

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ВАЛЕНТНО-НЕСТАБИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ Sm И Ce

*Е. В. Нефедова**, П. А. Алексеев, В. Н. Лазуков, И. П. Садиков

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

Поступила в редакцию 5 декабря 2002 г.

На основе экспериментальных данных по спектрам элементарных возбуждений, измеренных с помощью неупругого рассеяния нейтронов, по теплоемкости и коэффициенту теплового расширения проанализирована взаимосвязь между спектральными характеристиками электронной и фононной подсистем и особенностями температурной зависимости термодинамических свойств ряда валентно-нестабильных соединений на основе Sm и Ce. Аномальное поведение термодинамических свойств этих соединений обусловлено особенностями их фононного и электронного ($4f$ - и электронов проводимости) спектров. Перестройка $4f$ -электронного спектра при изменении температуры играет определяющую роль при формировании температурных зависимостей теплоемкости и коэффициента теплового расширения валентно-нестабильных систем.

PACS: 65.40.-b, 61.10.-i, 75.30.Mb

1. ВВЕДЕНИЕ

Для валентно-нестабильных соединений на основе редкоземельных элементов характерно наличие достаточно большого аномального (или дополнительного) вклада в температурные зависимости теплоемкости и коэффициента теплового расширения по сравнению с изоструктурными аналогами с пустой или полностью заполненной $4f$ -оболочкой [1, 2]. Как известно, для редкоземельных соединений со стабильным магнитным моментом аномальный вклад в термодинамические свойства обусловлен наличием $4f$ -мультиплетов, расщепленных в кристаллическом электрическом поле [3]. Это «традиционное» объяснение аномального вклада в термодинамику не может быть использовано в случае валентно-нестабильных соединений, так как в этих системах за счет частичной делокализации $4f$ -электронов эффекты кристаллического электрического поля в обычном понимании отсутствуют.

Как правило, аномальный вклад в валентно-не-

стабильных соединениях, полученный как разница между теплоемкостями или коэффициентами теплового расширения валентно-нестабильного соединения и его структурного аналога, считается электронным по природе и непосредственно связанным только с валентной нестабильностью, т. е. нецелочисленной заселенностью $4f$ -оболочки. В одной из первых работ [4] электронная аномалия коэффициента теплового расширения валентно-нестабильных соединений интерпретировалась как следствие изменения заселенности $4f$ -оболочки редкоземельного иона с температурой. По сути, во всех последующих работах степень заселенности $4f$ -оболочки была одним из основных параметров, который рассматривался при анализе термодинамических свойств [5–7]. По мере развития представлений о явлении валентной нестабильности отмечалась необходимость учета различных взаимодействий, которые имеют место в валентно-нестабильных системах (в частности электрон-фононного [8]) и которые приводят к изменению внутренней энергии и энтропии валентно-нестабильных систем. Следует отметить, что рассмотрение парциальных составляющих, связанных

*E-mail: elene@issph.kiae.ru

с различными взаимодействиями, позволило объяснить тепловые свойства тяжелофермионных соединений в широкой области температур, в частности CeRu_2Si_2 [9]. Однако для количественных расчетов аномальных термодинамических и упругих свойств валентно-нестабильных соединений, как правило, вводилась интегральная характеристика. В частности, в работе [10] используется феноменологическая масштабная функция для электронной части свободной энергии, которая пропорциональна характерному для рассматриваемых систем универсальному энергетическому масштабу T_0 . Объемная зависимость электронной части свободной энергии определяется объемной зависимостью T_0 . Это позволяет для описания электронного и электрон-фононного вкладов ввести электронный параметр Грюнаузена $\Gamma_{el} = -d[\ln T_0]/d[\ln V]$ (где V — объем), в терминах которого может быть рассчитано большинство термодинамических величин. Изложенный выше подход дает неплохое согласие расчета с экспериментом при $T < T_0$, но проблема физического понимания особенностей аномалий коэффициента теплового расширения для различных соединений (знак, амплитуда, область существования) не может быть полностью решена. Например, несмотря на то что характерная температура ($T_0 \sim 150$ К) и величины изменения валентности в области температур 4–300 К ($|\Delta v_{RE}| \sim 0.05$) сравнимы для SmB_6 [11] и CeNi [12], аномальные вклады в коэффициент теплового расширения SmB_6 [13, 14] и CeNi [15, 16] имеют противоположные знаки, а также существенно разные масштаб и область существования аномалии.

При анализе термодинамических свойств ряда специфических валентно-нестабильных соединений (так называемых кондо-изоляторов), в которых при низкой температуре формируется щель в электронной плотности состояний вблизи энергии Ферми, именно наличие щели рассматривают в качестве основной причины появления существенного дополнительного вклада в теплоемкость и коэффициент теплового расширения. Например, значительная аномалия, обнаруженная в электронной составляющей теплоемкости и коэффициента теплового расширения SmB_6 , была интерпретирована как вклад, возникающий в результате возбуждения электронов через полупроводниковую щель порядка 5 мэВ [17]. Было получено неплохое согласие модельного расчета с экспериментом, но при этом авторы рассмотрели достаточно узкий температурный интервал ($T < 80$ К) и ограничились только одним бинарным соединением. Значительная отрицательная составляющая коэффициента теплового расширения в

области более высоких температур ($T > 100$ К) [14] осталась без объяснений.

Таким образом, при анализе термодинамических свойств в известных нам работах либо вводился (в рамках феноменологического подхода) универсальный интегральный параметр, либо рассматривалась выделенная конкретная особенность системы. Однако при этом, во-первых, не учитывался реальный энергетический спектр возбуждений $4f$ -электронов и его перестройка с температурой, которая, как известно, существенна. Второй важный момент, на который следует обратить внимание, это необходимость учета электрон-фононного взаимодействия. Действительно, ряд валентно-нестабильных соединений на основе Sm и Ce демонстрирует значительные изменения фононных дисперсионных кривых по сравнению со структурными аналогами [18, 19]. Перенормировка фононных частот в валентно-нестабильных соединениях может привести к появлению дополнительного вклада в теплоемкость и коэффициент теплового расширения по сравнению с данными для изоструктурного аналога. Наконец, в-третьих, при рассмотрении кондо-изоляторов, т.е. систем с валентной нестабильностью и щелью в электронной плотности состояний вблизи энергии Ферми, необходимо учитывать особенности плотности состояний электронов проводимости вблизи энергии Ферми наряду (а не вместо) с $4f$ -электронным вкладом и особенностями спектра колебаний решетки.

Целью настоящей работы было оценить на примере соединений $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ вклад в термодинамику валентно-нестабильных соединений, связанный с особенностями реальных спектральных характеристик электронной ($4f$ - и электронов проводимости) и решеточной подсистем, и на этой основе определить роль отдельных вкладов в формировании аномальных теплоемкости и коэффициента теплового расширения в широкой области температур. Гексаборид самария (SmB_6) известен как «классическое» валентно-нестабильное соединение с «сильной» промежуточной валентностью. Валентность ионов Sm при комнатной температуре $v_{\text{Sm}} \sim 2.55$ и уменьшается при охлаждении до $v_{\text{Sm}} \sim 2.50$ [11]. Важной особенностью SmB_6 является наличие узкой щели в электронной плотности состояний вблизи энергии Ферми, которая оценивалась в ранних работах равной примерно 5–10 мэВ [2, 13]. Недавно были выполнены детальные исследования кинетических характеристик SmB_6 на качественных образцах [20–22]. В этих работах экспериментально показано и теоретически

обосновано [23], что по крайней мере два различных энергетических масштаба определяют электронный транспорт в SmB_6 : гибридационная щель, равная примерно 10–20 мэВ, и «примесная» зона вблизи дна зоны проводимости ($\Delta \sim 3$ мэВ). Меньший энергетический масштаб обусловлен формированием связанного электрон-поляронного комплекса в результате быстрых валентных флуктуаций на каждом ионе Sm. Концентрация носителей в «примесной» зоне оценивается равной примерно 10^{17} см^{-3} [23]. CeNi — интерметаллическое валентно-нестабильное соединение с «умеренной» промежуточной валентностью ($v_{\text{Ce}} \sim 3.11$ при комнатной температуре и $v_{\text{Ce}} \sim 3.14$ при $T = 10 \text{ К}$ [12]). Спектры решеточных и $4f$ -электронных возбуждений SmB_6 и CeNi изучены достаточно детально [24]. Кроме того, валентное состояние редкоземельного иона в обоих соединениях может целенаправленно изменяться при замещении иона Sm (или Ce) на La. Изменение валентного состояния приводит к заметной трансформации $4f$ -электронного и фононного спектров. Следовательно, изучение разбавленных систем ($\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$) предоставляет возможность проверить общность выводов, полученных для стехиометрических соединений, а также более надежно установить общие закономерности формирования аномалий в термодинамических свойствах.

2. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Аномальные вклады в термодинамические свойства валентно-нестабильных соединений $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ рассматривались в рамках единого подхода как результат сложения независимых в первом приближении составляющих, связанных с реальными особенностями фононного и электронного ($4f$ - и электронов проводимости) спектров.

Для расчета аномального вклада в теплоемкость было использовано следующее выражение:

$$\Delta C(T) = C_f(T) + \Delta C_{lat}(T) + C_g(T), \quad (1)$$

где C_f — теплоемкость, обусловленная особенностями спектра возбуждений $4f$ -электронов. Значение C_f определялось на основе экспериментально измеренного спектра возбуждений $4f$ -электронов валентно-нестабильных соединений, структура которого дает информацию о плотности состояний $4f$ -электронов. При расчете теплоемкости учиты-

валась кратность вырождения основного состояния редкоземельного иона; ΔC_{lat} — дополнительный решеточный вклад в теплоемкость валентно-нестабильных соединений, возникающий в результате перенормировки фононных частот в валентно-нестабильных соединениях по сравнению с изоструктурными материалами. Он был получен как разница между решеточным вкладом в теплоемкость валентно-нестабильного соединения и соответствующим вкладом в теплоемкость изоструктурного аналога, который не содержит $4f$ -электронов. В случае SmB_6 плотность фононных состояний была получена из экспериментально измеренных дисперсионных кривых [18] на основе модельных расчетов, учитывающих вклад экситон-фононного взаимодействия. Для CeNi использовалась фононная плотность состояний, полученная из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [25]. Величина C_g — это вклад в теплоемкость, обусловленный щелью в электронной плотности состояний вблизи уровня Ферми. Этот вклад был получен для соединений $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ как разница между полным экспериментальным аномальным вкладом в теплоемкость и расчетными вкладами C_f и ΔC_{lat} .

Соответствующие парциальные вклады в коэффициент теплового расширения валентно-нестабильных соединений (α_i) определялись на основе соотношения Грюнайзена путем подгонки коэффициентов Грюнайзена (Γ_i). В расчете не учитывалась возможная температурная зависимость коэффициентов Грюнайзена. Полный аномальный вклад в коэффициент теплового расширения ($\Delta\alpha$) получался как сумма отдельных парциальных вкладов:

$$\Delta\alpha(T) = \alpha_f(T) + \Delta\alpha_{lat}(T) + \alpha_g(T) = V^{-1} X_T [\Gamma_f C_f(T) + \Gamma_{lat}^* \Delta C_{lat}(T) + \Gamma_g C_g(T)], \quad (2)$$

где α_f — вклад, определяемый спектром возбуждений $4f$ -электронов; $\Delta\alpha_{lat}$ — дополнительный решеточный вклад, связанный с трансформацией фононных спектров; α_g — вклад от щели в плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми; V — молярный объем; X_T — изотермическая сжимаемость. Для рассматриваемых соединений молярный объем и изотермическая сжимаемость слабо зависят от температуры. В расчете их значения брались как постоянные параметры. Значения изотермической сжимаемости для SmB_6 ($0.125 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{Дж}^{-1}$) и CeNi ($1.02 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{Дж}^{-1}$) взяты соответственно из [26] и [27].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все расчеты и анализ проводились на основе полученной нами в течение ряда лет экспериментальной информации о спектрах $4f$ -электронных и решеточных возбуждений [14, 18, 19, 24, 25], детальных данных о температурных зависимостях коэффициента теплового расширения для $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ [14, 16], а также теплоемкости для $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ [14].

3.1. Соединение $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$

Рассмотрим возможные составляющие (или причины) аномальной теплоемкости SmB_6 . На рис. 1 представлены температурные зависимости экспериментального аномального вклада в теплоемкость SmB_6 [14] в области низких температур, который уже анализировался в литературе [2, 17], а также расчетные (полный и парциальные) вклады в теплоемкость SmB_6 .

Фононные дисперсионные кривые SmB_6 значительно отличаются от фононных дисперсионных кривых изоструктурного аналога LaB_6 [18]. Эти различия связаны с наличием резонансного взаимодействия нормальных колебаний кристаллической решетки с дипольными ($f-d$) и монопольными ($f-f$) возбуждениями $4f$ -оболочки Sm , т. е. на фононный спектр LaB_6 как бы накладывается электрон-фононное взаимодействие, которое «искажает» его, по сути, в силу возникающей при формировании валентно-нестабильного состояния неадиабатичности электронной подсистемы. В результате плотность фононных состояний SmB_6 смещается в область более низких частот по отношению к LaB_6 (рис. 2, вставка). Это не может не отразиться на температурном поведении теплоемкости. На рис. 2 показаны расчетные решеточные составляющие теплоемкости C_{lat} для SmB_6 и LaB_6 . Видно, что C_{lat} для SmB_6 заметно превышает значение теплоемкости для LaB_6 в широком диапазоне температур. Следовательно, валентно-нестабильное состояние Sm за счет сильного электрон-фононного взаимодействия и соответствующей перенормировки фононных частот приводит к появлению дополнительного вклада в решеточную теплоемкость (ΔC_{lat}) при $T < 300$ К в SmB_6 (по сравнению с LaB_6), который составляет заметную долю от всей аномальной теплоемкости SmB_6 (рис. 1).

Наряду с особенностями в спектре колебаний атомов, гексаборид самария имеет специфический спектр возбуждений $4f$ -электронов [24]

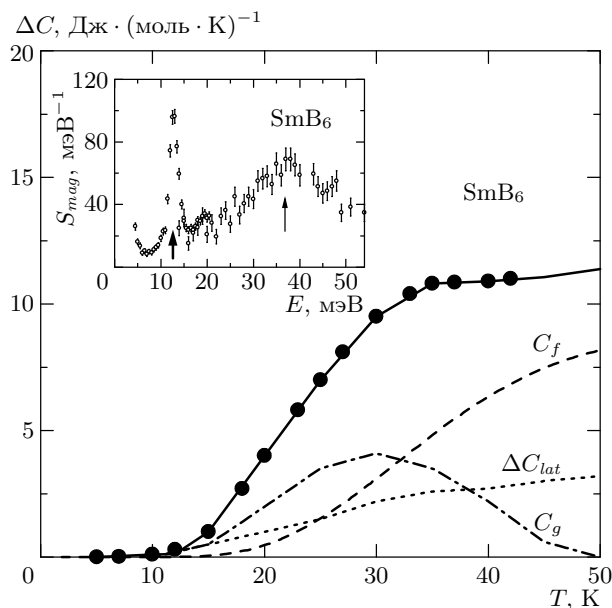


Рис. 1. Температурная зависимость экспериментально полученного аномального вклада в теплоемкость SmB_6 (●) [14] и расчетные парциальные вклады. Штриховая линия — вклад, связанный с $4f$ -электронными состояниями (C_f). Пунктир — дополнительный решеточный вклад (ΔC_{lat}). Штрихпунктир — вклад, описывающий электронную щель вблизи энергии Ферми (C_g). Сплошная линия — полный расчетный вклад в аномальную теплоемкость SmB_6 . На вставке изображена низкоэнергетическая часть магнитного отклика для SmB_6 [24]. Большой стрелкой отмечено низкоэнергетическое возбуждение при $E_{ex} \approx 14$ мэВ; тонкой — сильно уширенный спин-орбитальный переход $J_0 \rightarrow J_1$ для Sm^{2+} ($E \approx 36$ мэВ)

(рис. 1, вставка). Основные особенности спектра $4f$ -электронов SmB_6 — это большая ширина спин-орбитального возбуждения ($J_0 \rightarrow J_1$) и наличие дополнительного узкого низкоэнергетического возбуждения (отмечено стрелкой на вставке рис. 1), связанного с формированием при низкой температуре нового основного квантовомеханически смешанного состояния иона самария. С ростом температуры интенсивность низкоэнергетического возбуждения уменьшается, но появляется квазиупругая компонента. Такой спектр состояний $4f$ -электронов и его трансформация с температурой дают дополнительно существенный вклад C_f в аномальную теплоемкость SmB_6 (рис. 1).

После вычитания из экспериментально определенной аномальной теплоемкости SmB_6 суммы двух составляющих ($C_{lat} + C_f$) в $\Delta C(T)$ остается часть с

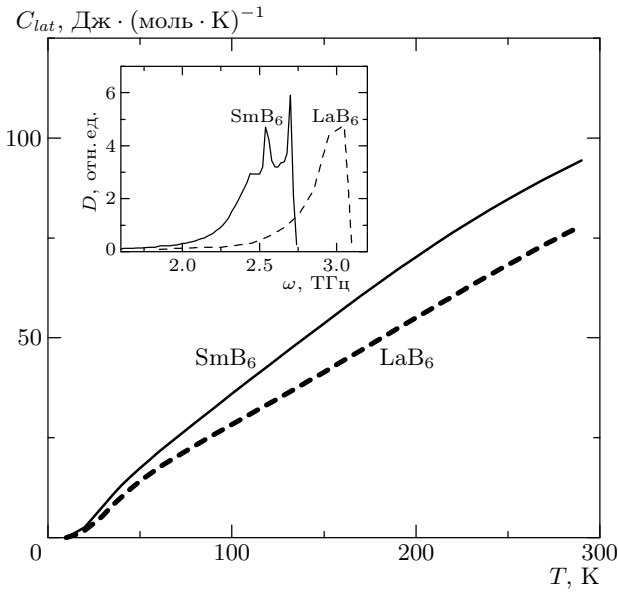


Рис. 2. Температурная зависимость решеточного вклада в теплоемкость для SmB_6 (сплошная линия) и LaB_6 (штриховая линия), рассчитанная из фоновой плотности состояний (см. текст). На вставке: фоновая плотность состояний акустических ветвей в SmB_6 (сплошная линия) и LaB_6 (штриховая линия)

максимумом при $T \approx 30$ К, которая, по-видимому, связана с эффектом возбуждения электронов через щель в спектре электронных состояний вблизи энергии Ферми (C_g). Как отмечалось во Введении, в настоящее время надежно установлено, что для SmB_6 характерны два энергетических масштаба: гибридационная щель и «примесная» зона [21]. Если из температурной зависимости $C_g(T)$ оценить величину щели, используя двухуровневую модель, то получается величина порядка 60 К. Полученное значение близко к масштабу гибридационных эффектов (при этом надо принять во внимание возможную зависимость собственно размера щели от температуры). Отсутствие заметного влияния «примесной» зоны на термодинамические свойства, по-видимому, обусловлено, во-первых, низкой плотностью состояний этой зоны и, во-вторых, термической диссоциацией «примесных» состояний при $T \sim 15$ К [23].

Таким образом, формирование аномального вклада в теплоемкость гексаборида самария связано с тремя особенностями этой системы: сильным электрон-фононным взаимодействием, специфическим спектром состояний $4f$ -электронов, существованием щели в плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми. В соответствии с

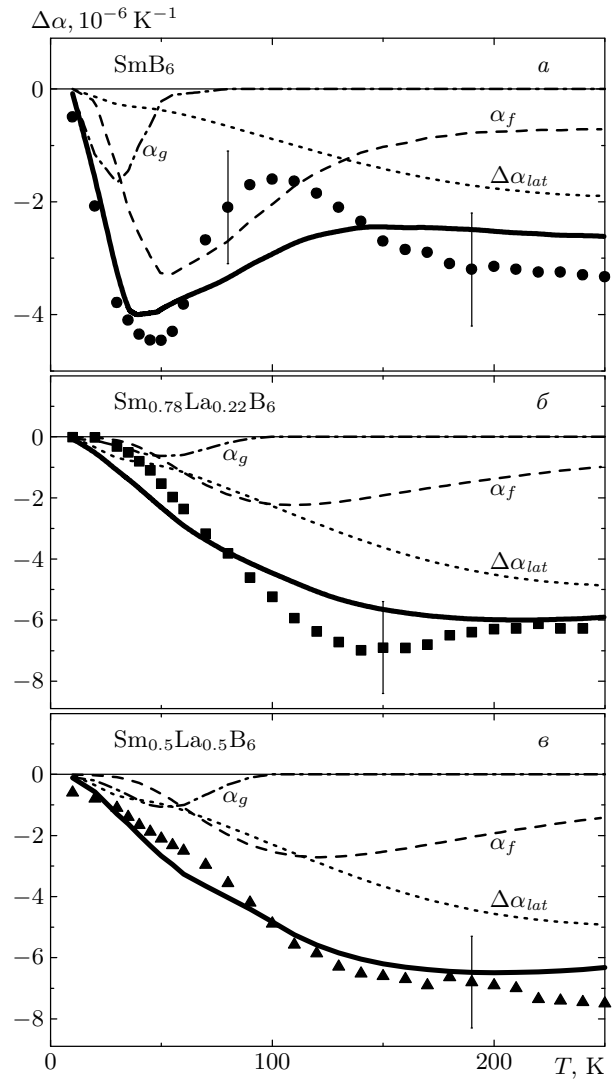


Рис. 3. Температурная зависимость экспериментально полученного аномального вклада в коэффициент теплового расширения для $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ [14] и расчетные парциальные вклады: а — $x = 0$; б — $x = 0.22$; в — $x = 0.5$. Пунктир — дополнительный решеточный вклад ($\Delta\alpha_{lat}$). Штриховая линия — вклад, связанный с $4f$ -электронными состояниями (α_f). Штрихпунктир — вклад, описывающий электронную щель вблизи энергии Ферми (α_g). Сплошная линия — полный расчетный вклад в коэффициент теплового расширения $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$

соотношением Грюнайзена (2), аномальный вклад в коэффициент теплового расширения SmB_6 также должен иметь три составляющие. На рис. 3а представлены аномальный вклад в коэффициент теплового расширения SmB_6 , полученный экспериментально [14], и расчетные составляющие

Таблица 1. Коэффициенты Грюнайзена парциальных составляющих аномального вклада в коэффициент теплового расширения для соединений $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$

Образец	Γ_f	Γ_{lat}^*	Γ_g
SmB_6	-1.5	-0.4	-1.5
$\text{Sm}_{0.78}\text{La}_{0.22}\text{B}_6$	-1.2	-0.9	-1.0
$\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{B}_6$	-1.0	-1.2	-1.0

коэффициента теплового расширения. Видно, что суммарный расчетный коэффициент теплового расширения воспроизводит основные особенности температурной зависимости экспериментального аномального вклада в коэффициент теплового расширения. Однако расчетный коэффициент теплового расширения имеет более плавную температурную зависимость, чем экспериментальный. Это, возможно, связано с несколько упрощенным подходом, используемым в настоящей работе. В расчете предполагалось, что коэффициенты Грюнайзена не зависят от температуры. По-видимому, когда рассматриваются системы с сильным взаимодействием электронной и решеточной подсистем, необходимо учитывать некоторую температурную зависимость коэффициента Грюнайзена.

Полученные при расчете отрицательные значения парциальных коэффициентов Грюнайзена (табл. 1) имеют экспериментальное обоснование. Информацию о знаке Γ могут дать, например, эксперименты под давлением, так как $\Gamma \propto d(\ln E)/dP$ (где E — характерная энергия подсистемы, P — давление). Исследования электросопротивления гексаборида самария как функции давления обнаружили линейное уменьшение величины щели с ростом давления [28]. Следовательно, коэффициент Грюнайзена Γ_g должен быть отрицательным.

Из нейтронных экспериментов под давлением известно, что наблюдаемое при нормальном внешнем давлении экситоноподобное магнитное возбуждение при $E_{ex} = 14$ мэВ (вставка на рис. 1) смещается в область более низких энергий ($E_{ex} = 7$ мэВ при $P = 7$ ГПа) [29]. Это указывает на отрицательное значение Γ_f .

Несколько сложнее дело обстоит с коэффициентом Грюнайзена для дополнительного решеточного вклада. В настоящее время отсутствуют измерения фононных дисперсионных кривых SmB_6 под давлением. Поэтому в данной работе мы ограничиваем-

ся лишь качественными соображениями о возможности возникновения отрицательного значения Γ_{lat}^* . В нормальных кубических системах с целочисленной валентностью уменьшение объема элементарной ячейки приводит к увеличению фононных частот. В SmB_6 , который характеризуется частично делокализованными $4f$ -электронами, экспериментально установлено [18] смягчение фононного спектра по сравнению с LaB_6 , несмотря на существенно меньший объем элементарной ячейки гексаборида самария. Так как при приложении небольшого внешнего давления ионы самария становятся более «промежуточновалентными» [29] (валентность ионов самария под давлением $v_{\text{Sm}} \rightarrow 3^+$ [30]), логично предположить, что следствием этого является еще большее смягчение фононных частот в SmB_6 . Т. е. отрицательное значение коэффициента Грюнайзена Γ_{lat}^* не противоречит физическим представлениям, имеющим место для этого соединения. Чтобы сделать окончательное заключение относительно знака Γ_{lat}^* , необходимы прямые измерения фононных дисперсионных кривых под давлением.

Анализ аномального коэффициента теплового расширения SmB_6 показал (рис. 3а), что при низкой температуре ($T < 100$ К) коэффициент $\Delta\alpha(T)$ в основном связан с особенностями спектра $4f$ -электронов и щелью в плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми. Ранее аномальный вклад в коэффициент теплового расширения при $T < 100$ К интерпретировался либо как следствие наличия щели [17], либо как результат температурного изменения валентности иона Sm [2]. При $T > 100$ К существенный отрицательный вклад определяется в основном сильным электрон-фононным взаимодействием. Следует отметить, что ранее причины появления дополнительной составляющей коэффициента теплового расширения при $T > 100$ К были непонятны, поскольку валентность ионов самария при температурах выше 110 К остается постоянной величиной [11], а влияние электронных составляющих существенно ослабляется.

Рассмотрим соединения на основе SmB_6 , для которых валентное состояние иона самария изменяется при замещении Sm на La ($\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$). Во всех тройных соединениях также присутствует дополнительный отрицательный вклад в коэффициент теплового расширения (рис. 3б, в), но основная особенность (минимум $\Delta\alpha(T)$ при $T < 100$ К) смещается в область более высоких температур. Обсудим зависимость $\Delta\alpha(T)$ для разбавленных соединений с точки зрения роли всех составляющих, которые ответственны за аномальный коэффициент теплового

го расширения в SmB_6 . Исследование спектров решеточных возбуждений $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ показало, что во всех разбавленных соединениях наблюдается общее смягчение акустических фононов по сравнению с LaB_6 , но по сравнению с SmB_6 изменение фононных частот в них незначительно [14]. Поэтому предложенная для описания спектров колебаний решетки SmB_6 экситонная модель в целом, по-видимому, справедлива и для разбавленных систем. Следовательно, в аномальный коэффициент теплового расширения разбавленных образцов должна входить составляющая $\Delta\alpha_{lat}$, связанная с электрон-фононным взаимодействием. Так как допирование лантаном не привело к значительным изменениям фононного спектра гексаборида самария, величина $\Delta\alpha_{lat}$ в разбавленных системах осталась такой же, как и в SmB_6 (рис. 3б, в).

Составляющая $\alpha_f(T)$, обусловленная наличием $4f$ -электронов, в соединениях $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ существенно отличается от аналогичной составляющей для SmB_6 , что связано с качественными изменениями спектров возбуждений $4f$ -электронов. По данным неупругого магнитного рассеяния нейтронов низкоэнергетическое возбуждение в La-замещенных образцах, связанное с новым основным состоянием ионов самария, имеет другие экспериментальные параметры — энергию, интенсивность и температурную зависимость [29]. Замещение на La приводит к повышению энергии «низкоэнергетического возбуждения», наблюдаемого в SmB_6 , до 25–30 мэВ, причем температурная зависимость интенсивности также изменяется и становится более плавной. Это приводит к заметному смещению максимума $\alpha_f(T)$ в область более высоких температур и его ослаблению. Наконец, в разбавленных образцах остается составляющая $\alpha_g(T)$, которая обусловлена, в основном, щелью вблизи энергии Ферми, по аналогии с SmB_6 . Следует особенно отметить это обстоятельство, поскольку принято считать, что при допировании SmB_6 лантаном щель в спектре электронных состояний исчезает уже при небольших концентрациях La [2]. Наши результаты термодинамических измерений [14] свидетельствуют о существовании щели во всех разбавленных образцах вплоть до $x = 0.5$. Утверждение об отсутствии щели в разбавленных образцах основано лишь на измерениях электросопротивления и, по-видимому, не в полной мере отражает микроскопические свойства, поскольку дополнительные состояния, внесенные ионами лантана, «шунтируют» щель в кинетических измерениях. Однако вид плотности состояний кардинальным образом не изменяется. Дополнительные состояния

проявляются, например, в заметном росте величины коэффициента Зоммерфельда при низких температурах [14].

В целом, значения $\Delta\alpha_{cal}(T)$ для $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ неплохо согласуются с экспериментом. Следовательно, аномальный вклад в коэффициент теплового расширения для $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ имеет три составляющие. Для разбавленных систем высокотемпературный аномальный отрицательный вклад в коэффициент теплового расширения главным образом определяется электрон-фононным взаимодействием, а при $T < 150$ К — особенностями спектра состояний $4f$ -электронов. Хорошо видно, что смещение положения минимума $\Delta\alpha(T)$ при $T < 100$ К в разбавленных соединениях относительно SmB_6 в основном является результатом качественного изменения спектра $4f$ -электронов.

Анализ температурной зависимости коэффициента теплового расширения в широкой области температур для соединений $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ показал следующее. Для всех рассматриваемых соединений аномальный вклад $\Delta\alpha(T)$ может быть объяснен при учете основных особенностей этих соединений: наличия узкой щели в спектре электронных состояний вблизи энергии Ферми и валентно-нестабильного состояния иона самария, которое влияет на параметры спектров магнитных и решеточных возбуждений. Оказалось, что при низких температурах величина $\Delta\alpha(T)$ главным образом определяется вкладом, связанным со спектром $4f$ -электронов, и наличием щели в спектре электронных состояний. Значительный вклад в коэффициент теплового расширения и теплоемкость при $T > 80$ – 100 К связан с проявлением электрон-фононного взаимодействия, т. е. с результатом влияния валентно-нестабильного состояния ионов Sm на динамику решетки.

3.2. Соединение $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$

Вещество CeNi является металлом, поэтому $\Delta C(T)$ и $\Delta\alpha(T)$ будут определяться только влиянием валентно-нестабильного состояния на спектр магнитных и решеточных возбуждений.

Рассмотрим температурную зависимость аномального вклада в теплоемкость CeNi . В CeNi , так же, как и в SmB_6 , можно ожидать появления вклада, связанного с перенормировкой фононных частот, так как недавно было экспериментально обнаружено сильное смягчение фононных колебаний в CeNi по сравнению с LaNi [19]. Оказалось, что, в отличие от SmB_6 , разница в спектрах решеточных колебаний CeNi и LaNi приводит к появлению

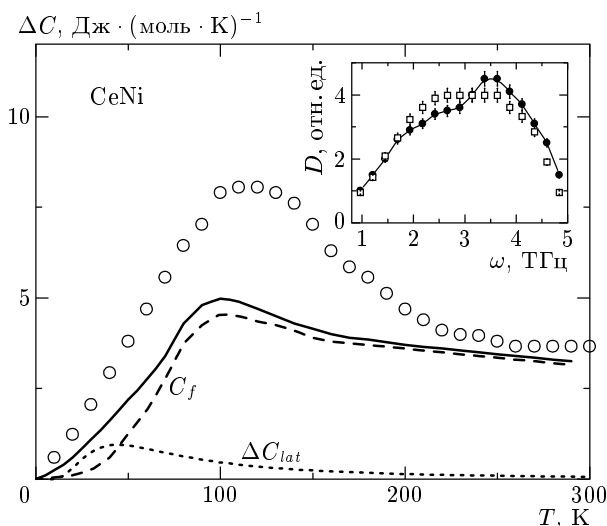


Рис. 4. Температурная зависимость экспериментально полученного аномального вклада в теплоемкость CeNi (○) [15] и расчетные парциальные вклады. Штриховая линия — вклад, связанный с $4f$ -электронными состояниями (C_f). Пунктир — дополнительный решеточный вклад (ΔC_{lat}). Сплошная линия — полный расчетный вклад в аномальную теплоемкость CeNi. На вставке: обобщенная функция фононных состояний для CeNi (●) и LaNi (□), полученная из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [25]

составляющей теплоемкости ΔC_{lat} только при низких температурах (рис. 4). Причина различия дополнительных решеточных вкладов ΔC_{lat} в CeNi и SmB₆ связана с существенно более «мягким» колебательным спектром CeNi (рис. 4, вставка). Весь спектр RNi укладывается в диапазон 0–5 ТГц, причем акустическая область, где наблюдается смягчение, соответствует диапазону 0–2 ТГц [24]. Полный спектр SmB₆ тянется до 40 ТГц. На вставке к рис. 2 показана лишь акустическая область для SmB₆.

Составляющая теплоемкости C_f , обусловленная присутствием $4f$ -электронов, была рассчитана на основе экспериментальной информации о спектре $4f$ -электронов в CeNi с учетом его температурной зависимости [24]. На рис. 4 видно, что расчетная теплоемкость в целом позволяет описать основные особенности теплоемкости, полученной экспериментально. Оказалось, что основная причина формирования аномального вклада в теплоемкость CeNi обусловлена существованием необычного спектра состояний $4f$ -электронов при низкой температуре и его перестройкой с повы-

Таблица 2. Коэффициенты Грюнайзена парциальных составляющих аномального вклада в коэффициент теплового расширения для соединений $Ce_{1-x}La_xNi$

Образец	Γ_f	Γ_{lat}^*
CeNi	2.0	2.0
Ce _{0.5} La _{0.5} Ni	1.5	1.0

шением температуры. Однако экспериментальный аномальный вклад в теплоемкость отличается по абсолютному значению от расчетного при $T < 200$ К. Значение энтропии для $4f$ -электронного вклада (около $9 \text{ Дж}\cdot(\text{моль}\cdot\text{К})^{-1} \approx R \ln 3$, где R — газовая постоянная), полученное при интегрировании расчетного аномального вклада в теплоемкость, существенно меньше значения энтропии, определенного интегрированием экспериментального вклада в той же температурной области (около $13.5 \text{ Дж}\cdot(\text{моль}\cdot\text{К})^{-1} \approx R \ln 5$). Этот факт свидетельствует о том, что в данной системе наряду с рассмотренными вкладами присутствуют дополнительные степени свободы, которые не учитывались в наших расчетах, но могли бы привести к изменению внутренней энергии системы. В частности, наличие когерентности в подрешетке редкоземельных ионов, связанной, скорее всего, с магнитным взаимодействием, и ее существенная роль в формировании низкотемпературных свойств отмечались при исследовании соединений $Ce_{1-x}(Y,La)_xNi$ [12, 16].

Перейдем к рассмотрению аномального вклада в коэффициент теплового расширения $\Delta\alpha(T)$ для CeNi (рис. 5а). Аномальный вклад в коэффициент теплового расширения CeNi $\Delta\alpha(T)$ неплохо описывается в широкой области температур, если значения парциальных коэффициентов Грюнайзена $\Gamma \sim 2$ (табл. 2). В отличие от соединений на основе SmB₆, для CeNi коэффициенты Грюнайзена Γ_f и Γ_{lat}^* имеют положительные значения. Положительное значение Γ_f может быть обосновано исследованиями спектра магнитных возбуждений при приложении «химического» давления. Действительно, замещение Ce на La (введение ионов лантана в решетку CeNi вызывает ее расширение, что эквивалентно приложению «отрицательного» внешнего давления) приводит к смещению спектра $4f$ -электронов в область более низких энергий [25]. Для обоснования положительного знака Γ_{lat}^* требуются дополнительные эксперименты по исследованию фононных кривых под давлением или при химическом замещении.

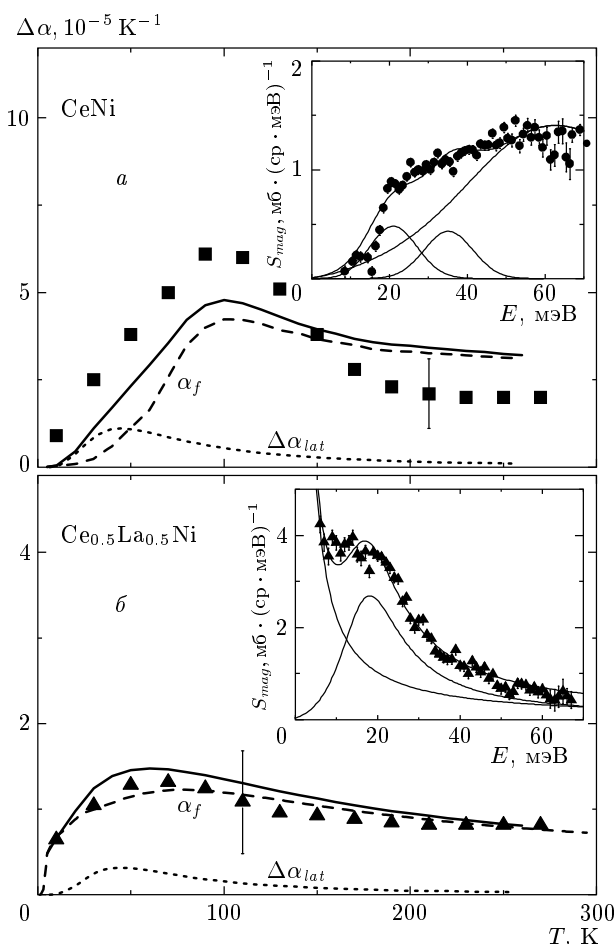


Рис. 5. Температурная зависимость экспериментально полученного аномального вклада в коэффициент теплового расширения $Ce_{1-x}La_xNi$ [16] и расчетные парциальные вклады: *a* — $x = 0$; *b* — $x = 0.5$. Пунктир — дополнительный решеточный вклад ($\Delta\alpha_{lat}$). Штриховая линия — вклад, связанный с $4f$ -электронными состояниями (α_f). Сплошная линия — полный расчетный вклад в коэффициент теплового расширения. На вставках: магнитный отклик для $CeNi$ и $Ce_{0.5}La_{0.5}Ni$. Линии — результат подгонки [25]

На рис. 5*a* видно, что для $CeNi$ огромная положительная аномалия в $\Delta\alpha(T)$ в основном определяется спектром состояний $4f$ -электронов. Этот вывод нашел убедительное подтверждение при расчете $\Delta\alpha(T)$ для соединений $Ce_{1-x}La_xNi$, в которых валентность иона церия приближается к 3^+ по мере замещения Ce на La . При изучении спектров возбуждений $4f$ -электронов методом неупругого рассеяния нейтронов [25] было обнаружено, что при допировании $CeNi$ лантаном происходит качественная трансформация спектра $4f$ -электронов (рис. 5*a*,

b, вставки). Причина такой трансформации связана с переходом ионов Ce из состояния с промежуточной валентностью в состояние с почти локализованным магнитным моментом (кондо-состояние). Видно, что расчетное значение $\Delta\alpha(T)$ для соединения $Ce_{0.5}La_{0.5}Ni$ хорошо соответствует экспериментальному аномальному вкладу и не только учитывает смещение максимума в область более низких температур, но и отражает постепенное его уменьшение (рис. 5*b*). Разбавление приводит к нарушению когерентности в подрешетке редкоземельных ионов, т. е. возможный дополнительный вклад в коэффициент теплового расширения, который обсуждался при анализе $CeNi$, исчезает в разбавленных соединениях. Действительно, описание температурной зависимости коэффициента теплового расширения значительно улучшается для разбавленного соединения. Таким образом, основная причина сильного изменения $\Delta\alpha(T)$ в $Ce_{1-x}La_xNi$ обусловлена модификацией спектра возбуждений $4f$ -электронов в результате перехода иона Ce из состояния с промежуточной валентностью в состояние с почти локализованным магнитным моментом. Напомним, что в SmB_6 замещение лантаном не вызывало исчезновения ни расчетного, ни экспериментального экстремума коэффициента теплового расширения. Валентно-нестабильное состояние иона Sm характерно для всех рассматриваемых в данной работе самариевых соединений [14].

Итак, температурная зависимость коэффициента теплового расширения $Ce_{1-x}La_xNi$ в основном определяется спектром возбуждений $4f$ -электронов. Однако при низких температурах нельзя не учитывать составляющую, связанную с особенностями спектра решеточных возбуждений.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аномальный вклад в температурную зависимость термодинамических величин валентно-нестабильных систем на основе Ce и Sm в широкой области температур может быть описан при учете реальных особенностей спектров возбуждений электронной и фононной подсистем. Оказалось, что появление низкотемпературной ($T < 80$ К) аномалии теплоемкости и коэффициента теплового расширения SmB_6 обусловлено специфическим спектром $4f$ -электронных состояний и наличием щели в электронной плотности состояний вблизи энергии Ферми. При $T > 100$ К значительная отрицательная аномалия коэффициента

теплового расширения возникает из-за сильного электрон-фононного взаимодействия и связанного с ним изменения фононных частот. Перенормировка фононных частот в CeNi по отношению к LaNi приводит к возникновению заметной составляющей при низкой температуре. Аномальный вклад в теплоемкость и огромный положительный аномальный вклад в коэффициент теплового расширения CeNi главным образом определяются необычным спектром $4f$ -электронов. Общая и главная причина сильной модификации температурной зависимости коэффициента теплового расширения соединений на основе Sm и Ce состоит в трансформации спектра $4f$ -электронных состояний.

Мы считаем своим приятным долгом поблагодарить А. С. Мищенко, К. А. Кикоина, В. Г. Вакса, А. А. Чернышова, Е. С. Клементьева и Ж.-М. Миньо за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №№ 02-02-16521, 03-02-17467), а также в рамках программы «Ведущие научные школы» и Российской Государственной Программы «НИКС».

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Lawrence, P. S. Riseborough, and R. D. Parks, Rep. Progr. Phys. **44**, 24 (1981).
2. P. Wachter, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, ed. by K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, G. H. Lander, and G. R. Choppin, North-Holland, Amsterdam (1994), Vol. 19, p. 177.
3. H.-G. Purwins, Ann. Phys. **7**, 329 (1972).
4. E. Müller-Hartmann, Sol. St. Comm. **31**, 113 (1979).
5. N. E. Bickers, D. L. Cox, and J. W. Wilkins, Phys. Rev. B **36**, 2036 (1987).
6. A. S. Edelstein and N. C. Koon, Sol. St. Comm. **48**, 269 (1983).
7. R. Pott, R. Schefzyk, D. Wohlleben et al., Z. Phys. B: Condens. Matt. **44**, 17 (1981).
8. G. Creuzet and D. Gignoux, Phys. Rev. B **33**, 515 (1986).
9. A. Lacerda, A. de Visser, P. Haen et al., Phys. Rev. B **40**, 8759 (1989).
10. R. Takke, M. Nicksch, W. Assmus et al., Z. Phys. B: Condens. Matter **44**, 33 (1981).
11. J. M. Tarascon, Y. Isikawa, B. Chevalier et al., J. de Phys. **41**, 1135 (1980).
12. В. Н. Лазуков, Е. В. Нефедова, В. В. Сиколенко и др., ФММ **93**, 61 (2002).
13. J. M. Tarascon, Y. Isikawa, B. Chevalier et al., J. de Phys. **41**, 1141 (1980).
14. Е. В. Нефедова, П. А. Алексеев, Е. С. Клементьев и др., ЖЭТФ **115**, 1024 (1999).
15. D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire et al., J. Less Comm. Met. **94**, 165 (1983).
16. В. Н. Лазуков, П. А. Алексеев, Е. С. Клементьев и др., ЖЭТФ **113**, 1731 (1998).
17. D. Mandrus, J. L. Sarrao, A. Lacerda et al., Phys. Rev. B **49**, 16809 (1994).
18. P. A. Alekseev, A. S. Ivanov, B. Dorner et al., Europhys. Lett. **10**, 457 (1989).
19. E. S. Clementyev, M. Braden, V. N. Lazukov et al., Physica B **259&261**, 42 (1999).
20. B. Gorshunov, N. Sluchanko, A. Volkov et al., Phys. Rev. B **59**, 1808 (1999).
21. N. E. Sluchanko, V. V. Glushkov, B. P. Gorshunov et al., Phys. Rev. B **61**, 9906 (2000).
22. S. Gabáni, K. Flachbart, E. Konovalova et al., Sol. St. Comm. **117**, 641 (2001).
23. S. Curnoe and K. A. Kikoin, Phys. Rev. B **61**, 15714 (2000).
24. P. A. Alekseev, V. N. Lazukov, J.-M. Mignot, and I. P. Sadikov, Physica B **281&282**, 34 (2000).
25. V. N. Lazukov, P. A. Alekseev, E. S. Clementyev et al., Europhys. Lett. **33**(2), 141 (1996).
26. S. Nakamura, T. Goto, M. Kasaya, and S. Kunii, J. Phys. Jpn. **60**, 4311 (1991).
27. D. Gignoux, C. Vettier, and J. Voiron, J. Magn. Magn. Mat. **70**, 388 (1987).
28. И. В. Берман, Н. Б. Брант, В. В. Мошалков и др., Письма в ЖЭТФ **38**, 393 (1983).
29. P. A. Alekseev, J.-M. Mignot, V. N. Lazukov et al., J. Sol. St. Chem. **133**, 230 (1997).
30. J. Röhler, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, ed. by K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, and S. Hüfner, North-Holland, Amsterdam (1987), Vol. 10, p. 453.