

ТЕПЛОЕМКОСТЬ $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ В ПРЕДЕЛЕ МАЛОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦЕРИЯ $x \leq 0.03$

М. А. Анисимов^{a}, В. В. Глушков^a, А. В. Богач^a, С. В. Демидов^a, Н. А. Самарин^a,
С. Ю. Гаврилкин^b, К. В. Мицен^b, Н. Ю. Шицевалова^c, А. В. Левченко^c,
В. Б. Филиппов^c, С. Габани^{d**}, К. Флашбарт^{d**}, Н. Е. Случанко^a*

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

^b *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

^c *Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича Национальной академии наук Украины
03680, Киев, Украина*

^d *Centre of Low Temperature Physics, IEP SAS
SK-04001, Košice, Slovakia*

Статья написана по материалам доклада
на 36-м Совещании по физике низких температур
(Санкт-Петербург, 2–6 июля 2012 г.)

На высококачественных монокристаллах $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ ($x = 0, 0.01, 0.03$) выполнено исследование теплоемкости в диапазоне температур 0.4–300 К. Для оценки влияния вакансий бора изучены образцы LaB_6 с различным изотопическим составом (^{10}B , ^{11}B , ^{nat}B). Анализ экспериментальных данных позволил корректно учесть электронную компоненту в условиях перенормировки электронной плотности состояний при $T < 8$ К, вклад квазилокальной колебательной моды редкоземельного (РЗ) иона с температурой Эйнштейна $\Theta_E \approx 152$ К, дебаевский вклад от жесткого каркаса из атомов бора с температурой Дебая $\Theta_D \approx 1160$ К и низкотемпературный вклад Шоттки, связанный с присутствием 1.5–2.3% вакансий бора в редкоземельных гексаборидах. Показано, что наблюдаемые низкотемпературные аномалии теплоемкости могут быть интерпретированы в терминах формирования двухуровневых систем с энергией $\Delta E = 92\text{--}98$ К, обусловленных смещением РЗ-ионов из centrosymmetric положения. Для систем с магнитной примесью церия предположен альтернативный кондовскому сценарий образования тяжелых фермионов.

DOI: 10.7868/S0044451013050078

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди редкоземельных (РЗ) гексаборидов RB_6 ($\text{R} = \text{La}\text{--}\text{Nd}, \text{Sm}\text{--}\text{Ho}, \text{Yb}$) особое место занимает гексаборид лантана LaB_6 . Благодаря малой работе выхода ($A \approx 2.66$ эВ) в сочетании с высокой температурой плавления ($T_L = 2483$ °С) данное соединение нашло широкое практическое применение в качестве одного из наиболее эффективных термоэлек-

тронных эммитеров в катодных узлах приборов различного назначения [1]. Вместе с тем LaB_6 оказывается важным объектом фундаментальных исследований и используется в качестве реперной немагнитной системы для оценки параметров магнитного вклада других соединений RB_6 и твердых растворов замещения $\text{R}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$.

Как и другие гексабориды, LaB_6 кристаллизуется в простую ОЦК-структуру типа CsCl (пространственная группа $Pm\bar{3}m-O_h^1$), в которой РЗ-ионы помещаются в вершинах куба, а октаэдры из атомов бора расположены в центре (рис. 1а). Таким образом, ячейка RB_6 содержит 7 атомов. Вследствие ма-

*E-mail: anisimov.m.a@gmail.com

**S. Gabani, K. Flachbart

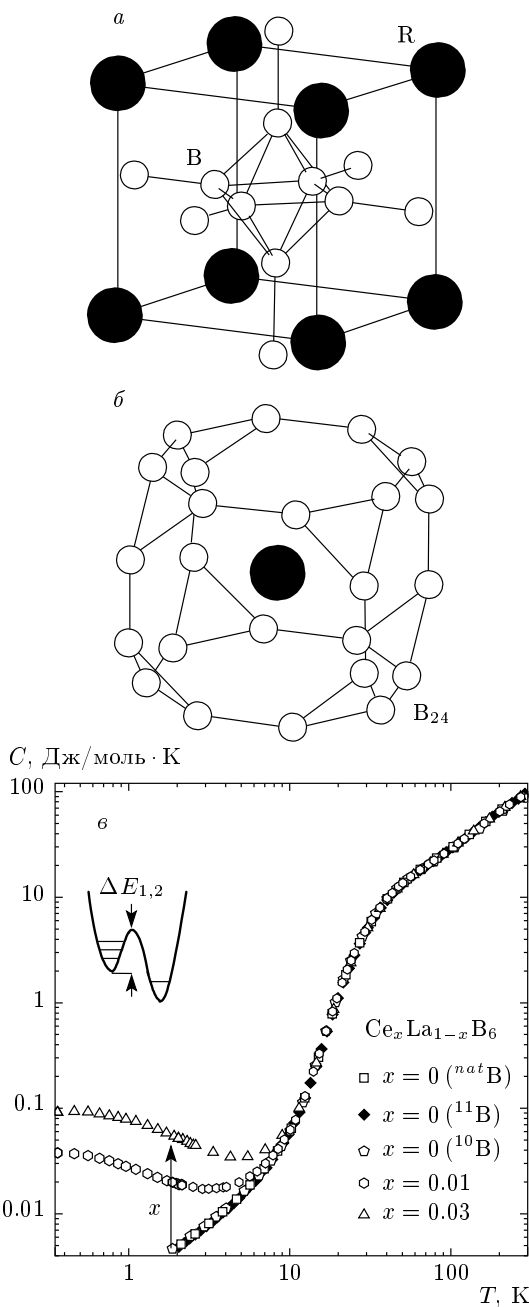


Рис. 1. а) Кристаллическая структура RB_6 . б) Федоровский кубооктаэдр B_{24} с редкоземельным ионом. Параметры кристаллической структуры LaB_6 представлены в табл. 1. в) Температурные зависимости теплоемкости для LaB_6 (^{10}B , ^{11}B , ^{nat}B) и $Ce_xLa_{1-x}B_6$ ($x = 0.01, 0.03$). На вставке схематично показан двухъямный потенциал

лой величины радиуса иона R^{3+} (см. табл. 1) по сравнению с размером полостей в федоровских кубооктаэдрах B_{24} (рис. 1б), РЗ-ионы оказываются слабо связанными с жестким каркасом из атомов бора, и в результате колебания РЗ-иона носят квазинезависимый характер (эйнштейновский осциллятор). Напротив, атомы бора связаны друг с другом жесткими ковалентными связями, формируя дебаевскую подрешетку. По этой причине гексабориды являются удобными модельными объектами для изучения термодинамических свойств металлов и полупроводников [3–7].

В данной работе исследуется теплоемкость немагнитного соединения LaB_6 и классической системы $Ce_xLa_{1-x}B_6$ с тяжелыми фермионами. К настоящему времени известно значительное число статей, посвященных изучению теплоемкости $Ce_xLa_{1-x}B_6$, однако авторы большинства из них ограничиваются лишь детальным обсуждением данных для $x \geq 0.5$ (см., например, работу [8]). Как правило, мотивация таких исследований определяется возможностью построения концентрационной фазовой x - T -диаграммы для более детального изучения природы основного состояния гексаборида церия. На наш взгляд, отдельного внимания заслуживает область малых концентраций магнитных центров ($x \leq 0.03$) в соединениях $Ce_xLa_{1-x}B_6$, свойства которых во многом определяются реперным соединением LaB_6 . При этом исследование твердых растворов замещения $Ce_xLa_{1-x}B_6$ в пределе $x \leq 0.03$ представляет интерес с точки зрения изучения особенностей формирования тяжелофермионных состояний в режиме слабозадействующих магнитных примесей.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе выполнено исследование теплоемкости систем $Ce_xLa_{1-x}B_6$ при постоянном давлении в широком диапазоне температур 0.4–300 К на установках РРМС-9 (Quantum Design США). Изучаемые монокристаллы высокого качества $Ce_xLa_{1-x}B_6$ ($0 \leq x \leq 0.03$) были выращены методом вертикального бестигельного индукционного зонного плавления в атмосфере аргона на специализированной установке, описанной в [9]. Дополнительно для оценки влияния вакансий бора в работе исследовались образцы $La^N B_6$ с различным изотопным составом по бору, включая изотопически чистые ($N = 10, 11$) и ($N = nat$) с естественным содержанием бора (81.1% ^{11}B и 18.9% ^{10}B). Контроль качества об-

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры LaB_6 по данным работы [2]

$a(\text{LaB}_6)$	$r(\text{La}^{3+})$	$r(\text{La-B}_{24})$	$r(\text{B-4B})$	$r_1(\text{B-1B})$	$r_2(\text{B-1B})$
4.156 Å	1.17 Å	3.054 Å	1.766 Å	1.659 Å	2.498 Å

разцов проводился с использованием электронной микроскопии, а также методами микронзондового и рентгеноструктурного анализа.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1*в* приведены температурные зависимости удельной теплоемкости La^NB_6 ($N = 10, 11, nat$) и твердых растворов замещения $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ ($x = 0.01, 0.03$). Полученные данные совпадают между собой и согласуются с результатами предыдущих исследований LaB_6 [4, 7] в области промежуточных температур $T > 40$ К. Для составов с магнитной примесью с понижением температуры ниже 8 К на кривых $C_P(T)$ регистрируется участок роста с характерным широким максимумом в окрестности 0.4–0.5 К (рис. 1*б*), который достаточно хорошо совпадает с низкотемпературной особенностью зависимости $C(T)$, найденной в работах [10, 11]. Обнаружено, что значение теплоемкости в максимуме увеличивается пропорционально росту концентрации цезия.

При анализе вкладов в теплоемкость $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ нами использовался подход, аналогичный применявшемуся ранее [5, 7, 12]. Для оценки электронного вклада $C_{el} = \gamma T$ в LaB_6 в нашей работе применялось значение $\gamma_0 \approx 2.4$ мДж/моль·К², близкое к результатам, полученным авторами работ [7, 10, 13]. Напротив, в системах с магнитной примесью при низких температурах доминирующим является магнитный вклад (рис. 1*б*), вследствие чего, принимая во внимание перенормировку плотности электронных состояний на уровне Ферми, необходимо учитывать зависимость коэффициента Зоммерфельда γ от температуры. Отметим, что указанное изменение $\gamma(T)$ отвечает интервалу $T < 8$ К, в котором обычный анализ дает сильно завышенные значения (например, $\gamma \approx 15.5$ Дж/моль·К² для состава с $x(\text{Ce}) = 0.03$ [11]). В качестве другого примера завышенных значений электронного вклада укажем на результаты работ [7, 14], посвященных исследованию теплоемкости в системах $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$ ($x < 0.4$) и $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ ($x \leq 0.06$).

В частности, полученное авторами работ [7, 14] для антиферромагнетика NdB_6 большое значение $\gamma \approx 90$ мДж/моль·К² должно соответствовать нехарактерной для NdB_6 эффективной массе $50m_0$ носителей заряда (m_0 — масса свободного электрона). Для сравнения, в экспериментах по изучению эффекта де Гааза–Ван Альфена в NdB_6 была найдена величина, не превышающая $1.5m_0$ (см. обсуждение в [7] и работу [15]). Возвращаясь к описанию электронного вклада в системах $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$, заметим, что при $T > 10$ К исходные кривые теплоемкости составов с магнитной примесью в пределах экспериментальной точности совпадают с данными для LaB_6 (рис. 1*в*). В результате естественно предположить, что при указанных температурах значение $\gamma_0 \approx 2.4$ мДж/моль·К² является общим постоянным значением для всех исследуемых соединений $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$.

Анализ фононной составляющей $C_{ph} = C - \gamma_0 T$ теплоемкости LaB_6 представлен на рис. 2*а*. Выполненная обработка кривой C_{ph}/T^3 позволила корректно разделить дебаевский вклад C_D от жесткого каркаса из атомов бора (для RB_6 число атомов бора $r = 6$),

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

и эйнштейновский вклад C_E от квазилокальной колебательной моды РЗ-иона,

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

где R — универсальная газовая постоянная.

Оцененные из соотношений (1), (2) температуры Эйнштейна Θ_E и Дебая Θ_D представлены для LaB_6 и $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ (рис. 2*б*) соответственно в табл. 2 и 3. Полученные значения температуры Эйнштейна $\Theta_E \approx 150$ – 152.5 К согласуются с данными работ [4, 7, 14] и с результатами исследований динамики решетки (см. обзор [16]). Напротив, к настоящему времени для LaB_6 зарегистри-

Таблица 2. Параметры, полученные при анализе вкладов в теплоемкость LaB_6 с помощью формул (1)–(3)

	γ , мДж/моль·К ²	Θ_E , К	Θ_D , К	N_1	ΔE_1 , К	N_2	ΔE_2 , К
$\text{La}^{nat}\text{B}_6$	2.4	152.5	1160	$9.2 \cdot 10^{-4}$	29	0.06	92
La^{10}B_6	2.43	150.0	1160	$4.9 \cdot 10^{-4}$	24	0.06	92
La^{11}B_6	2.36	152.5	1160	$9.4 \cdot 10^{-4}$	29	0.06	92

Таблица 3. Параметры, полученные при анализе вкладов в теплоемкость $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$

$\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$	Θ_E , К	Θ_D , К	N_M	ΔE_M , К	N_1	ΔE_1 , К	N_2	ΔE_2 , К
$x = 0.01$	152.5	1160	0.01	1	$1.5 \cdot 10^{-3}$	29	0.09	98
$x = 0.03$	152.0	1160	0.03	1	$2.6 \cdot 10^{-3}$	29	0.07	94

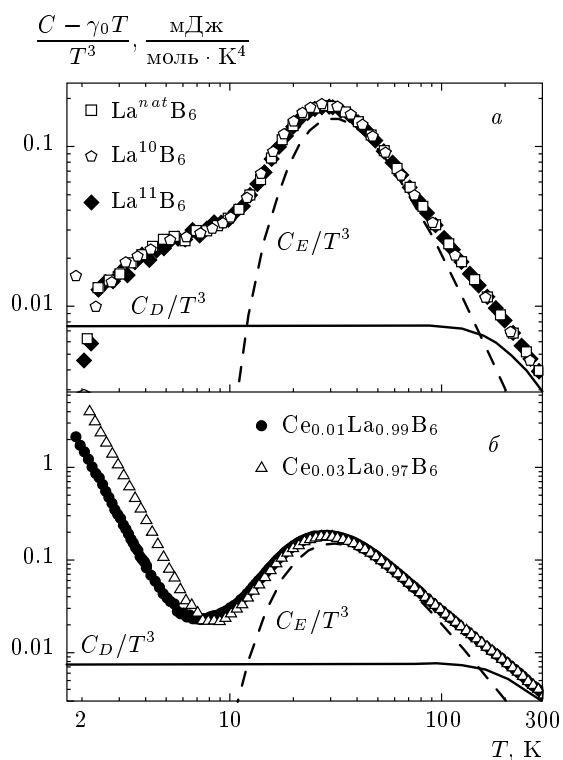


Рис. 2. Разделение вклада $(C - \gamma_0 T)/T^3$ в теплоемкость LaB_6 (а) и $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ (б) на дебаевскую C_D/T^3 и эйнштейновскую C_E/T^3 составляющие. Результаты анализа представлены в табл. 2 и табл. 3

рован значительный разброс значений температуры Дебая $\Theta_D \approx 404\text{--}1160$ К. Величина $\Theta_D \approx 1160$ К, на наш взгляд, оказывается более предпочтительной, поскольку она, с одной стороны, сов-

падает с результатами расчетов теплоемкости LaB_6 [5, 7], а, с другой стороны, согласуется с данными $\Theta_D \approx 1160\text{--}1190$ К, полученными в [12, 17] для немагнитного аналога гексаборида лантана — додекаборида лютеция LuB_{12} . Кроме того, значение $\Theta_D \approx 1160$ К оказывается сопоставимым с температурой $\Theta_D \approx 1250\text{--}1370$ К, определенной для β -бора методом рентгеновской дифракции [17].

Остаточный член C_{res}/T^3 , полученный при вычитании из кривой C_{ph}/T^3 суммы вкладов C_D/T^3 и C_E/T^3 , описывает низкотемпературную дефектную моду в LaB_6 , вызванную влиянием вакансий бора [18]. Действительно, результаты рентгеновских и нейтронных исследований RB_6 указывают на наличие примерно 1–9% вакансий в подрешетке бора в зависимости от метода выращивания монокристалла [2, 19, 20]. Наличие вакансий бора в сочетании со слабой связью РЗ-иона с жестким ковалентным каркасом B_6 (см. табл. 1) приводит к смещению части ионов R^{3+} из центральносимметричного положения в полостях кубооктаэдров B_{24} (см. рис. 1б). Возникающий вследствие этого беспорядок в расположении РЗ-ионов усиливается с понижением температуры, причем в зависимости от концентрации собственных дефектов в RB_6 и типа примесей следует ожидать появления нескольких неэквивалентных устойчивых положений для иона R^{3+} . Воспользовавшись аналогией с аморфными веществами и стеклами [21], следует предположить в LaB_6 формирование типичных для соединений с беспорядком двухуровневых систем (ДУС). Образование ДУС эквивалентно формированию двухъямного потенциала с барьером ΔE_i (см. вставку на рис. 1в). Для оценки

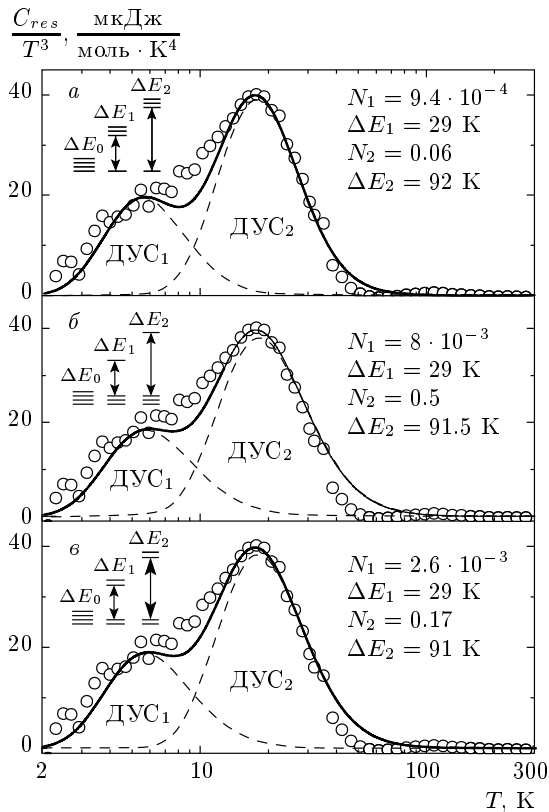


Рис. 3. Анализ остаточного вклада C_{res}/T^3 для соединения La^{11}B_6 с помощью соотношения Шоттки для различных схем уровней ДУС: *a* — синглет-триплет; *б* — триплет-синглет, *в* — дублет-дублет (две последние схемы дают завышенные значения концентрации ДУС₂)

характеристик ДУС нами выполнен анализ остаточного вклада с помощью соотношения Шоттки

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

где g_i — кратность вырождения, N_i — концентрация ДУС. Полученные значения C_{res}/T^3 для LaB_6 аппроксимировались соотношением (3) с двумя типами ДУС_{*i*} ($i = 1, 2$), состоящих из синглетных и триплетных состояний (рис. 3а, табл. 2). Обнаружено, что ДУС₂ отвечает величине барьера $\Delta E_2 = 92$ К, которая практически не зависит от изотопного состава по бору. Полученное значение $N_2 \approx 0.06$ для приведенной концентрации ячеек с двухъямным потенциалом данного типа, по-видимому, следует связать с вакансиями бора в структуре RB_6 . При этом каждая вакансия приводит к смещению

из centrosymmetric положения РЗ-ионов в четырех соседних кубооктаэдрах B_{24} , поэтому реальная концентрация вакансий определяется с учетом нормировки на число соседних ячеек $n_{vac} = N_2/4$. Таким образом, концентрации ДУС₂ соответствует величина $n_{vac} = 0.015$, которая свидетельствует о сравнительно небольшом числе вакансий в исследуемых монокристаллах LaB_6 . Напротив, представляется естественным связать наблюдаемые нами различия в данных для ДУС₁ ($\Delta E_1 \approx 24\text{--}29$ К, $N_1 \approx (4.9\text{--}9.4) \cdot 10^{-4}$) с вкладом дивакансий, количество которых зависит от особенностей получения монокристаллов La^NB_6 . Оценка концентрации дивакансий при условии их случайного расположения приводит к значению

$$n_d = n_{vac} [1 - (1 - n_{vac})^z] \approx 9 \cdot 10^{-4}$$

($z = 4$ — координационное число), которое хорошо согласуется с полученной концентрацией ДУС в монокристаллах LaB_6 .

На рис. 3 также представлены результаты анализа кривой C_{res}/T^3 для La^{11}B_6 с помощью соотношения Шоттки (3) для различных схем уровней в двухъямном потенциале, включая триплет-синглет (рис. 3б) и дублет-дублет (рис. 3в). Установлено, что указанные схемы уровней аппроксимируют экспериментальные данные на рис. 3 с неправдоподобно большими значениями концентрации ДУС₂: $N_2 \approx 0.5$ (рис. 3б) и $N_2 \approx 0.17$ (рис. 3в), что не находит объяснения при условии высокого качества изучаемых монокристаллов.

Таким образом, в работе показано, что схема синглет-триплет ($g_{0i} = 1, g_{1i} = 3$) описывает поведение низкотемпературной теплоемкости гексаборида лантана. Подчеркнем, что выполненный нами микроанализ образцов La^NB_6 позволяет оценить концентрацию примесей различной природы значением не выше 100 ppm, что предоставляет дополнительные аргументы в пользу предложенного механизма формирования ДУС в RB_6 .

Заметим, что наличие двухуровневых систем было экспериментально обнаружено в другом классе соединений на основе каркасных структур из нанокластеров бора — в РЗ-додекаборидах LuB_{12} [12] и ZrB_{12} [22]. При этом в работе [12] помимо теплоемкости также исследовались спектры комбинационного рассеяния (КР) света на монокристаллах Lu^NB_{12} с различным изотопическим составом ($N = 10, 11, nat$). На полученных КР-спектрах LuB_{12} наблюдается бозонный пик при азотных температурах в низкочастотной области, что является характеристикой систем с сильным структурным беспорядком.

Таблица 4. Параметры анализа остаточного вклада C_{res0} соединений $Ce_xLa_{1-x}B_6$ ($x = 0.01, 0.03$) с помощью соотношения (3) для ДУС_{1,2} с различными схемами уровней (см. текст).

$Ce_xLa_{1-x}B_6$	N_1	$\Delta E_1, K$	N_2	$\Delta E_2, K$	Схема уровней для соотношения (3)
$x = 0.01$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	29	0.09	98	$g_{0i} = 1, g_{1i} = 3$
	$4.3 \cdot 10^{-3}$	29	0.22	93	$g_{0i} = 2, g_{1i} = 2$
	0.012	28	0.64	93	$g_{0i} = 3, g_{1i} = 1$
$x = 0.03$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	29	0.07	94	$g_{0i} = 1, g_{1i} = 3$
	$6.4 \cdot 10^{-3}$	26.5	0.17	89	$g_{0i} = 2, g_{1i} = 2$
	0.017	25.5	0.51	89	$g_{0i} = 3, g_{1i} = 1$

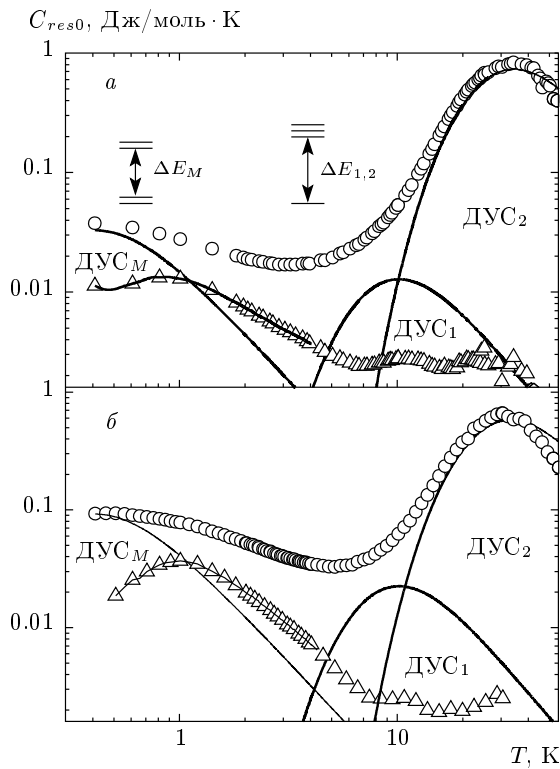


Рис. 4. Анализ остаточного вклада C_{res0} для твердых растворов замещения $Ce_{0.01}La_{0.99}B_6$ (а) и $Ce_{0.03}La_{0.97}B_6$ (б). Сплошные линии соответствуют аппроксимации соотношением Шоттки (3) в схемах, приведенных на верхнем рисунке. Результаты анализа представлены в табл. 3. Треугольниками показана температурная зависимость коэффициента Зоммерфельда $\gamma(T)$

ком. Для объяснения свойств Rb_{12} авторами работы [12] была предложена модель каркасного стекла с фазовым переходом при $T^* = 50-70$ К.

Переходя к анализу остаточного вклада в теплоемкость $Ce_xLa_{1-x}B_6$, подчеркнем, что в системах

с магнитной примесью аналитический вид зависимости C_{res0}/T^3 ($C_{res0} = C - C_D - C_E$) определяется аналогично C_{res}/T^3 для LaB_6 , однако вследствие обсуждавшейся выше перенормировки плотности электронных состояний, проводится без вычитания электронного вклада $\gamma_0 T$. Анализ кривых $C_{res0}(T)$ для составов с $x = 0.01$ и $x = 0.03$ представлен на рис. 4. При аппроксимации остаточного вклада суммой электронной компоненты и компоненты Шоттки в диапазоне температур выше 2–3 К нами были получены результаты, аналогичные случаю LaB_6 . Значения параметров, найденные для ДУС_{1,2} в схеме уровней синглет–триплет, представлены в табл. 3. Как и в случае LaB_6 , наименьшей концентрации ДУС_{1,2} соответствует схема уровней синглет–триплет (табл. 4). При этом высота барьера в двухъямном потенциале ДУС₁ и ДУС₂ практически совпадает с результатом для LaB_6 (см. рис. 3а). Наиболее интересной представляется особенность на кривых $C_{res0}(T)$ в виде широкого максимума, вызванного ростом вклада магнитной примеси с концентрацией N_M в ДУС_М при гелиевых температурах. Аппроксимация указанного максимума в рамках соотношения (3) также представлена на рис. 4 и в табл. 3. Выполненный анализ показал, что низкотемпературный магнитный вклад может быть описан только в схеме уровней из двух дублетов с энергией $\Delta E_M \approx 1$ К, совпадающей с известным значением температуры спиновых флуктуаций в CeB_6 и в твердых растворах $Ce_xLa_{1-x}B_6$. Критерием достоверности расчета ДУС_М является тот факт, что его амплитуда определяется номинальной концентрацией магнитной примеси в образцах $Ce_xLa_{1-x}B_6$ (см. табл. 3), причем оказывается невозможным описать широкий магнитный максимум выражением (3) с энергией $\Delta E_M \sim 1$ К в рамках двух других схем уровней.

Таким образом, в результате последовательного вычитания из кривой $C_{res0}(T)$ суммы шоттки-вкладов $\text{DUC}_{1,2,M}$ представляется возможным оценить перенормировку значений $\gamma(T)$ (см. рис. 4). Как видно из данных рис. 4, низкотемпературный рост функции $\gamma(T)$ происходит лишь при $T < 8$ К. Заметим, что полученное для $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ кватерное магнитное состояние DUC_M с расщеплением $\Delta E \sim 1$ К отличается от обычного кватерного основного состояния Γ_8 в мультиплете $^2F_{5/2}$ иона Ce^{3+} [23]. Выполненный нами детальный анализ остаточного вклада в теплоемкость для систем с магнитной примесью Ce с $x = 0.01$ и 0.03 позволяет, таким образом, предположить альтернативный кондовскому механизм формирования тяжелых фермионов в $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$. При этом на основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что в исследуемых системах $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ появление тяжелых фермионов оказывается непосредственно связанным с формированием двухъямного потенциала с величиной энергетического барьера $\Delta E_M \sim 1$ К. Туннелирование между двумя дублетными состояниями в двухъямном потенциале вызывает быстрые спиновые флуктуации в ячейках, сформированных кубооктаэдрами B_{24} с ионами Ce^{3+} . Примечательно, что спин-поляронный режим формирования тяжелых фермионов в CeB_6 был предложен ранее в работе [24]. Из транспортных данных авторами работы [24] были выполнены расчеты, позволившие оценить величину эффективной массы $m \approx 400m_0$ для многочастичных состояний в CeB_6 непосредственно перед переходом в антиферромагнитную фазу.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены исследования теплоемкости соединений La^NB_6 ($N = 10, 11, nat$) и систем с магнитной примесью $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ в режиме малых концентраций $x = 0.01, 0.03$ в диапазоне температур 0.4–300 К. Полученные результаты позволили обнаружить наличие низкотемпературной дефектной моды, вызванной смещением РЗ-ионов из центросимметричного положения в полостях кубооктаэдров B_{24} в жестком ковалентном каркасе атомов бора. Показано, что наблюдаемые низкотемпературные аномалии теплоемкости могут быть интерпретированы в терминах формирования двухуровневых систем с энергией $\Delta E = 92\text{--}98$ К, обусловленных присутствием 1.5–2.3 % вакансий в подрешетке бора. Для систем с магнитной примесью получена оценка перенормировки электронной плотности $\gamma(T)$ на

уровне Ферми при низких температурах. Предложен альтернативный кондовскому спин-поляронный сценарий формирования тяжелых фермионов в $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$, связанный с туннелированием между состояниями в двухъямном потенциале.

Авторы признательны Г. Е. Гречневу, А. В. Кузнецову и И. Станкиевич (J. Stankiewicz) за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОФН РАН «Сильнокоррелированные электроны в металлах, полупроводниках и магнитных материалах», Словацкого Агентства VEGA (проект 2/0106/13), Словацкого Агентства исследований и разработок (APVV0132-11) и Центра мастерства Словацкой академии наук (CFNT MVEP). А. В. Богач и М. А. Анисимов признательны Институту экспериментальной физики Словацкой академии наук за поддержку краткосрочных научно-исследовательских визитов; К. В. Мицен благодарит Программу «Кадры» Министерства образования и науки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bakr, R. Kinjo, Y. W. Choi et al., Phys. Rev. STAB **14**, 060708 (2011).
2. M. M. Korsukova, T. Lundstrom, V. N. Gurin et al., Z. Kristallogr. **168**, 299 (1984).
3. H. G. Smith, G. Dolling, and T. Goto, Sol. St. Comm. **53**, 15 (1985).
4. Y. Peyson, C. Ayache, B. Salce et al., J. Magn. Magn. Mater. **47–48**, 63 (1985).
5. D. Mandrus, B. C. Sales, and R. Jin, Phys. Rev. B **64**, 012302 (2001).
6. T. Gürel and R. Eryiğit, Phys. Rev. B **82**, 104302 (2010).
7. J. Stankiewicz, M. Evangelisti, and Z. Fisk, Phys. Rev. B **83**, 113108 (2011).
8. S. Nakamura, T. Goto, O. Suzuki et al., Phys. Rev. B **61**, 15203 (2000).
9. Y. Paderno, V. Filippov, and N. Shitsevalova, in Proc. 10th Int. Symp. Boron, Borides, and Related Compounds, AIP, New York (1991), p. 460.
10. H. Grühl and K. Winzer, Sol. St. Comm. **57**, 67 (1986).
11. N. Sato, M. Takahashi, T. Kashima et al., J. Magn. Magn. Mater. **52**, 250 (1985).
12. Н. Е. Случанко, А. Н. Азаревич, А. В. Богач и др., ЖЭТФ **140**, 536 (2011).

13. H. D. Landford, W. M. Temmerman, and G. A. Gehring, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 559 (1990).
14. J. Stankiewicz, M. Evangelisti, Z. Fisk et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 257201 (2012).
15. Y. Onuki, A. Umezawa, W. K. Kwok et al., *Phys. Rev. B* **40**, 11195 (1989).
16. Д. Ю. Чернышев, М. М. Корсукова, А. Л. Малышев и др., *ФТТ* **36**, 1078 (1994).
17. A. Czopnik, N. Shitsevalova, V. Pluzhnikov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 5971 (2005).
18. K. Takegahara and T. Kasuya, *Sol. St. Comm.* **53**, 21 (1985).
19. V. A. Trunov, A. L. Malyshev, D. Yu. Chernyshov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 2479 (1993).
20. M. K. Blomberg, M. J. Merisalo, M. M. Korsukova et al., *J. Alloys Comp.* **217**, 123 (1995).
21. Д. А. Паршин, *ФТТ* **36**, 1809 (1994).
22. Н. Е. Случанко, А. Н. Азаревич, А. В. Богач и др., *Письма в ЖЭТФ* **94**, 685 (2011).
23. M. Loewenhaupt and M. Prager, *Z. Phys. B* **62**, 195 (1986).
24. Н. Е. Случанко, А. В. Богач, В. В. Глушков и др., *ЖЭТФ* **131**, 133 (2007).