

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ Sm НА ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА

$Sm_x (La, Ca)_{1-x} B_6$

*П. А. Алексеев, Е. С. Коновалова,
В. Н. Лазуков, С. И. Люкшина,
Ю. Б. Падерно, И. П. Садиков,
Е. В. Удовенко*

Проведены рентгенодифракционные измерения периодов решетки в температурном диапазоне 4.3—300 К для систем с промежуточной валентностью (ПВ) SmB_6 , $Sm_{0.5}La_{0.5}B_6$, $Sm_{0.4}Ca_{0.4}B_6$, $Sm_{0.05}Ca_{0.95}B_6$ и систем со стабильной валентностью LaB_6 и CaB_6 . Полученные температурные зависимости для коэффициентов теплового расширения (КТР) проанализированы на основании термодинамической двухуровневой модели Сейлса — Воллебена, позволяющей связать наблюдаемые особенности в КТР с изменением валентного состояния при легировании. Дана численная оценка феноменологических параметров модели E_x и T_f , характеризующих ПВ-систему (E_x — межконфигурационная энергия; T_f — параметр, характеризующий взаимодействие двух конфигураций). На основании полученных результатов сделан вывод о наличии предпосылок к смятению фононных мод SmB_6 .

Представление об однородной промежуточной валентности (ПВ) в ред коземельных соединениях основывается на описании состояния f -электрона как частично делокализованного; следствием этого являются спиновые (магнитные) и зарядовые флуктуации в таких системах с характерными временами в диапазоне $10^{-15} < \tau_f < 10^{-13}$ с. Спиновые флуктуации можно исследовать, например, с помощью неупругого магнитного рассеяния нейтронов. Зарядовые флуктуации влияют на решеточные свойства, и к числу способов их исследования можно отнести изучение аномалий коэффициента теплового расширения (КТР) и особенностей динамики решетки (фононных спектров).

Экспериментально измерения температурной зависимости КТР интерметаллидов более доступны, чем измерения фононных спектров, и могут им предшествовать как источник предварительной информации. При этом важно оценить чувствительность КТР к изменениям основных характеристик ПВ-системы (таких как валентность РЗ-иона, характерное время флуктуаций). Вопрос об экспериментальном исследовании взаимосвязи параметров ПВ-системы с характером температурной зависимости КТР был одним из основных в данной работе.

Для ряда ПВ-систем обнаружено, что в отличие от систем со стабильной валентностью, в которых наблюдается достаточно монотонное расширение кристаллической решетки при повышении температуры, температурная зависимость КТР имеет дополнительную по отношению к решеточной составляющую с экстремумом, положительным или отрицательным [1]. Теоретический анализ термодинамики на основе гамильтониана ПВ-системы [2] также позволил сделать вывод о возможности существования экстремума в температурной зависимости вклада в КТР, связанного с наличием межконфигурационных флуктуаций.

Качественно представить влияние наличия в решетке ионов в состоянии ПВ на температурную зависимость периода решетки и КТР в РЗ-

соединениях можно с помощью термодинамической двухуровневой модели Сейлса—Воллебена [3], получившей дальнейшее развитие в работах Воллебена (см., например, [1]).

В рамках этой модели валентность связана со степенью заселенности двух различных электронных конфигураций состояния f -электрона ($4f^n$ и $4f^{n+1}$). Заселенность определяется простым выражением

$$\frac{1}{v_n} = 1 + \frac{M_{n+1}}{M_n} \exp(-E_x/T^*), \quad (1)$$

v_n — заселенность состояния $4f^n$; $E_x = E_{f^{n+1}} - E_{f^n}$ — межконфигурационная энергия; M_{n+1} , M_n — кратности вырождения; $T^* = T + T_f$, где T — термодинамическая температура; T_f — температура межконфигурационных флуктуаций, характеризующая скорость флуктуаций f -электрона между двумя конфигурациями ($T_f \sim 1/\tau_f$, τ_f — средний период флуктуаций).

Имеющиеся экспериментальные данные о ПВ-системах позволяют связать эффективный радиус иона с заселенностью f -оболочки. В приближении, когда состояние f -электрона описывается совокупностью двух конфигураций, выражение для температурной зависимости среднего (эффективного) периода решетки может быть записано в виде

$$a(T) = a^{f^{n+1}}(T) [1 - v_n(T)] + a^{f^n}(T) v_n(T), \quad (2)$$

здесь v_n — заселенность $4f^n$ -состояния;

$$a^{f^{n+1}}(T) = a_0^{f^{n+1}} \left(1 + \int_0^T \alpha_{ph}(T) dT \right), \quad a^{f^n}(T) = a_0^{f^n} \left(1 + \int_0^T \alpha_{ph}(T) dT \right), \quad (3)$$

$a_0^{f^n}$, $a_0^{f^{n+1}}$ — параметры решетки при $T=0$ К для гипотетических соединений со стабильными валентными состояниями РЗ-иона f^n и f^{n+1} ; $\alpha_{ph}(T)$ — КТР для соединений со стабильной валентностью, определяемый ангармонизмом тепловых возбуждений кристаллической решетки.

Формулы (3) получены с точностью до членов 1-го порядка по $\alpha_{ph}(T)$. В формуле (2) пренебрегается зависимостью от заселенности f -оболочки вклада электронов проводимости в межзонное взаимодействие.¹ Таким образом, окончательное выражение для $a(T)$ имеет вид

$$a(T) = \left(1 + \int_0^T \alpha_{ph}(T) dT \right) [a_0^{f^{n+1}} (1 - v_n(T)) + a_0^{f^n} v_n(T)]. \quad (4)$$

Тогда КТР ПВ-системы определяется выражением

$$a(T) = \frac{d \ln a(T)}{dT} = \frac{\alpha_{ph}(T)}{1 + \int_0^T \alpha_{ph}(T) dT} + \frac{dv_n(T)}{dT} \left(\frac{a_0^{f^n}}{a_0^{f^{n+1}}} - 1 \right) \times \\ \times \left[1 + v_n(T) \left(\frac{a_0^{f^n}}{a_0^{f^{n+1}}} - 1 \right) \right]^{-1}. \quad (5)$$

Учитывая, что $\alpha_{ph}(T) \sim 10^{-5} \div 10^{-4} T^{-1}$, величина интеграла $\int_0^T \alpha_{ph}(T) dT$ при $T \sim T_{\text{ком}}$ не превышает от $10^{-3} - 10^{-2} \ll 1$. Знаменатель второго слагаемого (5) также близок к 1 в силу малости $(a_0^{f^n}/a_0^{f^{n+1}} - 1) \sim 10^{-2}$ ($v_n(T) \ll 1$).

Следовательно, приближенно формула (5) может быть переписана в виде

$$a(T) = \alpha_{ph}(T) - \frac{dv_n(T)}{dT} \left(1 - \frac{a_0^{f^n}}{a_0^{f^{n+1}}} \right) = \alpha_{ph}(T) + a_v(T) \quad (6)$$

¹ В дальнейшем (см. (5)) используется по существу более слабое допущение о температурной независимости этого вклада.

и полный КТР определяется суммой двух вкладов — фононного и от валентных флуктуаций. Из вида $\alpha_v(T)$ следует, что в модели Сейлса—Воллебена $\alpha_v(T)=0$ при $T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$, а знак $\alpha_v(T)$ зависит от того, какое состояние $4f^n$ или $4f^{n+1}$ является основным. Если основное состояние E_0 соответствует меньшему радиусу иона (т. е. конфигурации $4f^n$), то при повышении температуры начинает заселяться второй уровень E_{ex} , соответствующий конфигурации $4f^{n+1}$ с большим радиусом РЗ-иона, и, сле-

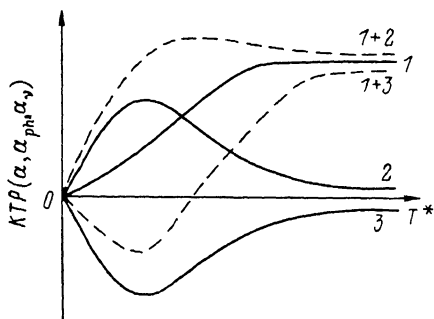


Рис. 1. Температурная зависимость КТР для ПВ-соединения.

1 — решеточный (нормальный) вклад в КТР $\alpha_{ph}(T)$; 2 — вклад в КТР от ПВ-состояния с конфигурацией основного уровня $4f^n$, $\alpha_v(T) > 0$; 3 — вклад в КТР от ПВ-состояния с конфигурацией основного уровня $4f^{n+1}$, $\alpha_v(T) < 0$.

довательно, появляется дополнительный вклад в расширение. Когда температура оказывается существенно больше, чем расстояние между уровнями E_x , то этот дополнительный вклад становится несущественным. В случае, когда основное состояние соответствует конфигурации $4f^{n+1}$, дополнительный вклад в тепловое расширение в соответствии с этой мо-

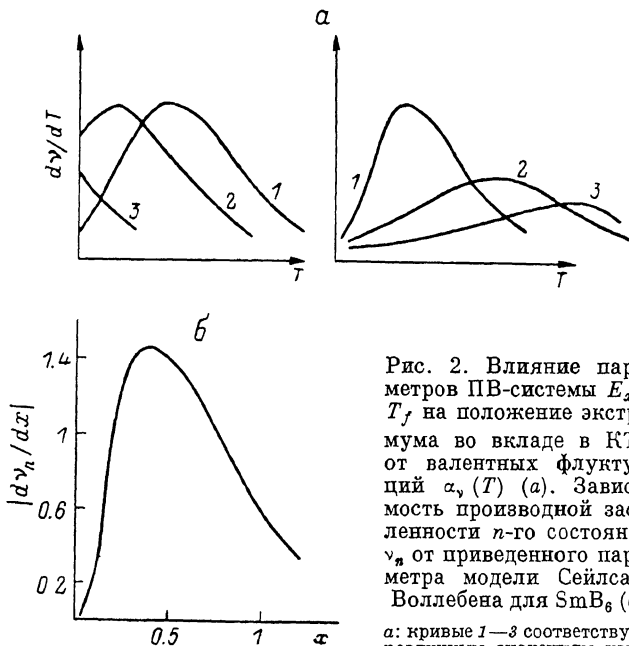


Рис. 2. Влияние параметров ПВ-системы E_x и T_f на положение экстремума во вкладе в КТР от валентных флуктуаций $\alpha_v(T)$ (а). Зависимость производной заселенности n -го состояния ν_n от приведенного параметра модели Сейлса—Воллебена для SmB_6 (б).

а: кривые 1—3 соответствуют различным значениям изменяющегося параметра. $T_{f1} <$

$< T_{f2} < T_{f3}$, $E_x = \text{const}$ (слева) и $E_{x1} < E_{x2} < E_{x3}$, $T_f = \text{const}$ (справа); б: $d\nu_n/dx = A \exp(-1/x) [A + \exp(-1/x)]^{-2}$, $A = A_{\text{Sm}} = M_{n+1}/M_n = 1/\beta$, $\alpha = T^*/E_x$.

делью является отрицательным. На рис. 1 проиллюстрирован характер температурных зависимостей основных вкладов КТР в обоих случаях. Амплитуда экстремума в КТР определяется соотношением кратностей вырождения уровней E_0 и E_{ex} и расщеплением E_x , а его положение соотношением между температурой T и E_x , T_f . Производная

$$\frac{\partial \nu_n}{\partial T} \equiv \frac{1}{E_x} \frac{\partial \nu_n}{\partial (T^*/E_x)} \quad (7)$$

по существу определяет влияние на КТР состояния с ПВ (см. (6)).

Таким образом, изменение положения экстремума T_m может быть однозначно связано с изменением отношения T_f/E_x , так как после учета решеточной составляющей, которую можно считать слабо зависящей от валентности, экстремум в $\alpha_v(T)$ определяется соотношением $T_m^*/E_x = (T_m + T_f)/E_x$. Уменьшению T_f/E_x соответствует рост T_m , а росту T_f/E_x соответствует уменьшение T_m , причем влияние параметров E_x и T_f на экстремум различно: изменение E_x ведет наряду со сдвигом к изменению амплитуды экстремума и ширины, а изменение T_f — только к изменению положения экстремума (рис. 2, а).

Для экспериментального изучения взаимосвязи характера температурной зависимости КТР с параметрами, определяющими состояние ПВ-системы, необходим объект исследований, позволяющий изменять валент-

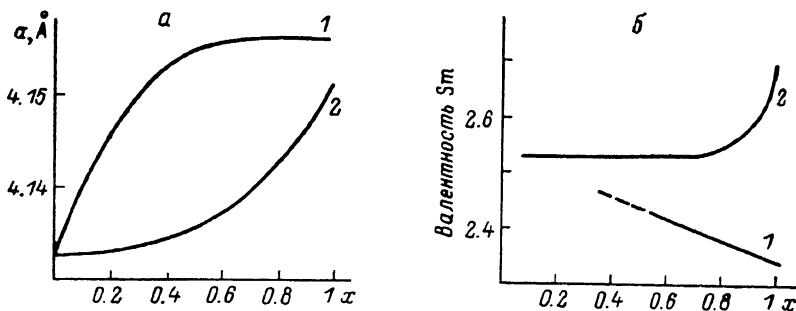


Рис. 3. Зависимость параметров решетки (а) и валентности (б) от концентрации La и Ca в $\text{Sm}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ (1), $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{B}_6$ (2).

ность в некоторых пределах. Удобный класс соединений такого типа образуют соединения на основе SmB_6 — хорошо известной системы [4] с валентностью самария ≈ 2.6 при $T=300$ К. Авторами [5] установлено, что введение в кристаллическую решетку SmB_6 атомов со стабильной целочисленной валентностью изменяет валентное состояние ионов самария. При введении двухвалентных атомов с большим, чем у Sm, ионным радиусом² (Ca^{2+}) происходит увеличение периода решетки борида и постепенное возрастание эффективной валентности (рис. 3). При введении трехвалентных атомов (La^{3+}) период решетки также увеличивается, а конфигурационное состояние ионов Sm смещается в сторону меньших значений эффективной валентности, но не достигает целочисленного значения (рис. 3).

Зависимость валентности, измеренной при фиксированной температуре, от концентрации примесного иона в рамках модели Сейлса—Воллебена может быть связана с изменением энергии E_x или параметра взаимодействия T_f между двумя электронными конфигурациями ($4f^{n+1}$ и $4f^n + e^-$). Литературные данные по температурным зависимостям периодов решетки SmB_6 и $\text{Sm}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{B}_6$ [7] недостаточно подробны и не могут дать полного ответа на поставленную в работе задачу.

Представляет интерес провести исследование температурной зависимости периода решетки и КТР твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$. Для экспериментов использовались наряду с SmB_6 образцы составов $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{B}_6$ и $\text{Sm}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{B}_6$, так как вблизи этих концентраций наблюдается наибольшее отклонение от линейной концентрационной зависимости периода решетки, а изменение валентности существенно неравнозначно. Образец $\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{B}_6$ был выбран в связи с тем, что при $0 < x < 0.8$ добавка Ca слабо влияет на валентность, а при $x > 0.8$ величина валентности возрастает до 2.75 [5] (рис. 3, б). Для оценки фоновой вклада проводились измерения температурной зависимости периода решетки и КТР соединений со стабильной валентностью: LaB_6 и CaB_6 .

² Ионные радиусы определяются следующими величинами: $R_{\text{Sm}^{3+}} = 0.97 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ca}^{2+}} = 1.04 \text{ \AA}$, $R_{\text{La}^{3+}} = 1.04 \text{ \AA}$ [6].

1. Эксперимент

Образцы для исследования были получены методом восстановления оксидов металла бором. Трехкомпонентные твердые растворы $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{B}_6$, $\text{Sm}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{B}_6$ и $\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{B}_6$ получены восстановлением в вакууме смеси оксидов La, Sm и Ca. Sm бором.

Фазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение). Все наблюдаемые рефлексы относились к решетке кубической сингонии CaB_6 . Других фаз обнаружено не было. Периоды решетки при $T = 295 \text{ K}$ составили: для SmB_6 ($4.1326 \pm 10^{-4} \text{ \AA}$), $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{B}_6$ ($4.1518 \pm 10^{-4} \text{ \AA}$), $\text{Sm}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{B}_6$ ($4.1373 \pm 10^{-4} \text{ \AA}$), $\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{B}_6$ ($4.1490 \pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$).

Измерения температурной зависимости периодов решетки проводились рентгеновским методом на порошковых образцах с кремниевым эталоном. Использовалось излучение CuK_α . Для обеспечения широкого температурного интервала использовался гелиевый криостат для рентгеновского дифрактометра [7] с угловым диапазоном $0 < 2\theta < 140^\circ$. Температура изменялась от 4.3 до 300 K.

Температурная зависимость периодов решетки $a(T)$ для SmB_6 , $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{B}_6$, LaB_6 , $\text{Sm}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{B}_6$, $\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{B}_6$, CaB_6 приведена на рис. 4. Для полученных результатов характерны следующие закономерности. Для соединений LaB_6 и CaB_6 со стабильной валентностью наблюдается типичное для таких систем расширение решетки. Для систем

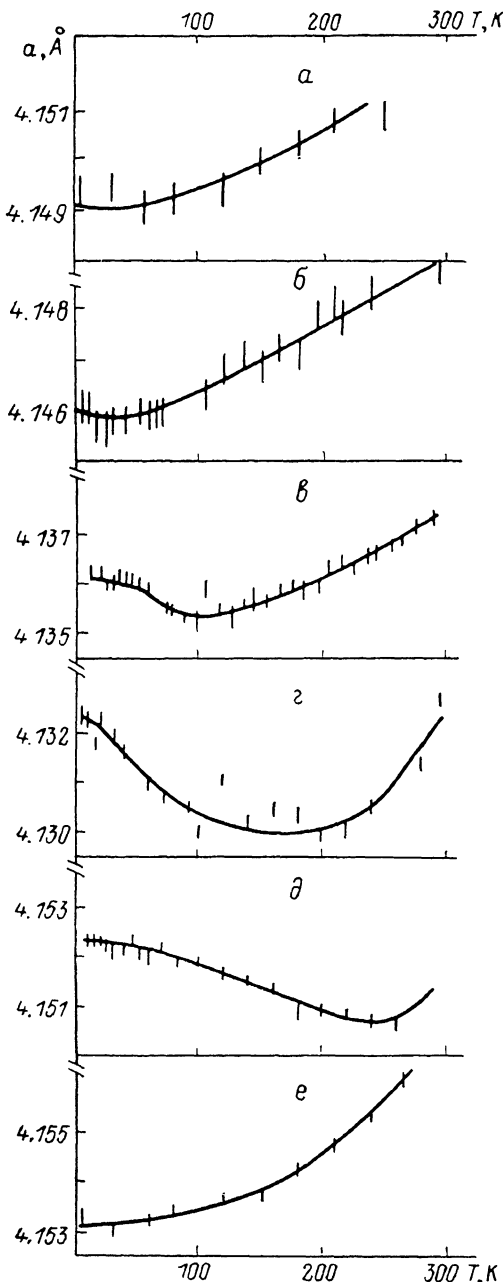


Рис. 4. Температурная зависимость параметров решетки $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{B}_6$ (a—e) $\text{Sm}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ (d, e).

Линии на графиках соответствуют сглаженной сплайн-интерполяцией по экспериментальным значениям параметров решетки кривой $a(T)$. a — CaB_6 , б — $\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{B}_6$, в — $\text{Sm}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{B}_6$, г — SmB_6 , д — $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{B}_6$, е — LaB_6 .

SmB_6 , $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{B}_6$, $\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{B}_6$ и $\text{Sm}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{B}_6$ характерны одни и те же качественные особенности зависимости $a(T)$: сжатие решетки при повышении температуры, минимум и последующее расширение решетки. Однако при введении La наблюдается смещение минимума в зависимости $a(T)$ в сторону более высоких температур ($\sim 250 \text{ K}$), что качественно согласуется с данными работы [8], а при введении Ca — в сторону более низких температур ($\sim 100 \text{ K}$ для $\text{Sm}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{B}_6$ и $\sim 40 \text{ K}$ для $\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{B}_6$). Для

дальнейшего анализа использовалась температурная зависимость КТР $\alpha(T) = d \ln a(T) / dT$ каждого из соединений, полученная путем дифференцирования сглаженной сплайн-интерполяцией по экспериментальным значениям периода решетки кривой $a(T)$ (рис. 5). Средняя ошибка КТР $\sim 1 \cdot 10^{-6}$.

2. Обсуждение результатов

В SmB_6 возможны две конфигурации f -оболочки $4f^{n+1}$ и $4f^n$: $\text{Sm}^{2+} (4f^6)$ — основной терм ${}^7F_0 (J=0)$ и $\text{Sm}^{3+} (4f^5)$ — основной терм ${}^6H_{5/2} (J=5/2)$ с кратностью вырождения $M_n=1$ и 6 соответственно. Тонкая структура этого термина определяется взаимодействием с кристаллическим электрическим полем (КЭП). Хотя прямых измерений КЭП в SmB_6 не проводи-

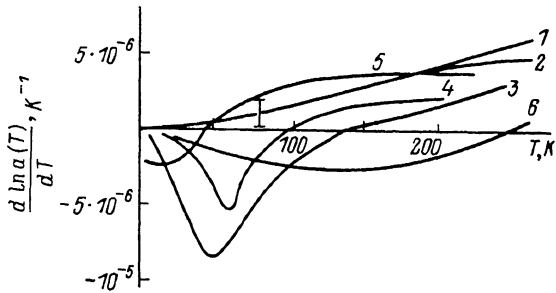


Рис. 5. Температурная зависимость КТР.

1 — LaB_6 , 2 — CaB_6 , 3 — SmB_6 , 4 — $\text{Sm}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{B}_6$, 5 — $\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{B}_6$, 6 — $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{B}_6$.

лось, но экстраполяция результатов для изоструктурного соединения CeB_6 , исследованного с помощью рамановской и нейтронной спектроскопий, дает величину расщепления $\Gamma_8 - \Gamma_7 \approx 100$ К (Γ_8 — основное состояние), что существенно меньше энергии первого возбужденного состояния конфигурации $4f^6$. Как видно из экспериментальных данных, зависимость $\alpha(T)$ имеет отрицательный экстремум. Учитывая, что радиус иона Sm^{2+} больше радиуса иона Sm^{3+} (интерполированные по ряду RB_6 периоды решетки для Sm^{2+}B_6 и Sm^{3+}B_6 составляют $a=4.186$ и 4.115 Å для $T=300$ К и $a=4.182$ и 4.111 Å для $T=0$ К соответственно [8]), этот результат позволяет сделать вывод о более низкой энергии состояния $4f^6$, т. е. основным в SmB_6 является состояние с меньшей валентностью и соответственно большим радиусом.

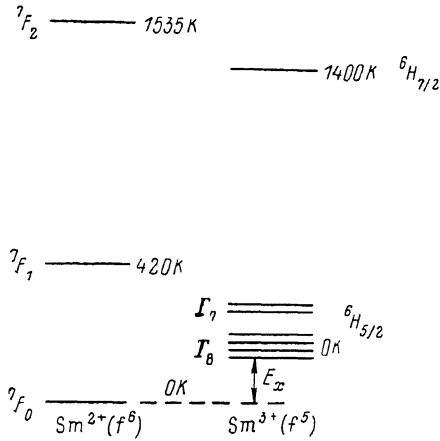


Рис. 6. Схема нижних уровней двух конфигураций f -оболочки иона Sm в SmB_6 . Расщепление в КЭП — пересчет по данным для CeB_6 .

Схема уровней энергии, позволяющая качественно проанализировать изменение валентного состояния иона Sm в SmB_6 и в твердых растворах замещения на его основе по термодинамической модели [3], приведена на рис. 6. Существенной особенностью этой схемы является относительно небольшое (по сравнению с другими РЗМ) расстояние между основным (7F_0) и первым возбужденным (7F_1) состоянием конфигурации $4f^6$ иона Sm^{2+} ($E_J=420$ К [7]). В связи с этим следует ожидать возрастания статвеса состояния $4f^6$ при $T \geq 300$ К, что должно проявляться в характере температурной зависимости заселенности v_n и, следовательно, валентности ионов Sm

$$V(T) = 2(1 - v_n(T)) + 3v_n(T).$$

В частности, этим обуславливается снижение максимальной валентности ($T \rightarrow \infty$) по сравнению с расчетной величиной в двухуровневой схеме $V_{(2)}=2.86$ до величины $V_{(3)} \geq 2.34$.

Существенной особенностью полученных экспериментальных результатов является зависимость температуры T_m , соответствующей экстремуму $\alpha(T)$, от состава образца. $T_m = 20 \pm 10$ К, 60 ± 10 К, 50 ± 10 К, 130 ± 10 К для $\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{B}_6$, $\text{Sm}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{B}_6$, SmB_6 , $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{B}_6$ соответственно.

Как было показано выше, изменение T_m связано с изменением приведенного параметра модели T_f/E_x . Легирование La приводит к росту T_m и соответственно уменьшению T_f/E_x скорее всего за счет увеличения E_x , так как наряду с падением амплитуды наблюдается размытие особенности в $\alpha(T)$ (рис. 2, а). Легирование Ca в $\text{Sm}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{B}_6$ практически не изменило T_f/E_x , а в $\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{B}_6$ увеличило этот параметр (уменьшилась T_m). В последнем случае трудно однозначно сказать об изменении только E_x (уменьшение) или T_f (рост), так как невозможно исключить влияние на амплитуду экстремума изменения соотношения числа ионов самария и кальция при замещении. Следует отметить изменение знака $\alpha(T)$ (разность кривых 5—2 на рис. 5) в образце $\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{B}_6$. Возможной физической причиной этого является увеличивающийся с уменьшением E_x эффект заселения мультиплета 7F_1 при повышении температуры.

С отмеченным характером изменения T_f/E_x при замещении самария можно связать наблюдаемую в $\text{Sm}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ и $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{B}_6$ концентрационную зависимость валентности при фиксированной температуре (рис. 3, б) [5]. Добавление La в SmB_6 приводит к непрерывному уменьшению валентности от 2.6 до 2.4, что может быть объяснено, в согласии с данными по КТР, ростом E_x и соответствующим уменьшением статвеса состояния $4f^5$ (${}^6H_{5/2}$). Добавка кальция, по данным L_{III} -спектроскопии [5] для 300 К, при $0 < x < 0.8$ слабо влияет на валентность, но при $x > 0.8$ валентность возрастает до 2.75. Измерения КТР $\text{Sm}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{B}_6$ демонстрируют соответствующий этим изменениям характер концентрационной зависимости T_f/E_x , т. е. позволяют предположить, что при переходе от $\text{Sm}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{B}_6$ к $\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{B}_6$ увеличивается статвес состояния $4f^6$.

Учитывая, что данные по зависимости $V(T)$ для SmB_6 [8] указывают на насыщенный характер валентности при $T > 200$ К, можно оценить E_x величиной 300—400 К. Для SmB_6 оценку E_x можно получить непосредственно из формулы для dv_n/dT (7). Предположив, что $A = M_{n+1}/M_n$ лежит в интервале 0.2—0.7 (в зависимости от вклада состояния 7F_1), из экспериментальной величины экстремума $\alpha(T)$ получаем $E_x \sim 500 \div 1000$ К. Учитывая простоту используемой модели, можно считать, что два подхода к оценке E_x дают удовлетворительно согласующиеся результаты.

Из рис. 2, б, где представлена зависимость производной v_n от T_f/E_x для SmB_6 , следует, что экстремум $dv_n/d(T^*/E_x)$ достигается при величине $T_f/E_x = 0.3 \dots 0.4$. Исходя из этого соотношения, можно далее оценить величину T_f для SmB_6 , учитывая, что $T_m \approx 60$ К. Величина T_f в этом случае составляет $\sim 40 \div 100$ К. То, что $T_f \leq 100$ К, позволяет ожидать [9] существенных эффектов в фононных спектрах SmB_6 , обусловленных рядовыми флуктуациями. Такие эффекты наблюдались с помощью неупругого рассеяния нейтронов в SmS [10], $\text{Sm}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{S}$ [11] под давлением, где отмечалось смягчение и сильное демпфирование LA-моды в направлении $[\xi\xi\xi]$, а также смягчение LO-моды в том же направлении. Для SmB_6 на основе рамановских экспериментов [12] предсказывается смягчение фононной LO-моды F_{1u} (с энергией порядка 20 мэВ) в направлении $[\xi 00]$ 3В ОЦК решетки.

Таким образом, выполненные измерения температурной зависимости КТР и их анализ на основе простой термодинамической модели с двумя феноменологическими параметрами позволили связать особенности КТР с характером изменения валентного состояния самария при его замещении двух- и трехвалентными ионами в системах твердых растворов $\text{Sm}(\text{La}, \text{Ca})\text{B}_6$.

Полученные на основе модели оценки масштаба параметров $E_x \sim 500$ К, $T_f \sim 100$ К позволяют предположить существование аномального смягчения продольных фононных мод акустической и мягкой оптической ветвей.

Авторы признательны К. А. Кикоину за стимулирующие дискуссии, Н. М. Паровику, М. Д. Мирошниченко за помощь и поддержку в работе.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Wohlleben D. K.* Valence Fluctuation in Solids, ed. L. M. Falikov, 1981, p. 1—9.
- [2] *Muller-Hartmann E.* Sol. St. Commun., 1979, vol. 31, N 2, p. 113—116.
- [3] *Sales B. C., Wohlleben D. K.* Phys. Rev. Lett., 1975, vol. 35, N 19, p. 1240—1245.
- [4] *Блохин С. М., Вайнштейн Э. З., Падерно Ю. Б.* ФТТ, 1964, т. 6, № 10, с. 2909—2912.
- [5] *Финкельштейн Л. Д., Ефремова Н. Н., Коновалова Е. С., Падерно Ю. Б.* ФТТ, 1981, т. 23, № 11, с. 3465—3467.
- [6] *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 376 с.
- [7] *Алексеев П. А., Лазуков В. Н., Мирошниченко М. Д.* и др. ПТЭ, 1988, № 1, с. 248.
- [8] *Tarascon J. M., Isikawa Y. I.* J. Physiq., 1981, vol. 41, N 10, p. 1141—1145.
- [9] *Kiramoto Y., Muller-Hartmann E.* Valence Fluctuation in Solids, ed. L. M. Falikov, 1981, p. 139—145.
- [10] *Mook H. A., McWhan D. B., Holtzberg F.* Phys. Rev. B, 1982, vol. 25, N 6, p. 4321—4324.
- [11] *Mook H. A., Holtzberg F.* Valence Fluctuation in Solids, ed. L. M. Falikov, 1981, p. 113—118.
- [12] *Zirngiebl E., Blumenroder S., Mock R., Güntherodt G.* JMMM, 1986, vol. 54—57, p. 359—360.

Поступило в Редакцию
12 января 1988 г.