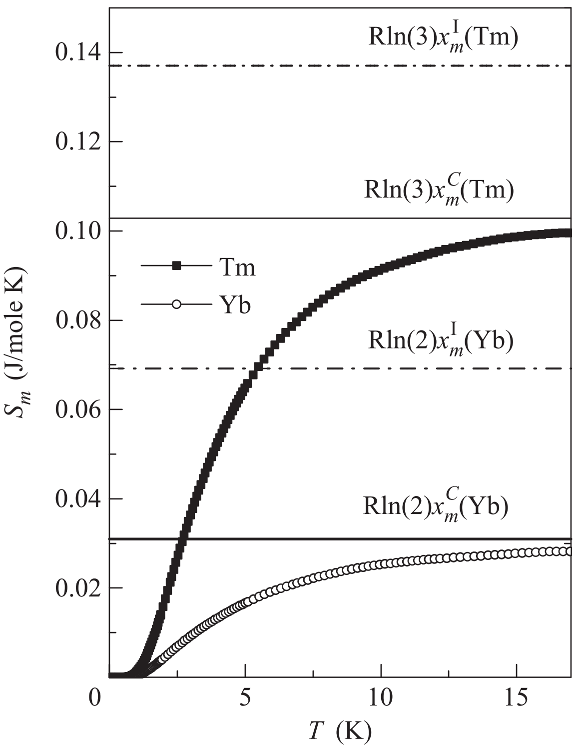

Рис. 4. Температурные зависимости энтропии для магнитного вклада в теплоемкость в поле 30 кЭ

(схема на рис. 3b) и двух типов дублетных ($\Gamma_{6(1)}$ и $\Gamma_{6(2)}$) состояний с равными концентрациями (схема на рис. 3c) при учете снятия вырождения внешним магнитным полем $\mathbf{H}\|\langle 100\rangle$. Подчеркнем, что значительное уширение особенностей на кривых $C_m(T, H_0)$ на рис. 3c приводит к предположению о наличии двух неэквивалентных состояний для ионов Yb. Аппроксимация магнитных вкладов при $H = 30$, 60 и 90 кЭ показана линиями на рис. 3b и c. Найденные зависимости энергии расщепления $\Delta E_{1,2}(H)$ приведены на вставке к рис. 3a. Значения g-факторов и концентрации магнитных центров в сильных магнитных полях для кристаллов LuB_{12} с Tm и Yb представлены в таблице. Подчеркнем, что из анализа магнитной теплоемкости в фазе каркасного стекла ($T \ll T^* \sim 60$ K) в сильном поле нами получены существенно меньшие значения концентрации магнитных центров, $x_m^C({\rm Tm}) = 0.011 \pm 0.001$ и $x_m^C({\rm Yb}) = 0.0053 \pm 0.0002$, по сравнению с концентрацией изолированных магнитных ионов, найденной из микроанализа и при измерениях магнитной восприимчивости при температурах $T \gg T^*$ (см. $x_m^{\rm I}$ в таблице). Отметим также, что для $Tm_{0.015}Lu_{0.985}B_{12}$ найденная из теплоемкости величина x_m^C(Tm) позволяет получить реальные значения момента насыщения на ион Tm (см. μ_S на рис. 2a) и, таким образом, дает возможность определить из намагниченности насыщения для Γ_{51}-моментов ионов Tm концентрацию *изолированных* ионов $x_S^{\mathrm{II}}(\mathrm{Tm}) = x_m^C(\mathrm{Tm})$. При этом концентрация оставшихся ионов тулия, $x_D^{\mathrm{II}}(\mathrm{Tm}) = x_m^{\mathrm{I}}(\mathrm{Tm}) - x_m^C(\mathrm{Tm}) \approx 0.0033$, в пределах экспериментальной погрешности соответствует полученной нами оценке концентрации магнитных РЗ-ионов в димерах (для состава с $x_m(\mathrm{Tm}) \approx 0.015$ концентрация ионов, имеющих ближайших ($d(R\text{–}R) \sim 5.3$ Å, $z = 12$) и следующих за ближайшими ($d(R\text{–}R) \sim 7.4$ Å, $z = 6$) соседей, составляет $x_D(\mathrm{Tm}) \approx 0.0036$). Кроме того, найденная таким образом концентрация *изолированных* ионов Tm, $x_S^{\mathrm{II}}(\mathrm{Tm}) = x_m^C(\mathrm{Tm})$ позволяет получить правильную оценку магнитной энтропии для триплетного Γ_{51}-состояния (см. рис. 4).

Переходя к обсуждению результатов анализа кривых теплоемкости $\mathrm{Yb_{0.012}Lu_{0.988}B_{12}}$, отметим, что найденное нами значение g-фактора $g_2 \approx 2.7$ (см. таблицу) соответствует Γ_6 основному состоянию Yb в отличие от предложенной в [8, 10] схемы расщепления КЭП (см. вставку к рис. 1b). Следует также отметить, что похожие значения, $g \approx 2.58\text{–}2.59$, были найдены ранее в ЭПР-исследованиях соединений CaO:Yb [15], $\mathrm{CeFe_4P_{12}}$:Yb [16], $\mathrm{CsCdBr_3}$:Yb [17] с кубической структурой в сочетании с $g \approx 2.55$, обнаруженным для $\mathrm{YbB_{12}}$ [5], и сопоставлены Γ_6 основному состоянию ионов Yb. Принимая во внимание результаты экспериментов по рассеянию нейтронов в $\mathrm{YbB_{12}}$ [8, 10], по-видимому, следует предположить, что возбужденные Γ_7 и Γ_8-состояния располагаются на 23 и 36 мэВ выше основного и при низких температурах не участвуют в формировании ЛММ ионов Yb. С учетом основного Γ_6-состояния примеси Yb в $\mathrm{LuB_{12}}$ для объяснения низких значений намагниченности насыщения ($M_S \sim 1.4\mu_{\mathrm{B}} \sim 1/2\mu_{\mathrm{eff}}(\Gamma_6)$ (рис. 2b) и концентрации ($x^C(\mathrm{Yb}) = 0.0053 \pm 0.0002$ по сравнению с концентрацией изолированных магнитных ионов $x_m^{\mathrm{I}}(\mathrm{Yb^{3+}}) = 0.0122$) можно предположить формирование устойчивых в магнитном поле сложных многочастичных комплексов, включающих магнитный димер Yb–Yb и спин-поляризованное $5d$-состояние. В результате концентрация таких нанокластеров оказывается значительно ниже исходной концентрации изолированных ионов Yb, тогда как их магнитный момент составляет порядка $\mu_{\mathrm{eff}}(\Gamma_6)$.

5. При обсуждении результатов магнитных и тепловых измерений монокристаллов $\mathrm{LuB_{12}}$ с магнитными примесями замещения Tm и Yb отметим, что особенностью этих соединений является слабосвязанное состояние РЗ-ионов в жестком ковалентном каркасе атомов бора в сочетании с присутствием значительного количества (1–3 %) вакансий бора. При переходе $\mathrm{LuB_{12}}$ при $T^* \sim 60$ K в фазу каркасного стекла в соединениях на его основе при низких температурах реализуется разупорядоченное состояние РЗ-ионов, располагающихся в нецентросимметричных положениях в ячейках $\mathrm{B_{24}}$ решетки $\mathrm{RB_{12}}$ в минимумах двухямного потенциала [4]. При этом выше температуры стеклования T^*, определяемой высотой барьера в двухямном потенциале, ионы $\mathrm{Tm^{3+}}$ и $\mathrm{Yb^{3+}}$ ведут себя как свободные моменты, концентрация x_m^{I} которых соответствует результатам, полученным из микроанализа. При гелиевых температурах ($T \ll T^*$) следует учитывать два фактора. Во-первых, быстрые локальные $4f\text{–}5d$ спиновые флуктуации приводят к поляризации зонных состояний, перенормируя величину ЛММ, образующихся на РЗ-ионах. При этом в результате возникновения областей спиновой поляризации $5d$-состояний в непосредственной окрестности ионов Tm и Yb в $\mathrm{LuB_{12}}$ при низких температурах в малых полях наблюдается кюри-вейссовская зависимость восприимчивости с заметно увеличенными относительно ЛММ $\Gamma_{51}(\mathrm{Tm^{3+}})$ и $\Gamma_6(\mathrm{Yb^{3+}})$ значениями $\mu_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{II}}$ (см. таблицу). С ростом магнитного поля спин-поляронный эффект подавляется за счет поляризации внешним полем как ЛММ ионов $\mathrm{R^{3+}}$, так и спинов $5d$-состояний, причем в сильных полях значения моментов насыщения оказываются существенно ниже ожидаемых (см. рис. 2). Во-вторых, заметное смещение (до 0.3 Å; см. [18]) из центросимметричных положений в октаэдрах $\mathrm{B_{24}}$ магнитных РЗ-ионов в направлении друг к другу, по-видимому, приводит к группированию их в пары при низких температурах ($T \ll T^*$) в сильном магнитном поле. В результате, несмотря на малую концентрацию $x \sim 1$ % в $\mathrm{R}_x\mathrm{Lu}_{1-x}\mathrm{B}_{12}$ (R–Tm, Yb) в сильных полях из числа ближайших соседей формируются магнитные димеры, которые не дают вклада в намагниченность кристалла. Для примеси тулия в $\mathrm{LuB_{12}}$ лишь изолированные ионы $\mathrm{Tm^{3+}}$ с концентрацией $x^C(\mathrm{Tm}) = 0.011$ регистрируются нами при измерениях теплоемкости ($g_2(\mathrm{Tm}) = 4.5 \pm 0.4$ и $g_1(\mathrm{Tm}) = 1.7 \pm 0.3$; см. таблицу) и намагниченности насыщения ($\mu_{\mathrm{Tm}}(\Gamma_{51}) \sim 4.7\,\mu_{\mathrm{B}}$).

Напротив, в $\mathrm{Yb_{0.012}Lu_{0.988}B_{12}}$ при низких температурах в сильных полях уменьшение приблизительно в 2 раза регистрируемой по теплоемкости концентрации магнитных центров относительно исходной одновременно с уменьшением в 2 раза значений момента насыщения в сочетании с дублетным Γ_6 основным состоянием ($g_2(\mathrm{Yb}) = 2.7 \pm 0.5$) позволяет высказать предположение о формировании в исследуемых кристаллах магнитных нанокластеров на Yb-центрах. Отметим, что наблюдение димеров Yb–

Yb размера ~ 9 Å обсуждалось ранее в случае ЭПР [5] и при измерениях транспортных характеристик YbB_{12} [4].

В заключение отметим, что с учетом особенностей исследуемых соединений по крайней мере в каркасных стеклах $R_xLu_{1-x}B_{12}$ (R–Tm, Yb) наиболее вероятным механизмом, приводящим к локальным $4f-5d$ спиновым флуктуациям, на наш взгляд, является туннелирование тяжелой частицы в двухямном потенциале, аналогичное предложенному в [19]. В отличие от кондовского этот механизм позволяет объяснить наблюдаемые нами эффекты. Очевидно, что он является общим для различных РЗ-ионов и, с нашей точки зрения, определяет особенности возникновения ЛММ РЗ-ионов в матрице додекаборидов. По-видимому, этот сценарий с учетом колебаний магнитного иона между минимумами двухямного потенциала позволяет объяснить происхождение $4f-5d$ спиновых флуктуаций, формирование тяжелых фермионов и спиновой поляризации на крамерсовских и некрамерсовских РЗ-ионах. Кроме того, он естественным образом приводит к малым значениям (~ 5 Å) радиуса локализации многочастичных состояний. Следует особо подчеркнуть, что в отличие от кондовского синглетного состояния как немагнитные, так и магнитные многочастичные электрон-поляронные состояния [19] в дополнение к корреляционной содержат также и квазилокальную колебательную компоненту.

Авторы признательны П.А. Алексееву, Г.Е. Гречневу и В.В. Мощалкову за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ # МК-6427.2014.2, программы ОФН РАН "Сильнокоррелированные электроны в металлах, полупроводниках и магнитных материалах", а также проектов # APVV-0132-11 и VEGA 2/0106/13 (Словакия).

---

1. P.W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
2. P.A. Wolff, Phys. Rev. **124**, 1030 (1961).
3. Y. Chen, B. Du, K. Kajisa, and T. Takabatake, J. El. Mater. **43**(6), 1916 (2014).
4. Н.Е. Случанко, А.Н. Азаревич, А.В. Богач, И.И. Власов, В.В. Глушков, С.В. Демишев, А.А. Максимов, И.И. Тартаковский, Е.В. Филатов, К. Флахбарт, С. Габани, В.Б. Филиппов, Н.Ю. Шицевалова, В.В. Мощалков, ЖЭТФ **140**, 536 (2011).
5. T.S. Altshuler, Yu. Goryunov, M.S. Bresler, F. Iga, and T. Takabatake, Phys. Rev.B **68**, 014425 (2003).
6. N.E. Sluchanko, A.N. Azarevich, A.V. Bogach, V.V. Glushkov, S.V. Demishev, A.V. Levchenko, V.B. Filipov, N.Yu. Shitsevalova, J. Stankewicz, and V.V. Moshchalkov, ЖЭТФ **142**, 574 (2012).
7. Н.Е. Случанко, А.В. Богач, В.В. Глушков, С.В. Демишев, К.С. Любшов, Д.Н. Случанко, А.В. Левченко, А.Б. Духненко, В.Б. Филипов, С. Габани, К. Флахбарт, Письма в ЖЭТФ **89**, 298 (2009)
8. P.A. Alekseev, K.S. Nemkovski, J.M. Mignot, E.S. Clementyev, A.S. Ivanov, S. Rols, R.I. Bewley, V.B. Filipov, and N.Yu. Shitsevalova, Phys. Rev. B **89**, 115121 (2014).
9. S. Gabani, I. Bat'ko, K. Flachbart, T. Herrmannsdorfer, R. Konig, Y. Paderno, and N. Shitsevalova, J. Magn. Magn. Mat. **207**, 131 (1999).
10. P.A. Alekseev, J.M. Mignot, K.S. Nemkovski, E.V. Nefeodova, N.Yu. Shitsevalova, Yu.B. Paderno, R.I. Bewley, R.S. Eccleston, E.S. Clementyev, V.N. Lazukov, I.P. Sadikov, and N.N. Tiden, J. Phys. Cond. Mat. **16**, 2631 (2004).
11. Н.Е. Случанко, А.Н. Азаревич, А.В. Богач, В.В. Глушков, С.В. Демишев, А.В. Кузнецов, К.С. Любшов, В.Б. Филипов, Н.Ю. Шицевалова, ЖЭТФ **138**, 315 (2010).
12. A. Czopnik, N. Shitsevalova, A. Krivchikov, V. Pluzhnikov, Y. Paderno, and Y. Onuki, J. Sol. State. Chem. **177**, 504 (2004).
13. K. Sugiyama, A. Ohya, M. Date, F. Iga, M. Kasaya, and T. Kasuya, J. Magn. Magn. Mat. **52**, 283 (1985).
14. K.R. Lea, M.J.M. Leask, and W.P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1381 (1962).
15. W. Low and R.S. Rubins, Phys. Rev. **131**, 2527 (1963).
16. G.B. Martins, M.A. Pires, G.E. Barberis, C. Rettori, and M.S. Torikachvili, Phys. Rev. B **50**, 14822 (1994).
17. V. Mehta and D. Gourier, J. Phys. Cond. Mat. **13**, 4567 (2001).
18. А.П. Менушенков, А.А. Ярославцев, И.А. Залужный, А.В. Кузнецов, Р.В. Черников, Н.Ю. Шицевалова, В.Б. Филиппов, Письма в ЖЭТФ **98**, 187 (2013).
19. Ю. Каган, Н.В. Прокофьев, ЖЭТФ **90**, 2176 (1986).