

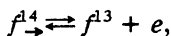
© 1992

## О КРИТЕРИЯХ ОДНОРОДНОЙ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Е. С. Коновалова, Ю. Б. Падерно

В настоящее время класс соединений с однородной смешанной валентностью постоянно пополняется новыми соединениями, в которых фиксируются атомы в разном валентном состоянии в эквивалентных узлах кристаллической решетки. Однако многие соединения все-таки случайно попадают в названную категорию материалов, и причиной этого является отсутствие четких представлений об однородной смешанной валентности и критериях ее определения. До недавнего времени предполагалось, что единственным критерием является особенность зонного строения, в частности совмещение на уровне Ферми зон с низкой плотностью  $d$ -,  $s$ -состояний и высокой плотностью  $f$ -состояний. Такое совмещение приводит к возможности одновременного существования как  $f^n$ -, так и  $f^{n-1} + e$ -состояний, к флуктуации заполнения  $f$ -уровня, т. е. к флуктуации валентности [1, 2]. Экспериментально это состояние проявлялось в двух пиках, на рентгеновских эмиссионных и фотоэлектронных спектрах, соответствующих разным валентным состояниям металлических ионов или промежуточному значению эффективного магнитного момента. Но одноэлектронная модель взаимодействия электрона с кристаллическим полем хорошо описывает стабильные структуры и не может ответить на вопрос о скорости флуктуации валентности. Общий случай зонной схемы, приведенной на рис. 1, описывающей состояние, например  $\text{SmB}_6$ , коллапсированного  $\text{SmS}$ , может описывать также неоднородные структуры.

Например, создавая в  $\text{Yb}_x\text{B}_6$  (где  $x < 1$ ) определенную концентрацию вакантных узлов, мы можем создать структуру, описываемую зонной схемой, представленной на рис. 1. Для сохранения связей может возникнуть возбуждение в  $\text{Yb}$



можно даже допустить возникновение динамического равновесия на узле. Неудивительно, что  $\text{Yb}_x\text{B}_6$  также иногда относят к классу соединений, родственных  $\text{SmB}_6$ . Но структура со статистическим распределением вакансий принципиально отличается от структуры с однородной смешанной валентностью тем, что спектр возбуждения в ней не связан с многоэлектронными процессами.

Исследования динамики решетки соединений с однородной смешанной валентностью  $\text{SmS}$  [3],  $\text{Sm}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{S}$  [4, 5],  $\text{SmB}_6$  [6] свидетельствуют о взаимодействии фононов с валентными флуктуациями. Заметные аномалии наблюдаются в акустических низкочастотных ветвях фононных дисперсионных кривых как в  $\text{SmS}$ , так и  $\text{SmB}_6$ . В  $\text{SmB}_6$  это моды, связанные с колебаниями комплекса октаэдра из атомов бора и атома металла (рис. 2). Показано, что аномалии в фононных колебаниях проявляются в  $\text{SmB}_6$  в направлениях [110] и [111] [6], а в  $\text{SmS}$  в направлениях [100] и [111] [3], т. е. в направлениях связей  $\text{M}-\text{B}_6$  и  $\text{M}-\text{S}$ . Соответствие частот фононных колебаний, в которых наблюдаются наибольшие аномалии, частоте флуктуаций валентности дает возможность предположить, что валентные флуктуации возбуждаются определенными колебательными модами. Возникает вопрос, каково влияние металлической подрешетки и в каком состоянии она находится в со-

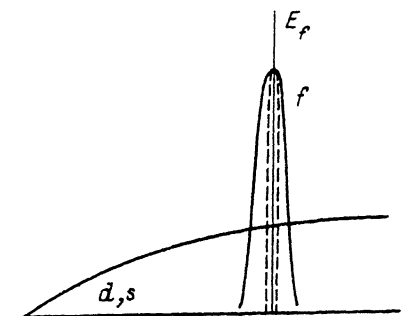


Рис. 1. Зонное строение соединений со смешанной валентностью.

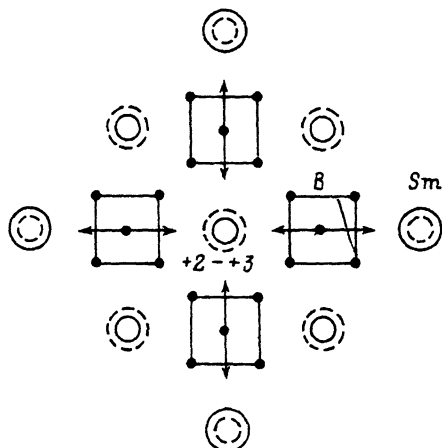


Рис. 2. Схема связи фоновых колебаний решетки  $\text{SmB}_6$  с валентным состоянием атома самария.

Колебательная мода  $T_{14}$ .

единении с флуктуирующей валентностью. Принципиальный вопрос — флуктуации валентности на каждом узле независимы или состояния соседей взаимно связаны. В процессе флуктуации валентности должен изменяться размер иона. Все двухвалентные РЗ металлы имеют значительно большее значение ионного радиуса и соответственно их гексаборидные фазы большие значения периода решетки. В процессе флуктуации валентного состояния самария заряд ядра остается неизменным, флуктуирует лишь заполнение  $4f$ -электронной оболочки. Возникает вопрос, существенно ли различаются ионные радиусы  $f^d$ - и  $f^e$ - состояний и существенно ли будет различаться период решетки гипотетических соединений  $\text{Sm}^{2+}\text{B}_6$  и  $\text{Sm}^{+3}\text{B}_6$ . Судя по отличию периода решетки  $\text{SmB}_6$  от боридов трехвалентных металлов, это различие довольно существенно, и решетка должна чувствовать валентные флуктуации самария. Если флуктуации в кристалле происходят независимо друг от друга, то решетка должна быть напряженной, внутренняя энергия ее должна быть велика. Однако мы наблюдаем симметричные узкие линии на рентгенограмме, свидетельствующие об отсутствии каких-то дополнительных напряжений по сравнению с решеткой  $\text{SmB}_6$  (рис. 3). Напрашивается вывод, что состояние атома металла, с одной стороны, существенно зависит, с другой — влияет на состояние соседей, возникают многочастичные эффекты в кристалле. Если рассмотреть отдельно подрешетку металла, то наименьшей внутренней энергией должна обладать система, в которой наблюдается расположение разновалентных ионов по определенному закону, который определяется фоновыми колебаниями, и частота изменения валентного состояния их также определяется частотой фоновых колебаний. Таким образом, мы можем говорить об определенных закономерностях расположения мгновенных валентных состояний в металлической подрешетке, обладающей определенной временной симметрией. Видимо, с этим и связано появление дополнительной моды как в системе  $\text{SmB}_6$ , так и  $\text{SmS}$ , которая наблюдается на фоновых дисперсионных кривых этих соединений и энергетически расположена между оптическими и акустическими ветвями [5, 6]. Принятая модель определяет ряд характерных свойств, а главное, четко ограничивает круг материалов, относящихся к этому классу соединений. Из предложенной модели следует сразу ряд следствий. Это явление проявляется экспериментально в соединениях РЗМ, так как радиус иона существенно зависит от степени заполнения  $f$ -оболочки, т. е. размер ионов с заполненными оболочками  $f^{n-1}$  и  $f^n$  существенно различен. Состояние с однородной смешанной ва-

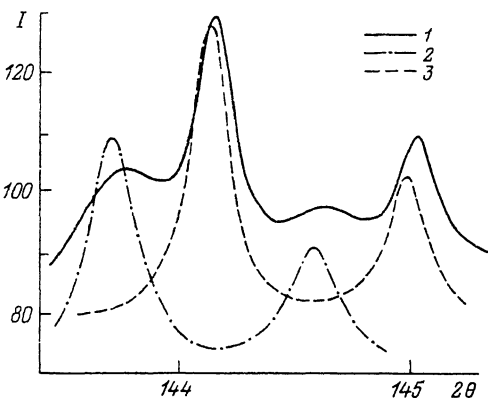


Рис. 3. Кривые интенсивности рентгеновской линии 510.

1 —  $\text{SmB}_6$ , 2 —  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$ , 3 —  $\text{Sm}_{0.9}\text{B}_6$ .

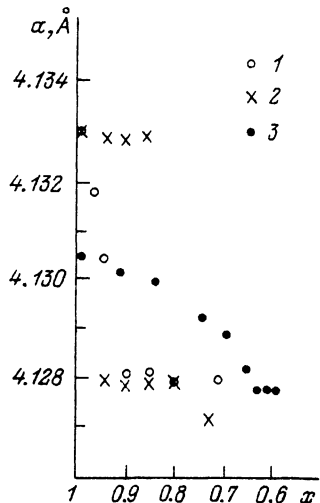


Рис. 4. Изменение периода решетки в металлдефицитных фазах  $\text{Sm}_x\text{B}_6$  по данным разных авторов.

1 — в [12], 2 — в [10], 3 — в [9].

лентностью должно обладать высокой термодинамической устойчивостью, причем, чем выше симметрия, тем выше устойчивость.

Структура с флуктуирующей валентностью чувствительна к дефектам в неметаллической подрешетке в большей степени, чем в металлической. При замещении атома Sm другим атомом с целочисленной валентностью или вакансией закономерность валентных состояний нарушается, однако устойчивость исходной структуры создает предпосылки для расположения вакансий в определенной закономерности и создания упорядоченной структуры. В предельном случае, по-видимому, можно говорить и об изменении закономерности мгновенных валентных состояний, и о формировании другой симметрии расположения временных валентных состояний. При этом симметрия решетки не изменяется, но изменяются параметры решетки.

Любопытные результаты получены при исследовании изменения структуры и валентности туллия в соединении с однородной смешанной валентностью  $\text{Tm}_x\text{Se}$  при нарушении стехиометрического состава. В стехиометрическом  $\text{TmSe}$  эффективная валентность 2.8, структура NaCl, узкие рентгеновские линии свидетельствуют об отсутствии искажения решетки. На основании исследования формы линии Se ЯМР  $\text{Tm}_x\text{Se}$  (где  $0.8 < x < 1$ ) сделан вывод, что в нестехиометрическом  $\text{Tm}_x\text{Se}$  изменение эффективной валентности связано со статистическим распределением ионов  $\text{Tm}^{+2}$  и  $\text{Tm}^{+3}$ , что приводит к искажению структуры и соответственно формы линии [7]. Таким образом, на состояние однородной флуктуирующей валентности накладывается статистическое распределение разновалентных ионов. С увеличением дефицита Tm эффективная его валентность изменяется от 2.8 в  $\text{TmSe}$  до +3 в  $\text{Tm}_{0.8}\text{Se}$ . Составу  $\text{Tm}_{0.8}\text{Se}$  авторы [8] приписывают самостоятельную упорядоченную фазу  $\text{Tm}_5\text{Se}_6$  с целочисленной валентностью Tm. Отмечается, что в области 0.8—1 на рентгенограммах наблюдаются две системы изоструктурных линий, соответствующих двум фазам. Сделан вывод об образовании кластеров двух фаз. Аналогичная ситуация наблюдается и в  $\text{SmB}_6$ , отличие лишь в том, что в обеих фазах  $\text{SmB}_6$  и  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  наблюдается однородная смешанная валентность.

Существование изоструктурных фаз  $\text{SmB}_6$  и  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$ , которые, по-видимому, различаются симметрией валентных флуктуаций, подтверждает предложенную модель. При этом в дефектном  $\text{Sm}_x\text{B}_6$  могут наблюдаться два случая. В одном

случае существуют две фазы с различной симметрией валентных флукутаций. Одна фаза — стехиометрический  $\text{SmB}_6$ , во второй фазе  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  упорядочение вакансий приводит к возникновению другой симметрии валентных флукутаций. При этом высокая термодинамическая устойчивость фазы с высокой симметрией валентных флукутаций, видимо, определяет упорядочение вакансий при образовании дефектной структуры.

Во втором случае расположение вакансий статистическое, и о существовании симметрии валентных флукутаций говорить не приходится, либо она очень низкая. В обоих случаях наблюдается нецелочисленная эффективная валентность, но в первом случае рентгеноструктурные исследования фиксируют две изоструктурные фазы с разными значениями периода решетки, а в другом — обычную область гомогенности. Оба случая могут наблюдаться в  $\text{Sm}_x\text{B}_6$  в зависимости от условий его получения. С этим и связаны столь противоречивые сведения в литературе об области гомогенности  $\text{SmB}_6$  [<sup>9-11</sup>] (рис. 4). Необходимо различать в кристалле одночастичные и многочастичные эффекты, так как и те и другие могут существовать одновременно, однако упорядочение валентных флукутаций, видимо, должно менять свойства немонотонно. В этом случае необходимо более внимательно пересмотреть фазы  $\text{Sm}_x\text{M}_{1-x}\text{S}$ , поскольку среди них есть фазы, в которых наблюдаются упорядоченные валентные флукутации, а есть такие, в которых флукутации валентности одночастичные, причем значение эффективной валентности как в одних, так и в других не целочисленное. В одном случае наблюдается аналогия с  $\text{SmS}$  под давлением и  $\text{SmB}_6$ , в другом — аналогия с  $\text{Yb}_x\text{B}_6$ .

Таким образом, в соединениях с однородной смешанной валентностью флукутации валентности осуществляются с частотой фононных колебаний и связаны с определенными колебательными модами. Из-за существенных различий в ионных радиусах разновалентных ионов необходимо рассматривать определенную закономерность в расположении разновалентных ионов, т. е. можно говорить о симметрии валентных флукутаций. При изменении состава фаз с однородной смешанной валентностью может наблюдаться изменение симметрии валентных флукутаций без изменения симметрии решетки. При этом свойства могут немонотонно изменяться.

#### Список литературы

- [1] Khomskii D. J. // Sol. Stat. Comm. 1984. V. 50. N 2. P. 197.
- [2] Кикоин К. А., Мищенко А. С. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. N 11. С. 237—253.
- [3] Mook H. A., Mc Whan D. B., Holtzberg F. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. № 6. P. 4321.
- [4] Mook H. A., Nicklow R. M., Penney T. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. P. 2925.
- [5] Mook H. A., Nicklow R. M. Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 1656.
- [6] Alekseev P. A., Ivanov A. F., Dorner B. Europh. Lett. 1989. V. 10. P. 457.
- [7] Panissod P., Banakki M., Debray D. Integral valence segregation in nonstoichiometric TmSe : Se NMR study. Valence Instabilities / Ed. P. Wachter, H. Boppart. North-Holland Publishing Company, 1982. P. 179—180.
- [8] Fritaler B., Kaldis E. Phase relationships and structural investigations in TmSe. Valence Instabilities / Ed. P. Wachter, H. Boppart. North Holland Publishing Company, 1982. P. 173—179.
- [9] Niihara K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. P. 963.
- [10] Айвазов М. И., Александрович С. В., Евсеев Б. А. // Изв. АН СССР, сер. Неорг. матер. 1980. Т. 16. № 1. С. 5.
- [11] Коновалова Е. С., Падерно Ю. Б., Финкельштейн Л. Д. // Изв. АН СССР, сер. Неорг. матер. 1982. Т. 18. № 1. С. 47.
- [12] Paderno Ju. B., Lundström T. // Acta Chem. Scand. A. 1983. V. 37. № 7. P. 609—612.