

**НЕКОМПЛЕКТНОСТЬ Sm-ПОДРЕШЕТКИ И ВАЛЕНТНАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ В СОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ  $\text{SmB}_6$** 

*Е. В. Нефедова\**, *П. А. Алексеев\**, *Е. С. Клементьев*, *В. Н. Лазуков\**, *И. П. Садиков\**,  
*М. Н. Хлопкин*, *М. Б. Цетлин*, *Е. С. Коновалова<sup>а</sup>*, *Ю. Б. Падерно<sup>а</sup>*

*Российский научный центр «Курчатовский Институт»  
123182, Москва, Россия*

*<sup>а</sup> Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича  
Национальной академии наук Украины  
252680, Киев, Украина*

Поступила в редакцию 19 июня 1998 г.

Измерены магнитная восприимчивость, электросопротивление, теплоемкость, коэффициент теплового расширения  $\text{SmB}_6$ ,  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  и  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) в области температур  $T = 4\text{--}300$  К. Изучены дисперсионные кривые акустических фононных ветвей в разбавленных лантаном образцах. Совместный анализ полученных результатов подтверждает существование активационной щели в спектре электронных состояний как в нестехиометрическом, так и в допированном лантаном соединениях. Аномалии в электронной компоненте коэффициента теплового расширения связаны в значительной степени с температурным изменением валентности и, так же как магнитная восприимчивость, отражают особенности спектра возбуждений  $f$ -электронов. Оказалось, что допирование лантаном не приводит к значительным изменениям аномалий фононного спектра  $\text{SmB}_6$ . Установлено, что однородное промежуточно-валентное состояние иона самария достаточно устойчиво и сохраняется при нарушении комплектности Sm-подрешетки.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Гексаборид самария ( $\text{SmB}_6$ ) известен как первое из открытых валентно-нестабильных соединений. Его свойства интенсивно исследовались, начиная с 70-х годов, по мере получения все более качественных образцов. Это соединение привлекало повышенное внимание благодаря двум характерным особенностям. Во-первых, в  $\text{SmB}_6$  обнаружена необычно узкая щель ( $\sim 5$  мэВ) в спектре электронных состояний. Существование щели подтверждается многочисленными экспериментами по электросопротивлению, эффекту Холла, теплоемкости [1–4], а также оптическими измерениями [5–7]. Природа щели в  $\text{SmB}_6$  обсуждалась с разных позиций. Она трактуется как гибридизационная [8], как следствие вигнеровской кристаллизации в металле [9] или формирования экситонного состояния в промежуточно-валентной фазе [10]. Предполагается, что щель в плотности электронных состояний исчезает при допировании  $\text{SmB}_6$  другими редкоземельными (РЗ) ионами [11] или при приложении давления [12]. Однако в работе [13], где исследовалось влияние легирования на гибридизационную щель по электросопротивлению, обнаружено, что щель сохраняется во всех соединениях на основе  $\text{SmB}_6$ , в которых существует состояние с промежуточной валентностью. Таким образом, нет однозначного

\* E-mail: paval@sftt.kiae.su

ответа на вопрос, исчезает ли щель или происходит смещение уровня Ферми относительно щели.

Вторая особенность этого соединения заключается в том, что ионы самария в  $\text{SmB}_6$  находятся в промежуточно-валентном состоянии. Валентность иона самария при комнатной температуре, оцененная по постоянной решетки, магнитной восприимчивости,  $L_{\text{III}}$ -краю поглощения, эффекту Мессбауэра составляет  $\approx 2.55 \pm 0.03$  [14–16]. Принято считать, что валентная нестабильность РЗ ионов характеризуется наличием зарядовых и спиновых флуктуаций с характерным временем  $\tau \sim 10^{-12}$ – $10^{-13}$  с. Зарядовые флуктуации при определенных условиях должны влиять на спектры решеточных возбуждений, спиновые — проявляться в спектре магнитных возбуждений. Действительно, результаты измерения фононных дисперсионных кривых  $\text{SmB}_6$  [17] демонстрируют общее смягчение акустических и низколежащих оптических фононов по сравнению с изоструктурным  $\text{LaB}_6$ . Кроме того, обнаружены отчетливые аномалии для продольных акустических ветвей вдоль направлений [110] и [111] и дополнительная мода, которая расположена в энергетической щели между акустической и оптической ветвями. Ряд важных результатов был получен также при исследовании спектра магнитных возбуждений  $\text{SmB}_6$  [18, 19]. В частности, в магнитной составляющей спектра неупругого рассеяния нейтронов наряду с широкими, бесструктурными пиками, связанными с межмультиплетными переходами, при низких температурах ( $T < 40$  К) обнаружено узкое низкоэнергетическое возбуждение с необычными свойствами. Недавно было предложено объяснение специфических особенностей как фононного, так и магнитного спектров возбуждений на основе экситонной модели, где ключевым фактором является формирование смешанного квантовомеханического состояния для каждого иона Sm [20, 21]. Альтернативная модель, объясняющая спектр электронных состояний и магнитных возбуждений  $\text{SmB}_6$ , была развита в работе [22]. Она основана на идее о смешанно-валентном (неоднородном) состоянии ионов Sm в  $\text{SmB}_6$ . Однако ни одна из этих моделей не свободна от некоторых трудностей при обосновании исходных приближений. При этом для обеих моделей довольно критичными являются как изменение средней валентности, так и концентрация свободных носителей. В связи с этим представляет интерес исследовать трансформацию свойств  $\text{SmB}_6$  при изменении валентного состояния ионов самария.

Величина валентности ионов самария в  $\text{SmB}_6$  может варьироваться при помощи замещения Sm на двух- и трехвалентные ионы других элементов. При замещении в РЗ подрешетке  $\text{SmB}_6$  ионов Sm на ионы  $\text{La}^{3+}$  происходит уменьшение валентности иона самария [23]. Для ряда образцов типа  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$  достаточно детально были изучены кинетические и магнитные свойства [15]. Другим способом изменения валентности ионов Sm в  $\text{SmB}_6$ , причем без внедрения инородных атомов в РЗ подрешетку, является создание дефицита ионов самария ( $\text{Sm}_x\text{B}_6$ ). При этом кристаллическая структура оказывается устойчивой в весьма широком диапазоне концентрации самария. По результатам измерений магнитной восприимчивости, периода решетки,  $L_{\text{III}}$ -края поглощения валентность иона самария в  $\text{Sm}_x\text{B}_6$  ( $x = 0.7$ – $0.9$ ) остается заметно отличной от целочисленной и сдвигается в направлении к  $3^+$  ( $\nu(300 \text{ К}) \approx 2.63 \pm 0.03$ ) [24–26]. Существующий ряд экспериментальных работ по исследованию физических свойств нестехиометрического гексаборида самария весьма ограничен. Он включает в себя измерения периода решетки и магнитной восприимчивости в диапазоне относительно высоких температур ( $T > 80$  К), в то время как особенности промежуточно-валентного состояния наиболее ярко проявляются при более низких температурах. Следует отметить, что нестехиомет-

рическое соединение  $\text{Sm}_x\text{B}_6$  само по себе заслуживает особого внимания благодаря его устойчивости при большом количестве вакансий (до 30%).

Цель настоящей работы заключалась в изучении и совместном анализе магнитных, кинетических (электросопротивления) и термодинамических (теплоемкости, теплового расширения) свойств на одних и тех же образцах стехиометрического  $\text{SmB}_6$ ,  $\text{Sm}$ -дефицитного  $\text{Sm}_{0,8}\text{B}_6$  и допированного лантаном ( $\text{Sm}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ ,  $x = 0,8, 0,9$ ) соединений в широком интервале температур 4–300 К (в случае теплоемкости  $2 < T < 45$  К), а также изучении влияния замещения на особенности фоновой спектра  $\text{SmB}_6$ .

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

Порошковые образцы были получены боротермическим восстановлением оксида  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  при изменении соотношения количеств оксида и бора в Институте проблем материалловедения НАНУ (Киев). Однофазность всех образцов и соответствие их кубической структуре типа  $\text{CaB}_6$  были установлены с помощью рентгеновской дифракции.

С целью уточнения структурных параметров соединений  $\text{Sm}_x\text{B}_6$  и  $\text{La}_x\text{B}_6$  ( $x = 0,8, 1$ ) проведен ритвальдовский полнопрофильный анализ методом рентгеновской и нейтронной дифракции при комнатной температуре в интервале углов  $2\theta = 20\text{--}160^\circ$ . В процессе уточнения структуры варьировались следующие параметры: масштабный фактор, параметры фона, форма пиков, период решетки, параметрическая позиция атома бора, заселенности позиций атомов  $\text{Sm}$  и бора. В силу малого интервала изменений переданного импульса тепловые факторы атомов РЗ и бора брались из литературы [27, 28] и не варьировались при подгонке. Обработка нейтронных данных проводилась с учетом поглощения РЗ ионами и бором. Полнопрофильный анализ показал, что при нарушении стехиометрии происходит уменьшение периода решетки ( $a = 4.1344 \pm 0.0003 \text{ \AA}$  для  $\text{SmB}_6$ ,  $a = 4.1278 \pm 0.0003 \text{ \AA}$  для  $\text{Sm}_{0,8}\text{B}_6$ ,  $a = 4.1563 \pm 0.0003 \text{ \AA}$  для  $\text{LaB}_6$ ,  $a = 4.1555 \pm 0.0003 \text{ \AA}$  для  $\text{La}_{0,8}\text{B}_6$ ) при практически неизменном параметре позиции атомов бора, а также подтвердил, что отношение заселенностей позиций РЗ атома и атомов бора не противоречит структурным формулам. Значения периода решетки при  $T = 300 \text{ K}$  для  $\text{Sm}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{B}_6$  и  $\text{Sm}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{B}_6$  составили соответственно  $4.1449 \pm 0.0003 \text{ \AA}$  и  $4.1366 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ .

Измерения температурных зависимостей периода решетки на поликристаллических образцах осуществлялись с помощью рентгеновской дифракции ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) на установке ДРОН-3 в интервале углов  $2\theta = 120\text{--}160^\circ$  с использованием гелиевого рефрижератора замкнутого цикла в области  $T = 10\text{--}300 \text{ K}$ . Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения  $\alpha$ ,

$$\alpha = \frac{1}{a} \frac{da}{dT}, \quad (1)$$

получались путем дифференцирования предварительно сглаженных полиномами третьей степени температурных зависимостей периодов решетки.

Измерения температурных зависимостей теплоемкости  $C(T)$  в интервале температур от 2 до 45 К проводились в адиабатическом калориметре [29].

Возможное влияние дефектности решетки на теплоемкость и коэффициент теплового расширения оценивалось на основе сопоставления полученных данных для лантановых соединений  $\text{La}_x\text{B}_6$  ( $x = 0,8, 1$ ). Учет решеточного вклада в тепловое расширение осуществлялся путем вычитания соответствующих зависимостей для соединений  $\text{Sm}_x\text{B}_6$

и  $\text{La}_x\text{B}_6$  ( $x = 0.8, 1$ ), поскольку последние являются структурными аналогами, но ионы La имеют пустую  $f$ -оболочку.

Измерения электросопротивления проводились четырехконтактным методом в интервале температур 4–300 К.

Магнитная восприимчивость измерялась на магнитометре с величиной напряженности магнитного поля 50 Э. Температурный интервал измерений составлял 1.5–300 К для образца  $\text{SmB}_6$  и 5–300 К для  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$ .

Для получения дисперсионных кривых акустических фононов использовались монокристаллические дважды изотопные образцы  $^{154}\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x^{11}\text{B}_6$  ( $x = 0.1, 0.22$ ) объемом  $0.25 \text{ см}^3$  ( $x = 0.22$ ) и  $0.1 \text{ см}^3$  ( $x = 0.1$ ), полученные из стержней, выплавленных методом бестигельной зонной плавки из поликристаллического материала в ИПМ НАНУ. Измерения проводились на трехосном кристаллическом спектрометре 2Т1 (Лаборатория Леона Бриллюэна, Сакле, Франция), который обеспечивает высокий поток монохроматических нейтронов на образце, что необходимо в экспериментах со столь малыми и достаточно сильно поглощающими нейтроны (в силу остаточных примесей сильнопоглощающих изотопов Sm и бора) образцами. Измерения проводились в основном в режиме постоянного переданного импульса с фиксированной конечной энергией  $E_f = 13.7 \text{ мэВ}$  ( $k_f = 2.66 \text{ \AA}^{-1}$ ), в отдельных случаях в режиме  $E = \text{const}$ . В качестве монохроматора и анализатора использовался пирографит (отражение 002), с помощью пирографитового фильтра подавлялись высшие порядки отражений. Температура стабилизировалась гелиевым рефрижератором замкнутого цикла.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

#### Магнитная восприимчивость

На рис. 1 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  для образцов  $\text{SmB}_6$ ,  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$ , а также для  $\text{Sm}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{B}_6$  [15]. Зависимость  $\chi(T)$  для  $\text{SmB}_6$  хорошо согласуется с результатами, полученными в [30, 31]. Для всех соединений экспериментальная зависимость магнитной восприимчивости отличается от расчетной для свободных ионов самария ( $\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ ). Из рисунка видно, что для некомплектных по Sm-подрешетке образцов температурные зависимости магнитной восприимчивости изменяются в соответствии с изменением валентности по отношению к гексабориду самария и приближаются к кривым для соответствующих ионов с целочисленной валентностью. Температурные зависимости  $\chi(T)$  претерпевают качественные изменения в диапазоне температур  $2 < T < 100 \text{ К}$ . Характерный для  $\text{SmB}_6$  максимум при  $T \simeq 50 \text{ К}$  на кривой  $\chi(T)$  исчезает или смещается в область более низких температур при нарушении стехиометрии и смещается в область несколько больших температур в допированном лантаном соединении.

#### Электросопротивление

На рис. 2 представлены температурные зависимости электросопротивления для моно- и поликристаллического  $\text{SmB}_6$ , нестехиометрического  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$ , а также результаты для  $\text{Sm}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{B}_6$  из [13]. Как для монокристалла, так и для поликристалла  $\text{SmB}_6$  наблюдается резкое увеличение сопротивления с понижением температуры. Температурные зависимости имеют прямолинейные участки, характерные для активационного

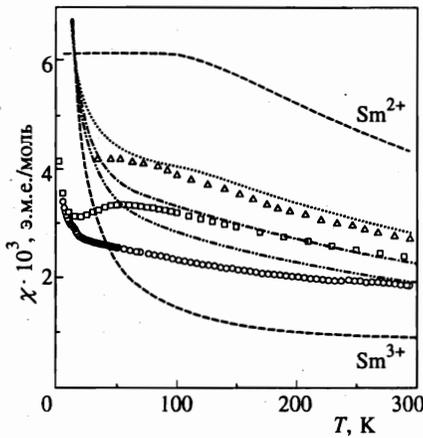


Рис. 1

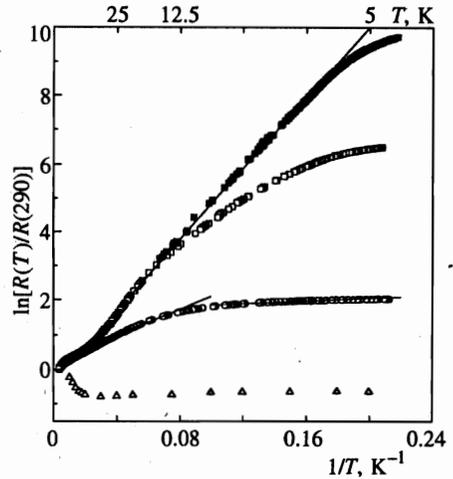


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов  $\text{SmB}_6$  ( $\square$ ),  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  ( $\circ$ ),  $\text{Sm}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{B}_6$  ( $\Delta$ , [15]). Штрихи — расчетные кривые для свободных ионов  $\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ ; пунктир — расчетная кривая для  $\text{Sm}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{B}_6$  в предположении неоднородного состояния ионов Sm (см. текст) ( $\chi_{\text{calc}} = 0.56\chi(\text{Sm}^{2+}) + 0.44\chi(\text{Sm}^{3+})$ ); штрих-пунктир — расчетная кривая для  $\text{SmB}_6$  ( $\chi_{\text{calc}} = 0.4\chi(\text{Sm}^{2+}) + 0.6\chi(\text{Sm}^{3+})$ ) в том же предположении; сплошная кривая — расчет для  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  ( $\chi_{\text{calc}} = 0.3\chi(\text{Sm}^{2+}) + 0.7\chi(\text{Sm}^{3+})$ ) в том же предположении

Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления для  $\text{SmB}_6$  (монокристалл ( $\blacksquare$ ) и поликристалл ( $\square$ )),  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  ( $\circ$ );  $\text{Sm}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{B}_6$  ( $\Delta$ , [13]). Линии — аппроксимация функцией (2) (см. текст)

типа проводимости

$$R = R_0 \exp(-E_g/2k_B T). \tag{2}$$

Для монокристалла — это участок в области температур  $6 < T < 20$  К, и несколько меньший ( $8 < T < 20$  К) — для поликристалла. Величина активационной щели в спектре электронных состояний, полученная из измерений сопротивления на монокристалле,  $E_g/2 = E_a \approx 50$  К. В области температур  $T > 35$  К, а также  $T < 5$  К для монокристалла и  $T < 8$  К для поликристалла происходит отклонение температурной зависимости сопротивления от прямой.

Для  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  активационный тип электросопротивления в целом сохраняется. Линейный участок сопротивления наблюдается в интервале температур  $15 < T < 30$  К. Величина щели в плотности электронных состояний оказалась равной  $E_a \approx 20$  К. В отличие от стехиометрического состава для  $x = 0.8$  при низких температурах ( $T \leq 14$  К) наблюдается еще один прямолинейный участок.

Для образца  $\text{Sm}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{B}_6$  температурная зависимость электросопротивления имеет сложный характер, в целом близкий к металлическому.

## Теплоемкость

На рис. 3а представлены данные измерения температурной зависимости теплоемкости  $C(T)$  для  $\text{La}_x\text{B}_6$  и  $\text{Sm}_x\text{B}_6$  ( $x = 0.8, 1$ ), а также для  $\text{Sm}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{B}_6$ . Результаты для  $\text{SmB}_6$  хорошо согласуются с данными [3]. Как видно, нарушение стехиометрии состава в валентно-нестабильном гексабориде самария  $\text{Sm}_x\text{B}_6$  приводит к заметным изменениям в теплоемкости, в то время как для аналогичных соединений на основе лантана ( $\text{La}_x\text{B}_6$ , вставка на рис. 3а) температурные зависимости практически совпадают.

Электронный вклад в теплоемкость,  $C_{el}$  (рис. 3б), определен как разница полной теплоемкости и ее решеточной составляющей ( $C_{lat}$ , сплошная линия на рис. 3а). Решеточная составляющая рассчитана по фоновой плотности состояний  $\text{SmB}_6$ , полученной из модельных расчетов с учетом вклада экситон-фононного взаимодействия [20] на основе экспериментально измеренных дисперсионных кривых [17]. Электронный вклад в теплоемкость  $\text{SmB}_6$  имеет максимум при  $T \approx 40$  К. Для  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  в области температур выше 10 К наблюдается аналогичное  $\text{SmB}_6$  поведение  $C_{el}(T)$  с максимумом при  $T \approx 25$  К, но с меньшей амплитудой (рис. 3б). В отличие от нестехиометрического гексаборида самария максимум в теплоемкости  $\text{Sm}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{B}_6$ , по-видимому, существует при более высоких температурах ( $T > 40$  К), чем максимум в теплоемкости  $\text{SmB}_6$ . Электронная составляющая теплоемкости самариевых соединений в координатах  $C_{el}/T = f(T^2)$  представлена на рис. 4. Для  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  в области низких температур наблюдается качественно другое поведение температурной зависимости  $C_{el}/T$ , отличное от  $\text{SmB}_6$ : при уменьшении температуры появляется резкий рост теплоемкости, обычно наблюдаемый для тяжелофермионных систем. Оцененная величина коэффициента Зоммерфельда при  $T = 2$  К составляет  $\gamma \approx 450$  мДж/моль·К<sup>2</sup>, что почти на два порядка выше, чем  $\gamma \approx 6$  мДж/моль·К<sup>2</sup> для стехиометрического  $\text{SmB}_6$ . Для допированного лантаном образца  $\gamma$  также несколько увеличивается ( $\gamma \approx 60$  мДж/моль·К<sup>2</sup> при  $T = 4$  К), при этом сохраняется общий с  $\text{SmB}_6$  характер температурной зависимости.

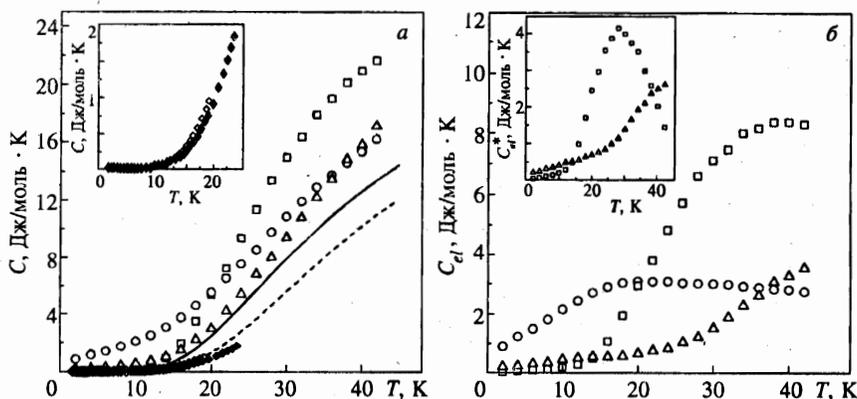


Рис. 3. Температурные зависимости полной теплоемкости (а) и электронного вклада в теплоемкость (б) для  $\text{SmB}_6$  ( $\square$ ),  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  ( $\circ$ ),  $\text{Sm}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{B}_6$  ( $\triangle$ ),  $\text{LaB}_6$  ( $\diamond$ ),  $\text{La}_{0.8}\text{B}_6$  ( $\circ$ ),  $\text{LaB}_6$  ([3], штрихи). Сплошная линия — решеточная составляющая теплоемкости  $\text{SmB}_6$ , рассчитанная по фоновой плотности состояний (см. текст). На вставках: а) температурная зависимость теплоемкости  $\text{La}_x\text{B}_6$  ( $x = 0.8, 1$ ); б) электронный вклад в теплоемкость для образцов  $\text{SmB}_6$  и  $\text{Sm}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{B}_6$  за вычетом вклада, связанного со спектром возбуждений  $f$ -электронов (см. текст)

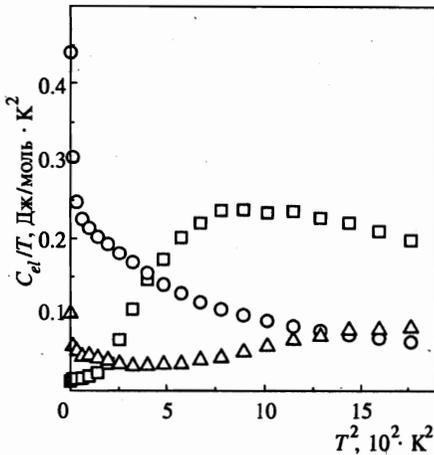


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости электронного вклада в теплоемкость в координатах  $C_{el}/T = f(T^2)$  для  $SmB_6$  ( $\square$ ),  $Sm_{0.8}B_6$  ( $\circ$ ),  $Sm_{0.8}La_{0.2}B_6$  ( $\Delta$ )

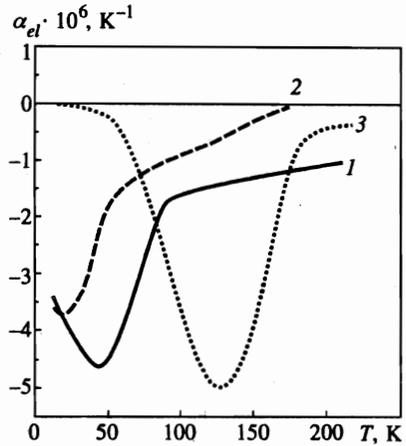


Рис. 5

Рис. 5. Температурные зависимости электронной компоненты коэффициента теплового расширения для  $SmB_6$  (кривая 1),  $Sm_{0.8}B_6$  (2),  $Sm_{0.9}La_{0.1}B_6$  (3)

### Тепловое расширение

Температурные зависимости электронной компоненты  $\alpha_{el}$  коэффициента теплового расширения, полученной путем вычитания величины  $\alpha(T)$  для  $LaB_6$  из полного коэффициента теплового расширения для Sm-содержащих образцов, представлена на рис. 5. В зависимости  $\alpha_{el}(T)$  для  $SmB_6$  наблюдается минимум при  $T \approx 50$  К, хорошо известный из публикаций [32]. Для лантановых соединений  $La_xB_6$  ( $x = 0.8, 1$ ) нарушение стехиометрии приводит к изменению лишь абсолютного значения параметра решетки и не влияет на плавное температурное поведение коэффициента теплового расширения. Нарушение комплектности в Sm-подрешетке гексаборида самария сохраняет минимум зависимости  $\alpha_{el}(T)$ , но приводит к изменению как его положения, так и площади под кривой  $\alpha_{el}(T)$  (рис. 5). В случае нестехиометрического соединения  $Sm_{0.8}B_6$  положение минимума сдвигается в область низких температур ( $T \approx 25$  К), а также уменьшается температурная область существования аномалии ( $0 < T < 65$  К). Замещение Sm на La приводит к смещению минимума аномалии в область более высоких температур ( $T \approx 120$  К) и увеличению площади под кривой  $\alpha_{el}(T)$ .

### Фононные спектры

На рис. 6 представлены дисперсионные кривые для продольных и некоторых поперечных акустических ветвей при  $T = 300$  К для  $Sm_{1-x}La_xB_6$  ( $x = 0.1, 0.22$ ), а также  $LaB_6$  и  $SmB_6$  [17] вдоль трех основных направлений симметрии. Во всех Sm-замещенных соединениях наблюдается общее смягчение акустических фононов по сравнению с  $LaB_6$ , а изменения фононных частот в них по сравнению с  $SmB_6$  незначительны и составляют в среднем около 5%. Существующие в  $SmB_6$  аномалии продольных акустических

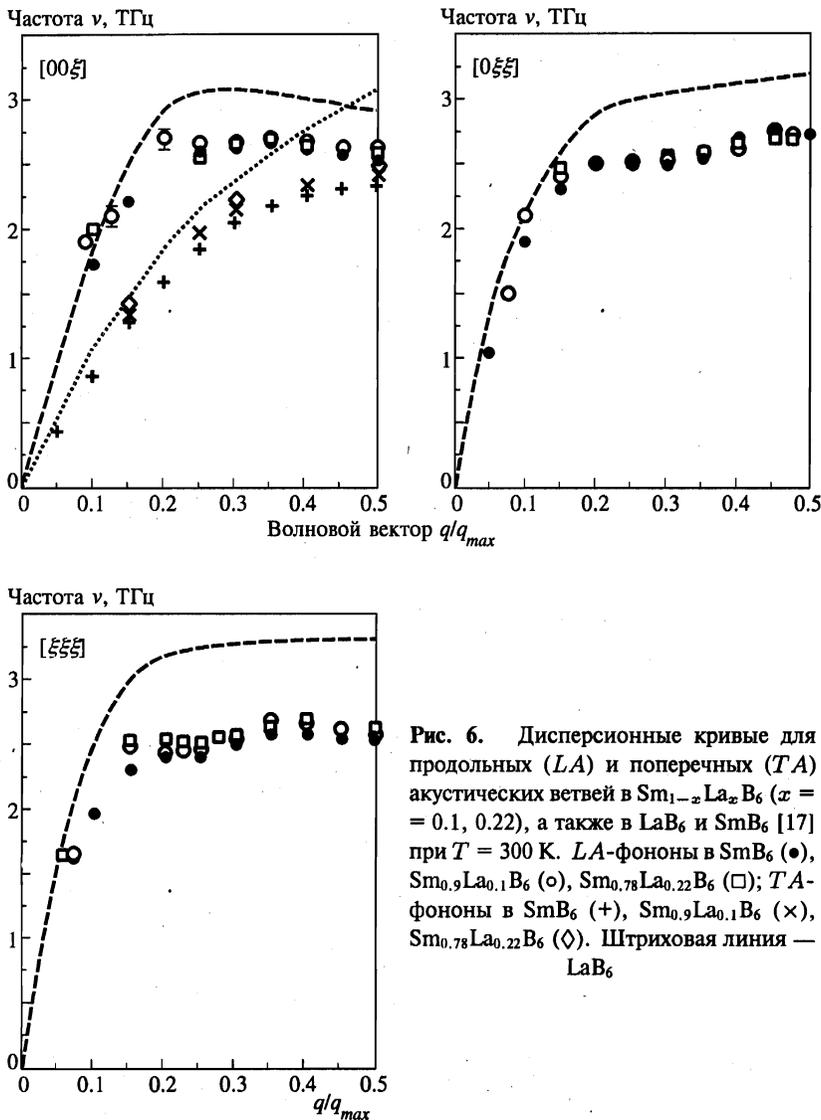


Рис. 6. Дисперсионные кривые для продольных (LA) и поперечных (TA) акустических ветвей в  $Sm_{1-x}La_xB_6$  ( $x = 0.1, 0.22$ ), а также в  $LaB_6$  и  $SmB_6$  [17] при  $T = 300$  К. LA-фононы в  $SmB_6$  ( $\bullet$ ),  $Sm_{0.9}La_{0.1}B_6$  ( $\circ$ ),  $Sm_{0.78}La_{0.22}B_6$  ( $\square$ ); TA-фононы в  $SmB_6$  (+),  $Sm_{0.9}La_{0.1}B_6$  (x),  $Sm_{0.78}La_{0.22}B_6$  ( $\diamond$ ). Штриховая линия —  $LaB_6$

ветвей вдоль направлений  $[\xi\xi 0]$  и  $[\xi\xi\xi]$  при величине приведенного волнового вектора, равного  $q/q_{max} = 0.25$ , сохраняются в  $Sm_{1-x}La_xB_6$  ( $x = 0.1, 0.22$ ), но с увеличением концентрации La они становятся менее выраженными.

Для некоторых фоновых частот в отдельных точках зоны Бриллюэна были выполнены температурные измерения (рис. 7). Как видно из рисунка, при уменьшении температуры на 250 К для большинства волновых векторов характерно изменение частот колебаний решетки до 0.1 ТГц. Наиболее сильные изменения частот происходят в интервале  $2 < T < 100$  К.

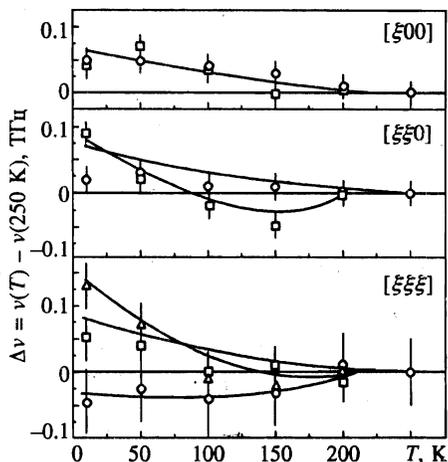


Рис. 7. Температурная зависимость разности частот продольных акустических фононов в  $\text{Sm}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{B}_6$  для направлений  $[\xi 00]$ ,  $[\xi \xi 0]$  и  $[\xi \xi \xi]$  при  $\xi = 0.35$  (o),  $0.45$  (□),  $0.25$  (Δ); линии проведены на глаз

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов измерений магнитной восприимчивости подтверждает предположение о существовании промежуточно-валентного состояния как при замещении, так и при нарушении стехиометрии. Действительно, уменьшение величины  $\chi$  в  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  во всем исследованном температурном интервале по сравнению с  $\text{SmB}_6$  свидетельствует об увеличении валентности ионов самария, что согласуется с данными работы [23]. В свою очередь, для  $\text{Sm}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{B}_6$  происходит уменьшение валентности Sm и рост  $\chi$ . Ни одна из измеренных зависимостей не совпадает с  $\chi(T)$ , рассчитанными для целовалентных ионов Sm (см. рис. 1). Кроме того, температурная зависимость  $\chi(T)$  не совпадает с  $\chi_{cal}(T)$ , полученной в предположении алгебраической суммы вкладов  $\chi(\text{Sm}^{3+})$  и  $\chi(\text{Sm}^{2+})$  в отношениях, соответствующих величине средней валентности. Интервал температур наиболее заметного отклонения от  $\chi_{cal}(T)$  увеличивается при росте валентности ионов Sm (для  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  этот интервал является наибольшим для всех измеренных образцов).

Результаты прямых измерений  $\chi(T)$  для  $\text{SmB}_6$  качественно согласуются с результатами расчета магнитной восприимчивости по соотношению Крамерса—Кронига из спектров неупругого магнитного рассеяния нейтронов [19]. При этом абсолютные значения  $\chi(T)$ , полученные при интегрировании нейтронных спектров, меньше, чем магнитометрические величины. Расхождения абсолютных значений связаны, видимо, с сильной анизотропией и необычным формфактором низкоэнергетического возбуждения [19]. Изменение характера зависимости  $\chi(T)$  для  $\text{Sm}(\text{La})\text{B}_6$  может быть обусловлено перестройкой в нем спектра магнитных возбуждений по сравнению с  $\text{SmB}_6$  [33], для которого детально изучена температурная зависимость спектральной функции. В частности, для  $\text{SmB}_6$  перераспределение интенсивности из области неупругого пика с энергией 14 мэВ при  $T < 20$  К в область квазиупругого рассеяния при  $T > 100$  К как раз и приводит к наблюдаемой зависимости  $\chi(T)$ . Рост энергии этого возбуждения и смягчение его температурной зависимости по мере роста  $x$  в сплавах  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$  [33] объясняют тенденцию, наблюдаемую в поведении  $\chi(T)$  для этих соединений. При  $x \rightarrow 1$  кривые стремятся к  $\chi(T)$  для двухвалентного иона Sm. Таким образом, во всех исследованных соединениях не наблюдается простая «механическая смесь» разновалентных ионов

Sm в отличие, например, от неоднородной смешанно-валентной системы  $\text{Sm}_3\text{Te}_4$  [34]. Наблюдаемые различия в  $\chi(T)$  между некомплектными образцами могут происходить в основном за счет изменений средней валентности, но при сохранении однородного промежуточно-валентного состояния.

Рассмотрим результаты измерения электросопротивления (см. рис. 2). Как известно, температурная зависимость электросопротивления  $R(T)$  в основном определяется поведением зонных электронов, их взаимодействием с локализованными моментами, наличием примесных уровней и т. д. Как было отмечено выше, в гексабориде самария имеется узкая щель  $\approx 50$  К. Нелинейный участок зависимостей  $\ln(R(T)/R(290 \text{ К})) = f(1/T)$  при  $T > 35$  К, вероятнее всего, связан с температурной зависимостью подвижности носителей. Отклонение температурной зависимости от прямой (рис. 2) при низкой температуре ( $T < 6$  К) связано с изменением характера проводимости. При этих температурах, по-видимому, определяющим становится проводимость прыжкового типа. В поликристалле прыжковая проводимость начинает играть заметную роль при более высоких температурах, что связано, вероятно, с меньшей степенью чистоты и с несовершенством кристалла, как было недавно убедительно показано в [35]. Для объяснения отклонения зависимости  $R(T)$  от экспоненциального закона при  $T < 3$  К в [36] предложена модель, основанная на появлении тонкой структуры в гибридной щели, которая связана с существованием в образце донорной или акцепторной примеси и дефектов решетки.

Характер температурного поведения сопротивления нестехиометрического  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  во всем исследованном интервале температур (прямолинейный участок (см. рис. 2) при низких температурах и резкое уменьшение сопротивления при увеличении температуры) аналогичны поведению типичного примесного полупроводника. Имеются два участка, соответствующие разным типам проводимости: собственная проводимость с  $E_a \approx 20$  К и примесная проводимость из-за высокой концентрации дефектов (вакансии самария), которые вносят дополнительные состояния, расположенные на несколько градусов (2–4 К) выше верхнего края заполненной зоны. Эти состояния и определяют характер проводимости при низких температурах, а именно, прыжковый тип проводимости. В образцах  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  активационная щель в плотности электронных состояний сохраняется, однако ее величина уменьшается по сравнению со стехиометрическим  $\text{SmB}_6$ .

Внедрение в  $\text{SmB}_6$  25% лантана, что по количеству дефектов близко к образцу  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$ , оказывается достаточным, чтобы кардинально изменить характер электросопротивления с полупроводникового на металлический. Следует отметить, что изменение характера зависимости  $R(T)$   $\text{Sm}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{B}_6$  может быть связано как с исчезновением щели, так и с появлением дополнительных электронов при допировании  $\text{La}^{3+}$ .

Если в плотности электронных состояний существует щель, то тепловое возбуждение электронов через щель будет приводить к появлению вклада в теплоемкость типа аномалии Шоттки. Последнее можно наблюдать в электронном вкладе в теплоемкость  $\text{SmB}_6$ , что в свое время было одним из доказательств существования щели. Помимо вклада в  $C_{el}(T)$  от щели должен присутствовать также вклад, связанный с состоянием локализованных  $f$ -электронов ионов Sm, который не анализировался в ранних работах. В промежуточно-валентном гексабориде самария  $f$ -электроны имеют основное состояние — синглет — и первое возбужденное — триплет [21]. Из измерений неупругого магнитного рассеяния нейтронов следует, что характерная энергия низкоэнергетического возбуждения, соответствующего переходу между этими состояниями, составляет  $\approx 14$  мэВ [19]. Такой спектр возбуждений дает вклад в теплоемкость с максимумом при

$T \approx 55$  К. После учета этого вклада остается составляющая теплоемкости, связанная только с эффектом возбуждения через щель ( $C_{el}^*(T)$  на вставке рис. 3б). Таким образом, результаты измерений теплоемкости убедительно подтверждают присутствие щели в плотности электронных состояний. Исходя из простой двухуровневой модели можно грубо оценить ее величину:  $\approx 60$  К, что не противоречит величине щели в спектре электронных состояний, полученной из измерений электросопротивления.

Для  $\text{Sm}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{B}_6$  ситуация выглядит более сложной: данные по теплоемкости качественно похожи на результаты для  $\text{SmB}_6$ , и в этом их отличие от данных по сопротивлению. Из измерений неупругого магнитного рассеяния нейтронов следует, что характерный масштаб низкоэнергетического возбуждения, связанного с новым состоянием иона Sm равен  $\approx 25$  мэВ для  $\text{Sm}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{B}_6$  [33]. Соответствующее состояние даст вклад в теплоемкость при существенно более высоких температурах ( $\approx 110$  К), чем достигаемые в наших измерениях. После вычитания из  $C_{el}(T)$  вклада от возбужденного состояния  $f$ -электронов остается вклад в теплоемкость, который, по-видимому, обусловлен в основном щелью (см. рис. 3б, вставка). Можно предположить, что, несмотря на характерный для металлов ход температурной зависимости сопротивления, щель сохраняется и в замещенном образце  $\text{Sm}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{B}_6$ . А отсутствие признаков существования щели в температурной зависимости сопротивления может быть связано с появлением дополнительных электронов, внесенных ионами La, которые «шунтируют» щель в кинетических измерениях. Дополнительные состояния проявляются в изменении характера проводимости, в наличии дополнительного вклада в теплоемкость при  $T < 15$  К и в заметном росте величины коэффициента  $\gamma$  (см. рис. 4).

В зависимости  $C_{el}(T)$  для нестехиометрического образца аномалия также сохраняется (см. рис. 3б). Отсутствие измерений по неупругому рассеянию нейтронов для  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  не позволяет оценить составляющую теплоемкости, связанную с возбуждениями  $f$ -электронов. Однако исследование магнитных возбуждений в образце  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{B}_6$  обнаружило исчезновение пика при 14 мэВ, характерного для  $\text{SmB}_6$ , и появление при низкой температуре особенности магнитного типа при энергии  $\approx 9$  мэВ, которая при незначительном повышении температуры ( $T = 12$  К) исчезает [37]. Поскольку нестехиометрия по ионам самария приводит к увеличению валентности Sm аналогично замещению на ионы Ba ( $v(\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{B}_6) \approx 2.7$ ), можно предположить, что в  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  подобное возбуждение, ответственное за промежуточно-валентное состояние иона Sm, окажется при энергии заметно меньшей 14 мэВ и приведет к вкладу в электронную составляющую теплоемкости только при  $T < 25$  К. В этом случае составляющая  $C_{el}(T)$  для  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  при  $T = 30\text{--}35$  К, вероятнее всего, связана с щелью. Таким образом, полученный результат согласуется с выводом, следующим из измерений электросопротивления. В случае  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  нет дополнительных носителей заряда, которые появляются при допировании трехвалентными ионами La, и не происходит «шунтирования» щели: щель в плотности электронных состояний сохраняется и при 20-процентном дефиците самария.

Несмотря на резкий подъем в зависимости  $C/T = f(T^2)$  при  $T \rightarrow 0$  (см. рис. 4) для  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$ , это соединение по-видимому, нельзя отнести к тяжелофермионным соединениям. Дело в том, что величина магнитной восприимчивости (в  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  она на порядок меньше, чем в тяжелофермионных соединениях) и температурная зависимость электросопротивления не соответствуют поведению тяжелофермионных систем. Наблюдаемый подъем может быть связан либо с наличием низкоэнергетического возбуждения иона самария, либо с появлением дополнительных электронных состояний в  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$ , обусловленных вакансиями в самариевой подрешетке. Эти связанные с вакансиями

состояния могут отвечать за появление участка с линейной зависимостью электросопротивления при низких температурах  $T < 10$  К (см. рис. 2). Но следует отметить, что, в принципе, возможна и альтернативная трактовка. Так, в связи с результатами исследований смешанно-валентных соединений типа  $\text{Sm}_3\text{X}_4$ , для которых также характерно большое значение  $\gamma$  при отсутствии свободных носителей, выдвинута идея [38] о возможности формирования тяжелофермионного состояния за счет частичной делокализации  $f$ -электронов в соединениях с малым числом свободных электронов.

Рассмотрим результаты измерений теплового расширения (см. рис. 5). Обычно предполагается, что аномалия электронной составляющей  $\alpha_{el}(T)$  промежуточно-валентных систем обусловлена изменением валентности РЗ иона, которая является функцией температуры [39–41]. При таком предположении в случае линейного соотношения между изменением валентности и изменением постоянной решетки можно записать

$$\frac{d \ln a}{dT} = \frac{d \ln a}{dn_f} \frac{dn_f}{dT} = \text{const} \cdot \frac{dn_f}{dT}, \quad (3)$$

где  $a$  — постоянная решетки;  $n_f$  — заселенность  $f$ -оболочки иона Sm. В этом случае площадь  $S$  под аномалией электронной составляющей коэффициента теплового расширения определяет изменение валентности по температуре ( $\Delta v(\Delta T)$ ), а положение экстремума соответствует температуре, при которой происходит наиболее сильное изменение валентности, связанной с эффективной температурой валентных флуктуаций [39], т. е.

$$S = \int_{T_1}^{T_2} \text{const} \cdot \frac{dn_f}{dT} dT = \text{const} \cdot \Delta v, \quad (4)$$

$$S = k \Delta v, \quad (5)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности. Значение коэффициента  $k = 0.39$  получено на основе результатов измерений валентности иона Sm в  $\text{SmB}_6$  при  $T = 295$  и  $12$  К методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии [14] ( $\Delta v = 0.08$ ). Зная площадь под аномалией  $\alpha_{el}(T)$  и предполагая, что значение коэффициента  $k$  слабо изменяется при замещении, можно вычислить температурное изменение валентности иона Sm в  $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$  и  $\text{Sm}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{B}_6$ . Расчет соответствующих температурных изменений валентности для  $\text{Sm}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{B}_6$  дает  $\Delta v(300\text{--}4 \text{ К}) \approx 0.1$  (увеличение  $\Delta v(300\text{--}4 \text{ К})$  в допированном лантаном образце согласуется с результатом работы [14]), а при нарушении стехиометрии ( $\text{Sm}_{0.8}\text{B}_6$ ) валентность уменьшается на  $\Delta v(300\text{--}4 \text{ К}) \approx 0.04$ .

В соответствии с соотношением Грюнайзена тепловое расширение пропорционально теплоемкости. Эта связь может быть обобщена на случай не только решеточных, но электронных и других возбуждений. Тогда, если в  $C_{el}(T)$  присутствует вклад, связанный с наличием щели, он должен был бы проявиться и в  $\alpha_{el}(T)$ . В то же время, по-видимому, нельзя объяснить аномалии в коэффициенте теплового расширения и теплоемкости только наличием щели в спектре электронных состояний, как было предложено в [42], поскольку при рассмотрении электронных составляющих необходимо учитывать вклад, связанный со спектром возбуждений  $f$ -электронов. Кроме того, возможно изменение спектра решеточных возбуждений валентно-нестабильных систем по сравнению с структурными соединениями [17], которые не содержат  $f$ -электронов и обычно используются для учета решеточной составляющей теплоемкости и коэффициента теплового

расширения. Разные составляющие могут в неодинаковой степени проявляться в тех или иных свойствах. Действительно, если рассматривать совокупность результатов по всем исследованным соединениям, то несмотря на качественное сходство температурных зависимостей (существование экстремумов и их смещение в области низких температур в нестехиометрическом образце и более высоких температур при замещении самария на лантан, см. рис. 3б и 5), температура максимума в электронной составляющей теплоемкости и температура минимума в  $\alpha_{el}(T)$  существенно различаются для одного и того же соединения. Следовательно,  $\alpha_{el}(T)$  в рассматриваемых системах определяется не только вкладом от щели. Аномалия в электронной составляющей  $\alpha_{el}(T)$  должна отражать также и особенности спектра промежуточно-валентного соединения, в первую очередь изменение состояния  $f$ -оболочки. В связи с этим следует указать на существование корреляции температурного поведения электронного вклада в коэффициент теплового расширения и магнитной составляющей спектра неупругого рассеяния  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ . Во-первых, положение аномалии  $\alpha_{el}(T)$  совпадает с температурой, при которой низкоэнергетическое возбуждение, обнаруженное в магнитной составляющей рассеяния для  $\text{SmB}_6$  и  $\text{Sm}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{B}_6$  [33], существенно подавляется. Во-вторых, как минимум  $\alpha_{el}(T)$ , так и низкоэнергетическое возбуждение  $\text{SmB}_6$  очень резко смещаются в область более высоких энергий при замещении всего лишь 10% Sm на La. Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с нарушением когерентности в Sm-подрешетке, которая играет определенную роль при формировании спектра магнитных возбуждений [33]. Существенная роль когерентности РЗ-подрешетки отмечалась и при исследовании теплового расширения соединений  $\text{Ce}_{1-x}(\text{Y}, \text{La})_x\text{Ni}$ . Так, для соединения CeNi положение и величина максимума температурной зависимости электронной составляющей коэффициента теплового расширения выпадала из систематической зависимости от концентрации. Это отклонение связывалось с дополнительным вкладом в электронную составляющую теплового расширения от взаимодействия Ce-Ce, которое в результате замещения (при разупорядочении РЗ-подрешетки) подавляется [43].

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что электронная составляющая коэффициента теплового расширения в промежуточно-валентных системах обусловлена не только изменением валентности, зависящим от температуры [39], но и спектральными характеристиками основного состояния  $f$ -оболочки.

В заключение, обсудим результаты измерения фононных спектров  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ . Как было отмечено выше, допирование лантаном не привело к значительным изменениям фононного спектра  $\text{SmB}_6$  и особенностей дисперсионных кривых (см. рис. 6). Поэтому можно сказать, что предложенная для описания спектров колебаний решетки  $\text{SmB}_6$  экситонная модель [17] в целом, по-видимому, справедлива и для разбавленных систем. Следует подчеркнуть, что экситонное состояние иона самария оказывается крайне устойчивым и не исчезает при заметном нарушении комплектности решетки.

Что же касается увеличения фононных частот при понижении температуры (см. рис. 7), то оно может быть вызвано как наличием щели в спектре электронных состояний, так и изменением валентности иона Sm по температуре. Последняя причина, как нам кажется, наиболее вероятна. С одной стороны, температурные диапазоны изменения частот акустических ветвей и существования аномалий в макроскопических свойствах ( $2 < T < 100$  К), связанных с промежуточно-валентным состоянием ионов самария, совпадают. С другой стороны, при замещении лантаном постоянная решетки увеличивается, что должно было бы привести к некоторому смягчению фононного спектра. Как следует из измерений образцов  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$  при комнатной температуре,

замещение привело к возрастанию частот акустических фононов (см. рис. 6). Поэтому представляется возможным связать наблюдаемые изменения фононного спектра с уменьшением валентности. В частности, на основании этого рассмотрения увеличение энергии фононов при понижении температуры (рис. 7), вероятнее всего, связано с уменьшением величины валентности, которое было зафиксировано при измерениях  $L_{III}$ -края поглощения [14].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нарушение комплектности Sm-подрешетки приводит к существенной трансформации микроскопических и макроскопических свойств соединений на основе  $SmV_6$ . При этом однородное промежуточно-валентное состояние иона Sm в целом сохраняется во всех исследованных соединениях, хотя величина средней валентности иона Sm и ширина энергетической щели в плотности электронных состояний несколько меняются. В работе показано, что учет перестройки спектра возбуждений  $f$ -электронов при изменении величины валентности важен для понимания трансформации физических свойств исследуемых соединений.

Авторы считают своим приятным долгом выразить искреннюю признательность А. С. Мищенко за плодотворные стимулирующие обсуждения работы, Ж.-М. Миньо (J.-M. Mignot) и М. Брадену (M. Braden) — за существенную поддержку работы, Л. Гуревичу — за помощь в измерении магнитной восприимчивости нестехиометрического гексаборида самария. Е. С. К. и П. А. А. благодарны администрации Лаборатории Леона Бриллюэна (Франция) за предоставленную возможность проведения нейтронного эксперимента. Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной научно-технической программы «Актуальные направления в физике конденсированных сред», Фонда поддержки инициативных проектов фундаментального и поискового характера РНЦ «Курчатовский институт» и Международного проекта Министерства науки «Корреляции».

## Литература

1. J. C. Nickerson, R. M. White, K. N. Lee et al., *Phys. Rev. B* **3**, 2030 (1971).
2. J. W. Allen and R. M. Martin, *J. de Phys.* **41**, C5-171 (1980).
3. T. Kasuya and K. Takegahara, *J. de Phys.* **40**, C5-308 (1979).
4. T. Kasuya, K. Takegahara, Y. Aoki et al., in *Valence Fluctuation in Solids*, ed. by L. M. Falikov, W. Hanke, and M. B. Maple, North-Holland, Amsterdam (1981), p. 215.
5. Т. С. Альтшулер, Г. Г. Халиуллин, Д. И. Хомский, *ЖЭТФ* **90**, 2104 (1986).
6. B. Batlogg, P. H. Schmidt, and J. M. Rowell, in *Valence Fluctuation in Solids*, ed. by L. M. Falikov, W. Hanke, and M. B. Maple, North-Holland, Amsterdam (1981), p. 267.
7. S. von Molnar, T. Theis, A. Benoit et al., in *Valence Instabilities*, ed. by P. Wachter and H. Boppert, North-Holland, Amsterdam (1982), p. 389.
8. R. M. Martin and J. M. Allen, *J. Appl. Phys.* **50**, 7561 (1979).
9. T. Kasuya, *J. de Phys.* **37** Colloq. C4-26 (1976).
10. K. A. Kikoin and A. S. Mishchenko, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 6491 (1990).

11. M. Kasaya, H. Kimura, Y. Isikawa et al., in *Valence Fluctuation in Solids*, ed. by L. M. Falikov, W. Hanke, and M. B. Maple, North-Holland, Amsterdam (1981), p. 251.
12. V. V. Moshchalkov, I. V. Berman, N. B. Brandt et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **47–48**, 289 (1985).
13. Е. С. Коновалова, Ю. Б. Падерно, Н. И. Перепелица и др., *ФТТ* **26**, 2138 (1984).
14. J. M. Tarascon, Y. Isikawa, B. Chevalier et al., *J. de Phys.* **41**, 1141 (1980).
15. J. M. Tarascon, Y. Isikawa, B. Chevalier et al., *J. de Phys.* **41**, 1135 (1980).
16. R. L. Cohen, M. Eibschütz, and K. W. West, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 383 (1970).
17. P. A. Alekseev, A. S. Ivanov, B. Dorner et al., *Europhys. Lett.* **10**, 457 (1989).
18. P. A. Alekseev, *Physica B* **186–188**, 365 (1993).
19. P. A. Alekseev, J.-M. Mignot, J. Rossat-Mignod et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 289 (1995).
20. К. А. Кикоин, А. С. Мищенко, *ЖЭТФ* **104**, 3810 (1993).
21. К. А. Kikoin and A. S. Mishchenko, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 307 (1995).
22. Т. Kasuya, *Europhys. Lett.* **26**, 277 (1994).
23. Е. С. Коновалова, Ю. Б. Падерно, Т. Лундстрем и др., *Порошковая металлургия* **10**, 78 (1982).
24. Ю. Б. Падерно, Е. С. Коновалова, Н. Л. Батуриная и др., *Неорганические материалы* **18**, 47 (1982).
25. М. И. Айвазов, С. В. Александрович, Б. А. Евсеев и др., *Неорганические материалы* **19**, 211 (1983).
26. М. И. Айвазов, С. В. Александрович, Б. А. Евсеев и др., *Неорганические материалы* **16**, 59 (1980).
27. А. А. Елисеев, В. А. Ефремов, Г. М. Кузьмичева и др., *Кристаллография* **31**, 803 (1986).
28. V. A. Trounov, A. L. Malyshev, D. Yu. Chernyshov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 2479 (1993).
29. М. Н. Хлопкин, Н. А. Черноплеков, П. Г. Черемных, *Препринт ИАЭ-3549/10*, Москва (1982).
30. M. Kasaya, J. M. Tarascon, and J. Etourneau, *Sol. St. Comm.* **33**, 1005 (1980).
31. J. Roman, V. Pavlik, K. Flachbart et al., *Physica B* **230–232**, 715 (1997).
32. П. А. Алексеев, Е. С. Коновалова, В. Н. Лазуков и др., *ФТТ* **30**, 2024 (1988).
33. P. A. Alekseev, J.-M. Mignot, V. N. Lazukov et al., *J. Sol. St. Chem.* **133**, 230 (1997).
34. M. Sugita, S. Kunii, K. Takegahara, N. Sato et al., in *Crystalline Electric Field in f-electron Magnetism*, Plenum Press, New York (1982), p. 479.
35. A. Kebede, M. C. Aronson, C. M. Buford et al., *Physica B* **223–224**, 256 (1996).
36. I. Bat'ko, P. Farkasovsky, K. Flachbart et al., *Sol. St. Comm.* **88**, 405 (1993).
37. П. А. Алексеев, В. Н. Лазуков, Р. Осборн и др., *ЖЭТФ* **108**, 1064 (1995).
38. T. Suzuki, in *Physical Properties of Actinide and Rare Earth Compounds*, JJP, series 8, ed. by T. Kasuya, T. Ishii, T. Komatsubara et al., (1993), p. 267.
39. N. E. Bickers, D. L. Cox, and J. M. Wilkins, *Phys. Rev. B* **36**, 2036 (1987).
40. E. Müller-Hartmann, *Sol. St. Comm.* **31**, 113 (1979).
41. G. Gangadhar Reddy and A. Ramakanth, *Sol. St. Comm.* **78**, 133 (1991).
42. D. Mandrus, J. L. Sarrao, A. Lacerda et al., *Phys. Rev. B* **49**, 16809 (1994).
43. В. Н. Лазуков, П. А. Алексеев, Е. С. Клементьев и др., *ЖЭТФ* **113**, 1731 (1998).