

## Электрические и магнитные свойства $\text{CeNi}_4\text{In}$ с насыщенной валентностью Ce

© М.Д. Котерлин, Б.С. Морохивский, Р.Р. Кутянский, И.Д. Щерба, Я.М. Кальчак

Львовский государственный университет,  
290005 Львов, Украина

(Поступила в Редакцию 22 мая 1997 г.)

Приведены результаты измерений электросопротивления, термоэдс и магнитной восприимчивости соединения  $\text{CeNi}_4\text{In}$  с насыщенной валентностью Ce в интервале температур 4.2–400 К. Показано, что такое состояние Ce в металлических соединениях характеризуется образованием тонкой структуры плотности состояний возле уровня Ферми, качественно отличной от случая обычного состояния с промежуточной валентностью.

В проблеме валентной нестабильности редкоземельных элементов особое место занимает вопрос природы состояния насыщенной валентности (СНВ) церия в металлических соединениях [1]. Известно, что для СНВ Ce, в отличие от обычных состояний с промежуточной валентностью (СПВ), свойственно сравнительно слабое проявление корреляционных эффектов и высокая устойчивость заселенности  $f$ -оболочки  $n_f$  ( $n_f \simeq 0.65\text{--}0.70$ ) по отношению к воздействию ряда внешних факторов (температуры, давления, изменения параметров кристалла вследствие атомных замещений) [1–4].

Исходя из приближения предельной локализации  $f$ -состояний Ce в металлических системах, образование СНВ можно рассматривать как немагнитное состояние Кондо с высокой характеристической температурой  $T_{sf} \sim 10^3$  К [5]. Наряду с этим существуют расчетные и экспериментальные данные [6,7], указывающие на существенно зонный характер  $f$ -состояний в режиме СНВ. К настоящему времени еще не накоплено достаточно данных для хотя бы качественной характеристики явления СНВ Ce на микроскопическом уровне. В связи с этим актуальным является дальнейшее изучение особенностей проявления СНВ Ce в различных кристаллических матрицах.

В данной работе приведены результаты исследования электрических и магнитных свойств нового соединения  $\text{CeNi}_4\text{In}$  (кубическая структура типа  $\text{MgSnCu}_4$ , пространственная группа  $F\bar{4}3m$  [8]) с церием в состоянии насыщенной валентности. Для качественного выделения вклада СНВ Ce в формирование электрических свойств  $\text{CeNi}_4\text{In}$  при высоких температурах использовали изоструктурное соединение с Nd.

Соединения получали прямым сплавлением в электродуговой печи в атмосфере очищенного аргона компактных никеля (99.91% Ni), индия (99.99% In) и редкоземельного металла (чистотой не менее 99.85% основного компонента). Гомогенизирующий отжиг проводился при 900 К на протяжении 150 h. Определенные по дифрактограммам (дифрактометр ДРОН-2.0,  $\text{FeK}_\alpha$ -излучение) периоды решеток сплавов находились в хорошем соответствии с приведенными в [8].

Подготовка образцов и методика измерений аналогичны описанным в [9]. Идентификация валентного состоя-

ния Ce проводилась на основании измерений рентгеновских  $L_{III}$ -спектров поглощения при температуре 300 К по методике, описанной в [10]. Значения термоэдс измеряли относительно Cu.

На рис. 1 приведены экспериментальный Ce  $L_{III}$ -спектр поглощения и его разложение на составляющие (линия гауссовой формы, описывающая атомный  $2p\text{--}5d$ -переход и arctg-подобная линия, описывающая край поглощения зонными состояниями), соответствующие условным ионным конфигурациям  $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$  и  $\text{Ce}^{4+}(4f^0)$ . Определенная по соотношению интенсивностей основных линий заселенность  $f$ -оболочки  $n_f$  становилась  $\sim 0.70 \pm 0.03$ , что соответствует состоянию насыщенной валентности в металлических соединениях.

На рис. 2,3 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  и термоэдс  $S$  для  $\text{RNi}_4\text{In}$  ( $R = \text{Ce}, \text{Nd}$ ). Зависимость  $\rho(T)$  для  $\text{CeNi}_4\text{In}$  подобна наблюдаемой для соединений с СПВ Ce [11] (Ферми-жидкостное поведение  $\rho \sim AT^2$  с  $A = 2.4 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-2}$  при  $T < 60$  К, отрицательная кривизна  $\rho(T)$  на участке ожидаемого поведения  $\rho \sim T$

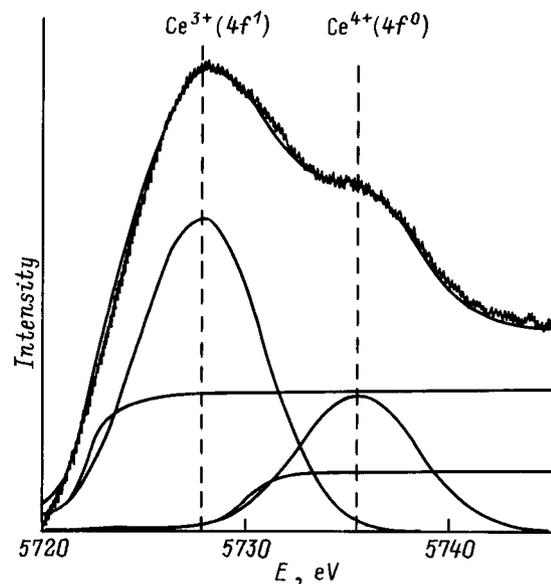
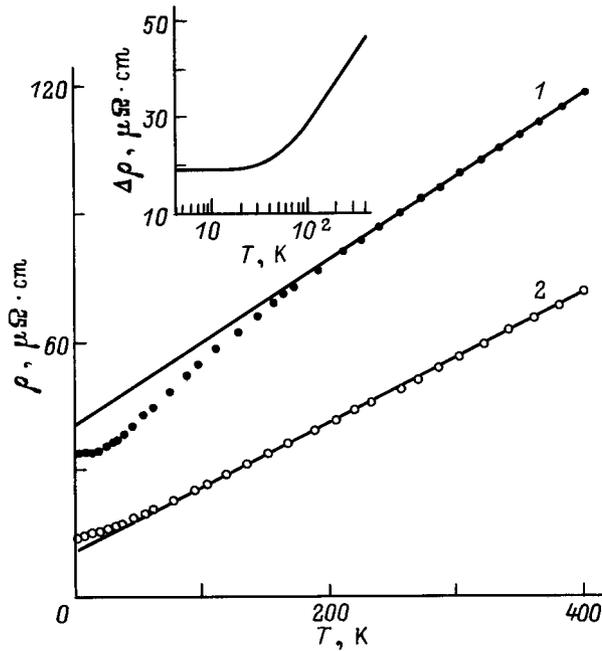


Рис. 1. Экспериментальный рентгеновский  $L_{III}$ -спектр поглощения Ce в  $\text{CeNi}_4\text{In}$  и его разложение на составляющие.



**Рис. 2.** Температурные зависимости электросопротивления  $RNi_4In$ ,  $R = Ce$  (1),  $Nd$  (2). На вставке приведены зависимости вклада в общее электросопротивление валентно-неустойчивого состояния  $Ce$  в логарифмической шкале температур.

при  $T > 100$  K). В случае  $NdNi_4In$  зависимость  $\rho(T)$  качественно соответствует закону Блоха–Грюнайсена. Отсутствие четко выраженного участка  $\rho = \text{const}$  при  $T \rightarrow 0$  обусловлено, по-видимому, проявлением рассеяния носителей заряда на магнитных ионах  $Nd^{3+}$ . Такое дополнительное рассеяние не является препятствием для качественной оценки вклада в общее  $\rho$  валентно неустойчивых состояний  $Ce$  ( $\Delta\rho$ ). Как видно, в интервале измеряемых температур  $\Delta\rho$  не достигает насыщения (см. вставку на рис. 2), что качественно согласуется с ожидаемым высоким значением  $T_{sf}$  ( $> 400$  K), характеризующим СНВ  $Ce$ . Зависимость  $S(T)$  для  $CeNi_4In$  в отличие от случая систем с СПВ  $Ce$  [11] не обнаруживает характерного положительного вклада с максимумом. Сравнение высокотемпературных участков  $S(T)$  соединений  $CeNi_4In$  и  $NdNi_4In$  указывает на отрицательный вклад СНВ  $Ce$  в термоэдс. Подобное поведение зависимостей  $S(T)$  обнаружено нами ранее для  $CeNi_5$  с СНВ  $Ce$  при последовательном замещении  $Ni$   $p$ -элементами ( $Al, Ga, Si, Ge$ ) [3,4]. Примечательно, что в случае  $p$ -элементов группы  $In$  появление зависимостей  $S(T)$ , аналогичных приведенной на рис. 3 для  $CeNi_4In$  наблюдается при составах  $CeNi_4Al$  и  $CeNi_4Ga$ . Дополнительный отрицательный вклад в  $S(T)$  при  $T < 100$  K можно связывать с проявлением электрон-фононного взаимодействия [12].

Температурное поведение магнитной восприимчивости  $\chi$  для  $CeNi_4In$  имеет сложный характер и качественно соответствует закону Кюри–Вейсса только при  $T < 20$  K (рис. 4). Учитывая возможную магнетоактив-

ность подрешетки  $Ni$ , зависимость  $\chi(T)$  аппроксимировали формулой

$$\chi(T) = C/(T + \Theta) + \chi_P(T),$$

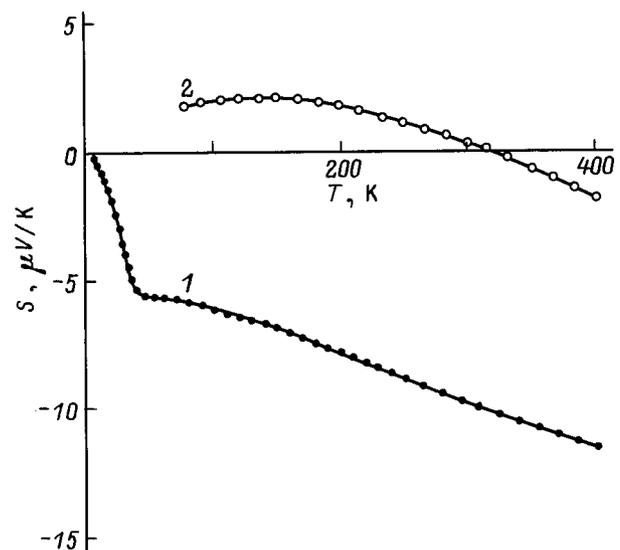
$$\chi_P(T) = \chi_P(0)[1 - bT^2 \ln(T/T_{sf})]. \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое — кюри–вейссовская составляющая  $\chi$ , второе слагаемое описывает Ферми-жидкостное поведение составляющей  $\chi$ , обусловленное валентно неустойчивым  $Ce$ , и взято из [13]. Наименьшую ошибку аппроксимации ( $< 1\%$ ) обеспечивают значения параметров  $C = 7.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Theta = 4.4$  K,  $\chi_P(0) = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $b = -9.5 \cdot 10^{-12} \text{ K}^{-2}$  и  $T_{sf} = 1213$  K. Это соответствует наличию эффективного магнитного момента на ионах  $Ni$   $\mu_{\text{eff}} = 0.5 \mu_B$  в паулиевской составляющей  $\chi_P$ , спадающей с ростом  $T$  (см. вставку на рис. 4). Используя для выделения  $\chi_P(T)$  часто употребляемую парамагнетонную модель [14] для описания магнитной восприимчивости металлических систем с валентно неустойчивым  $Ce$

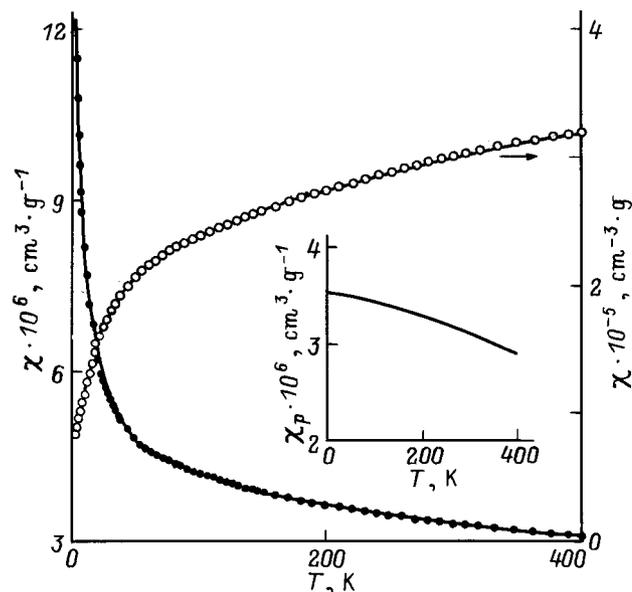
$$\chi_P(T) = \chi_P(0)[1 + a(T/T_{sf})^2], \quad (2)$$

получаем с несколько большей ошибкой аппроксимации ( $\sim 1.2\%$ ) примерно те же значения параметров для подрешетки  $Ni$  ( $C = 7.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Theta = 4.9$  K) и составляющей  $\chi_P(T)$  ( $\chi_P(0) = 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $a = -1.0$  и  $T_{sf} = 1091$  K). В обоих случаях для зависимости  $\chi_P(T)$  необычным является отсутствие заметного плато  $\chi_P \simeq \text{const}$  при  $T \ll T_{sf}$  и максимума, характерного для Ферми-жидкостных систем такого типа. Такое поведение, согласно [13,14], свидетельствует об отсутствии заметной положительной кривизны плотности состояний возле уровня Ферми  $E_F$ , характерной для систем с СПВ  $Ce$ .

Известно, что в интерметаллических соединениях с СПВ  $Ce$  в прифермиевской области энергетического



**Рис. 3.** Температурные зависимости термоэдс  $RNi_4In$ ,  $R = Ce$  (1),  $Nd$  (2).



**Рис. 4.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $CeNi_4In$ . На вставке приведена составляющая магнитной восприимчивости, обусловленная валентно-неустойчивым состоянием  $Ce$ .

спектра образуется узкий пик плотности состояний  $g_f(E)$  с шириной  $\Gamma_f \sim T_{sf}$ , "закрепленный" над уровнем  $E_F$  так, что  $S(T) \sim dg_f(E)/dE|_{E=E_F} > 0$  [15] и  $\chi(T)$  хорошо описывается при температурах  $T < T_{sf}$  формулами (1), (2) и имеет максимум при  $T \sim T_{sf}$  [11,14]. В нашем случае из совокупности приведенных данных можно заключить, что в прифермиевской области энергетического спектра образуется пик плотности состояний ниже уровня  $E_F$ . Возможность образования такой структуры качественно согласуется с результатами расчета энергетического спектра в примесной модели Андерсона с сильным вырождением и дополнительным учетом спин-орбитального расщепления [16]. Вовлечение возмущенного мультиплета  $Ce^{3+}$  с  $J = 7/2$  в образование дополнительной тонкой структуры плотности состояний возле  $E_F$  вполне реально, если учитывать, что в состоянии насыщенной валентности  $Ce$  энергия спин-орбитального расщепления  $\Delta_{SO} \simeq 0.2 eV$  [1] вполне сравнима с  $T_{sf}$ . Аналогичным подтверждением возможности проявления СНВ  $Ce$  в металлических системах посредством образования тонкой структуры плотности состояний ниже уровня  $E_F$  является появление дополнительного отрицательного вклада в общую термоэдс в твердых растворах  $CeNi_{5-x}M_x$  ( $M = Al, Ga, Si, Ge$ ) и при инициировании фазового перехода с изменением валентности в  $CeNi_{5-x}Cu_x$  [17].

В заключение следует отметить, что для выяснения природы образования такой структуры целесообразным является выполнение количественных расчетов в рамках модели [16] с учетом реальных микроскопических параметров взаимодействия  $f$ -состояний с зонными состояниями кристаллической матрицы.

## Список литературы

- [1] J.Rohler. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth / Ed. K.A. Gschneidner, Jr.L. Eyring, S. Kufner. (1989). V. 10. P. 453.
- [2] В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис. Письма в ЖЭТФ **41**, 5, 213 (1981).
- [3] М.Д. Котерлин, О.И. Бабич, Б.С. Мороховский, Г.Я. Лень, Р.В. Луцив, Ю.Н. Гринь. ФТТ **29**, 3, 943 (1987).
- [4] М.Д. Котерлин, О.И. Бабич, Б.С. Мороховский, М.Б. Кобыч, Р.В. Луцив. ФТТ **30**, 5, 1612 (1988).
- [5] J.W. Allen, R.M. Martin. Phys. Rev. Lett. **49**, 15, 1106 (1982).
- [6] L. Severin, V. Johansson. Phys. Rev. **B50**, 24, 17886 (1994).
- [7] S.-H. Yang, H. Rumigashira, T. Yokoga, A. Chainani, T. Takahashi, H. Takeya, K. Kadowaki. Phys. Rev. **B53**, 18, R11946 (1996).
- [8] В.И. Заремба, В.М. Бараняк, Я.М. Калычак. Вестн. Львов. Ун-та. Сер. хим. **25**, 18 (1984).
- [9] М.Д. Котерлин, О.И. Бабич, Б.С. Мороховский, Л.И. Николаев, А.В. Ющенко. Препринт ИМФ № 15. Киев (1987). 28 с.
- [10] М.Д. Котерлин, Б.С. Мороховский, И.Д. Щерба, Н.Г. Герман. УФЖ **38**, 2, 262 (1993).
- [11] N.B. Brandt, V.V. Moshchalkov. Adv. Phys. **33**, 5, 373 (1984).
- [12] S. Cabus, K. Gloos, U. Gottwick, S. Horn, M. Klemen, J. Kübler, F. Steglich. Solid. State Commun. **51**, 11, 909 (1984).
- [13] S. Misawa. Physica **B149**, 162 (1988).
- [14] M.T. Beal-Monod, J.M. Lawrence. Phys. Rev. **B21**, 10, 5400 (1980).
- [15] М.Д. Котерлин, Р.В. Луцив. В кн.: Физика и химия редкоземельных полупроводников. Наука, Новосибирск, (1990). С. 18.
- [16] N.E. Bickers, D.L. Cox, J.W. Wilkins. Phys. Rev. **B36**, 4, 2036 (1987).
- [17] Р.В. Луцив, М.Д. Котерлин, О.И. Бабич, О.И. Бодак. ФТТ **26**, 4, 1182 (1984).