

Особенности транспортных и магнитных свойств соединений YbNi_4In и YbNiIn_4 с валентно-неустойчивым Yb

© М.Д. Котерлин, Б.С. Морохивский, И.Д. Щерба, Я.М. Калычак

Львовский государственный университет,
290005 Львов, Украина

E-mail: koterlyn@wups.lviv.ua

(Поступила в Редакцию 16 марта 1999 г.)

Приведены результаты измерений электросопротивления, термоэдс и магнитной восприимчивости соединений YbNi_4In и YbNiIn_4 с валентно-неустойчивым Yb в интервале температур 4.2–300 К. Идентификация валентного состояния Yb осуществлялась с помощью измерений рентгеновских L_{III} -спектров поглощения при $T = 300$ К. Показано, что YbNi_4In представляет собой магнитную решетку Кондо с проявлением эффектов кристаллического поля. При этом наиболее предпочтительной является схема расщепления $4f$ -уровня Yb^{3+} с образованием дублетов в основном и первом возбужденном состояниях. В случае YbNiIn_4 образуется валентно-неустойчивое состояние Yb, которое не приводит к заметным дополнительным вкладам в коэффициенты переноса.

В проблеме физики систем с тяжелыми фермионами (СТФ) и решеток Кондо особо важное место занимают вопросы основного состояния системы, относительной роли различных взаимодействий в его формировании. В связи с этим в последние годы наблюдается постоянный рост интереса к исследованию тернарных соединений типа RM_nX_m ($R = \text{Ce}$ или Yb , M — переходной элемент, X — p -элемент III–V групп), которые обнаруживают большое разнообразие свойств основного состояния. В соединениях такого типа были обнаружены сверхпроводимость тяжелых фермионов, зонный магнетизм, а также особый класс СТФ с неферми-жидкостным поведением основных свойств (Кондо-изоляторы, СТФ с низкой плотностью носителей заряда и др.) [1]. Кроме того, большое разнообразие кристаллических структур и наличие магнетоактивного M -элемента позволяет рассматривать ряд соединений типа RM_nX_m в качестве удобных модельных объектов для изучения взаимодействий между кондовскими и магнитными подрешетками на микроскопическом уровне [2–4].

В настоящем сообщении приведены результаты исследований транспортных и магнитных свойств сравнительно новых соединений YbNi_4In и YbNiIn_4 с валентно-неустойчивым Yb. По предварительным данным [5,6] в YbNi_4In (кубическая структура типа MgSnCu_4 , пространственная группа $F43m$ [7]) Yb находится в магнитном состоянии с дополнительным проявлением эффектов Кондо. В кристаллическом поле (КП) кубической симметрии вырождение состояния $^2F_{7/2}$ свободного иона Yb^{3+} в YbNi_4In частично снимается, и основное состояние может быть дублетным или квадруплетным. Полученные недавно результаты измерений неупругого рассеяния нейтронов [5], термодинамических и магнитных свойств [6] YbNi_4In имеют существенно противоречивый характер, когда речь идет об основном состоянии Yb. В связи с этим представляет интерес более детально проследить за особенностями поведения транспортных свойств YbNi_4In , которые являются наиболее чувствительными к кондовскому состоянию Yb. Соединение

YbNiIn_4 (ромбическая структура YNiAl_4 , пространственная группа Cmcm [8]) является новым представителем большого ряда соединений типа YbMX_4 , для которых характерно образование валентно-неустойчивых состояний Yb с наибольшим смешиванием конфигураций $4f^{13}$ и $4f^{14}$ [9,10].

Соединения получали прямым сплавлением в электродуговой печи в атмосфере очищенного аргона компонентов 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-3.0, CuK_α -излучение) периоды решеток находились в хорошем соответствии с приведенными в [7,8]. Стехиометрический состав полученных образцов контролировали дополнительно с помощью рентгеновского микроанализатора САМЕВАХ. Обнаружено, что имеет место некоторое отклонение состава от стехиометрического, обусловленное взаимозаменением компонент Ni и Yb. В итоге уточненные составы соответствовали химическим формулам $\text{Yb}_{1-\delta}\text{Ni}_{4+\delta}\text{In}$ и $\text{Yb}_{1+\delta}\text{Ni}_{1-\delta}\text{In}_4$ с $\delta \approx 0.1$.

Подготовка образцов и методика измерений аналогичны описанным в [11]. Идентификация валентного состояния Yb проводилась на основании измерений рентгеновских L_{III} -спектров поглощения при температуре 300 К по методике, описанной в [12]. Значения термоэдс измеряли относительно Cu.

На рис. 1 приведены экспериментальные Yb L_{III} -спектры поглощения и их разложение на составляющие (линия гауссовой формы, описывающая атомный $2p$ - $5d$ -переход и арctg-подобная линия, описывающая край поглощения зонными состояниями), соответствующие условным ионным конфигурациям Yb^{3+} ($4f^{13}$) при энергии $E = 8947$ eV и Yb^{2+} ($4f^{14}$) при $E = 8940$ eV. Определенная по соотношению интенсивностей основных линий заселенность f -оболочки составляла $\sim 0.0 \pm 0.05$ и 0.4 ± 0.02 дырки для YbNi_4In и YbNiIn_4 соответственно. Относительно большая ошиб-

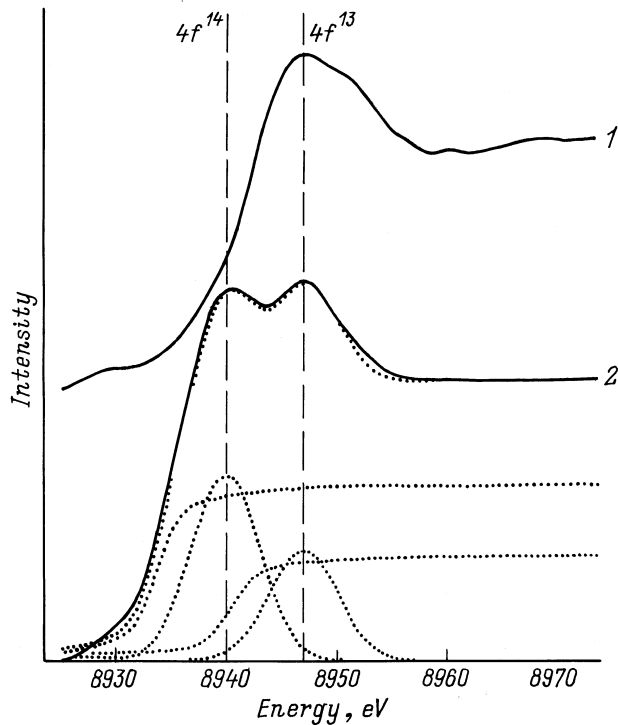


Рис. 1. Рентгеновские L_{III} -спектры поглощения Yb в YbNi_4In (1) и YbNiIn_4 (2) и их разложение на составляющие (пунктирные кривые).

ка определения заселенности в случае YbNi_4In обусловлена появлением дополнительной линии с максимумом на ~ 5 eV выше основной линии поглощения Yb с конфигурацией $4f^{13}$. Появление дополнительной линии является, по-видимому, характерной чертой Yb L_{III} -спектров для соединений типа YbM_4X с трехвалентным Yb и может быть связано с особенностями структуры плотности $5d$ -состояний в энергетическом спектре соединений выше уровня Ферми E_F [13].

На рис. 2, 3 приведены температурные зависимости удельного сопротивления ρ и термоэдс S для RNi_4In ($R = \text{Yb}, \text{Nd}$) и YbNiIn_4 . Зависимость $\rho(T)$ для YbNi_4In обнаруживает существенное отклонение от линейности при $T < 250$ K и характерный наплыв при $T \sim 30$ K. В области низких температур ($T < 15$ K) наблюдается участок с $\rho \sim T$ без выхода на насыщение. Поведение $\rho(T)$ хорошо соответствует приведенному в [6] для монокристаллического образца YbNi_4In .

Для оценки вклада валентно-неустойчивого Yb в общее удельное сопротивление ρ необходимо выделить его фонную часть. Для этой цели было использовано структурное соединение NdNi_4In [7]. Зависимость $\rho(T)$ для NdNi_4In качественно соответствует обычному закону Блоха-Грюнайзена. Отсутствие четко выраженного участка $\rho \approx \text{const}$ при $T \rightarrow 0$ возможно обусловлено проявлением рассеяния носителей заряда на магнитных ионах Nd^{3+} . Такое дополнительное рассеяние не является препятствием для качественной оценки вклада в общее ρ рассеяние носителей заряда валентно-неустойчивым Yb

в YbNi_4In (ρ_m). Характер поведения $\rho_m(T)$ можно оценить из соотношения $\rho_m(T) \approx \rho(\text{YbNi}_4\text{In}) - \rho(\text{NdNi}_4\text{In})$. Как видно, ρ_m обнаруживает два линейных участка в логарифмической шкале температур (вставка на рис. 2), что характерно для кондовского механизма рассеяния носителей заряда на примесных ионах Yb^{3+} с проявлением эффектов расщепления $4f$ -уровня КП [14]. В соответствии с теорией [14] изменение наклона линейных участков связано с изменением по мере роста T заселенности подуровней, образованных вследствие частичного снятия вырождения основного состояния иона Yb^{3+} под действием КП. В граничных случаях для $T \ll \Delta$ и $T \gg \Delta$ (Δ — общее расщепление КП), отношение наклона линейного участка в низкотемпературной области к наклону в высокотемпературной области определяется соотношением $\nu(\alpha_l^2 - 1)/(\alpha_h^2 - 1)$, где α_l и α_h обозначают вырождения при низких и высоких температурах соответственно. В КП кубической симметрии $4f$ -уровень иона Yb^{3+} расщепляется на 3 подуровня с вырождением $\alpha = 2(\Gamma_6)$, $2(\Gamma_7)$ и $4(\Gamma_8)$. Рассматривая все возможные переходы в таком КП, получим следующие значения ν : 0.20 ($\alpha_l = 2, \alpha_h = 4$), 0.086 ($\alpha_l = 2, \alpha_h = 6$), 0.048 ($\alpha_l = 2, \alpha_h = 8$), 0.43 ($\alpha_l = 4, \alpha_h = 6$) и 0.24 ($\alpha_l = 4, \alpha_h = 8$). Наблюдаемое в нашем случае экспериментальное значение $\nu = 0.18$ является наиболее близким к значению, получаемому в схеме расщепления $4f$ -уровня с дублетными основным и первым возбужденным состояниями ($\alpha_l = 2, \alpha_h = 4$). Вследствие

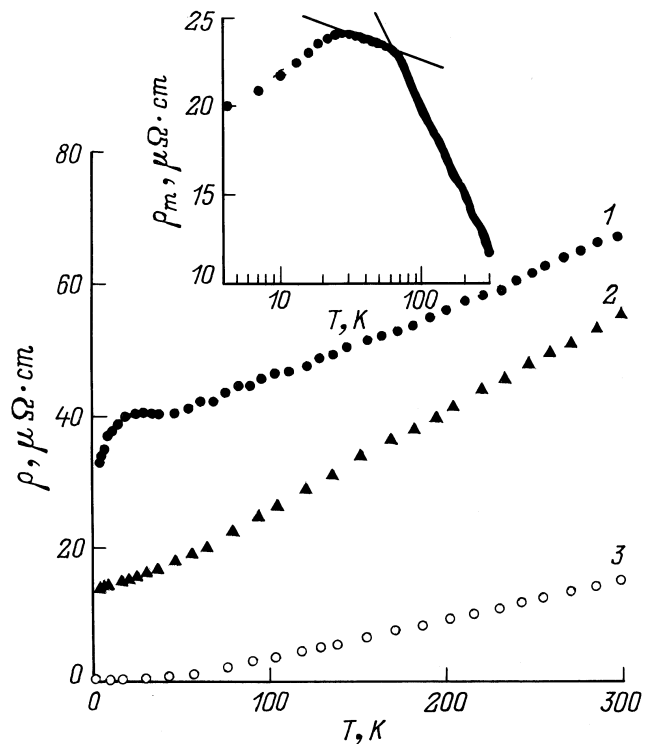


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления RNi_4In , $R = \text{Yb}$ (1), Nd (2) и YbNiIn_4 (3). На вставке приведена зависимость магнитного вклада в общее электросопротивление валентно-неустойчивого Yb в логарифмической шкале температур.

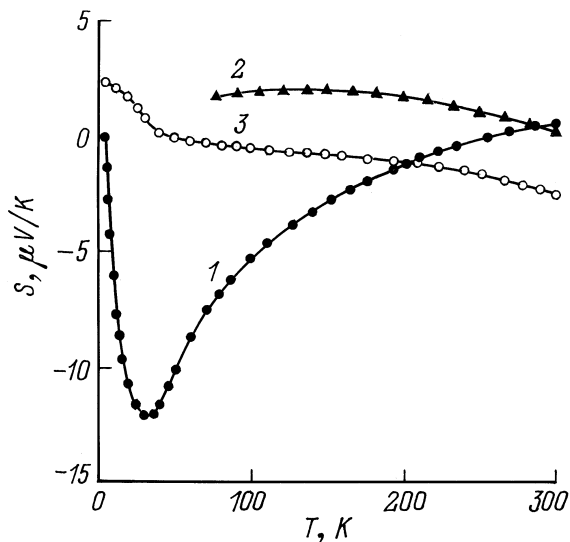


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс RNi_4In , $R = Yb$ (1), Nd (2) и $YbNiIn_4$ (3).

этого можно предполагать, что два линейных участка $\rho_m(\ln T)$ связаны с кондовским рассеянием носителей заряда преимущественно на дублете при температурах $T < 60$ К и четырехкратно вырожденном $4f$ -уровне при $T > 60$ К.

Проявление эффектов КП на кондовском механизме рассеяния подтверждается также измерениями термоэдс. Сравнение зависимостей $S(T)$ $YbNi_4In$ и его аналога $NdNi_4In$ показывает, что кондовские центры вносят характерный отрицательный вклад в общее S с минимумом $S_{min} = 12 \mu V/K$ при температурах $T_{S_{min}} \approx T_{\rho_m, max} \sim \Delta (\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7)$. Такое поведение $S(T)$ ($S \sim T$ при $T < T_{S_{min}}$ и $S \sim T^{-1}$ при $T > T_{S_{min}}$) качественно хорошо описывается в примесной модели Кондо с учетом КП [15]. Предполагаемая схема расщепления $4f$ -уровня иона Yb^{3+} в $YbNi_4In$ удовлетворительно соответствует данным измерений удельной теплоемкости и намагниченности [6] и не согласуется с измерениями неупругого рассеяния нейтронов [5].

Несколько неожиданными оказались результаты измерений ρ и S соединения $YbNiIn_4$ (рис. 2, 3). Зависимость $\rho(T)$ хорошо описывается законом Блоха–Грюнайсена при значении температуры Дебая $\theta_D = 140$ К и остаточном сопротивлении $\rho_0 = 0.3 \mu\Omega \cdot cm$. Как видно, для $YbNiIn_4$ характерным является отсутствие каких-либо дополнительных вкладов в ρ и S , связанных с наличием в кристалле состояний смешанной валентности Yb , и наличие необычно низкого для такого типа соединений остаточного сопротивления.

На рис. 4 приведены результаты измерений температурных зависимостей χ для $YbNi_4In$ и $YbNiIn_4$. Из графического представления данных в виде зависимости χ^{-1} от T следует, что для $YbNi_4In$ поведение магнитной восприимчивости соответствует закону Кюри–Вейсса в широком интервале температур. Отклонение зависимости $\chi^{-1}(T)$ от линейной наблюдается только при

$T < 50$ К и связано, по-видимому, с расщеплением $4f$ -уровня Yb^{3+} КП и возникновением магнитного перехода при $T_C = 3$ К [6]. Оценки значений эффективного локализованного магнитного момента и парамагнитной температуры Кюри θ_P из высокотемпературного участка кривой $\chi^{-1}(T)$ дают $\mu_{eff} = 4.6 \mu_B$ и $\theta_P = -18$ К. Несколько завышенные значения μ_{eff} и θ_P по сравнению с полученными в [6] указывают на возможную чувствительность χ к атомным замещениям $Yb \leftrightarrow Ni$, обнаруженным в $YbNi_4In$. Отрицательная парамагнитная температура может служить качественной характеристикой энергии кондовского взаимодействия "примесного" f -центра с электронами зоны проводимости ($T_K \approx |\theta_P|/3$ [16]). При температурах $T > 60$ К, когда f -уровень можно считать частично вырожденным ($\alpha_h = 4$), оценка температуры Кондо T_K для $YbNi_4In$ дает величину ~ 6 К.

Для соединения $YbNiIn_4$ зависимость $\chi^{-1}(T)$ имеет более сложный характер, что напоминает случай обменно-усиленного паулиевского парамагнетика при наличии парамагнитной примеси. Учитывая возможность проявления парамагнетизма примесных ионов Yb^{3+} ($\mu_{eff} = 4.54 \mu_B$, $\theta_P = 0$) и образования примесной фазы Yb_2O_3 ($\mu_{eff} = 4.54 \mu_B$, $\theta_P = 45 \pm 15$ К [17]) при получении такого типа соединений методом дуговой плавки, $\chi(T)$ для $YbNiIn_4$ аппроксимировали формулой

$$\chi(T) = C_1/T + C_2/(T + \theta_P) + \chi_P(T),$$

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

Здесь первое и второе слагаемые описывают парамагнетизм примесей Yb^{3+} и Yb_2O_3 соответственно; третье слагаемое описывает ферми-жидкостное поведение составляющей χ , обусловленное валентно нестабильным Yb [18]. Наименьшую ошибку

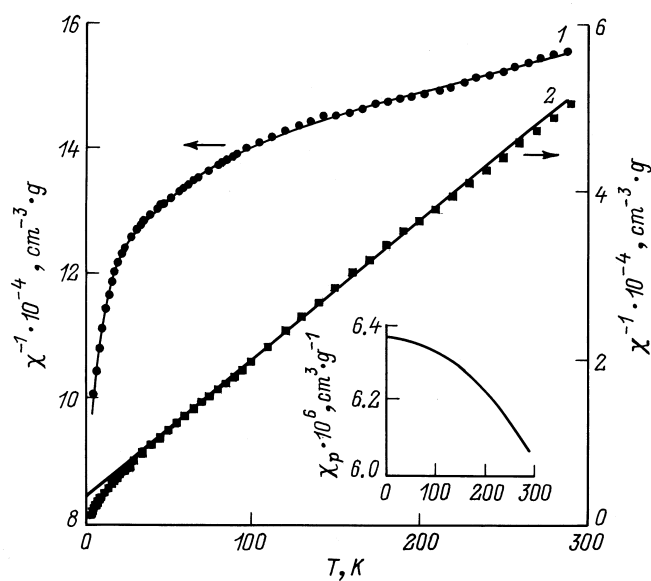


Рис. 4. Температурные зависимости величины обратной магнитной восприимчивости $YbNi_4In$ (1) и $YbNiIn_4$ (2). На вставке приведена паулиевская составляющая магнитной восприимчивости $YbNiIn_4$.

аппроксимации ($< 2\%$) обеспечивают значения параметров $C_1 = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-3} \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $C_2 = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-3} \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\theta_p = 69.6 \text{ K}$, $\chi_p(0) = 6.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $a = -1.0$ и $T_{sf} = 1340 \text{ K}$. Это соответствует наличию парамагнитной примеси $\sim 0.3 \text{ at.}\%$ в расчете на магнитный момент свободного иона Yb^{3+} , $\sim 3\%$ Yb_2O_3 и парамагнитной составляющей χ_p , спадающей с ростом T (вставка на рис. 4). Используя известную в парамагнетной модели [18] взаимосвязь температуры спиновых флуктуаций T_{sf} с парамагнитной восприимчивостью при $T = 0$ ($T_{sf} = C/2\chi_f(0)$, где $C = 2.58 \text{ emu/mol} \cdot \text{K}$ — константа Кюри для свободного иона Yb^{3+}), можно оценить вклад в $\chi_p(0)$ составляющей $\chi_f(0)$, связанной с валентно-неустойчивым Yb. Для $T_{sf} = 1340 \text{ K}$ получим $\chi_f(0) = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Из сравнения величин разности $\chi_p(0) - \chi_f(0) = 5.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ и $\chi_f(0)$ можно заключить, что плотность электронных состояний на уровне Ферми формируется преимущественно из d -состояний Ni, который в YbNiIn_4 является немагнитным.

Приведенные оценки T_{sf} и $\chi_f(0)$ хорошо коррелируют с аналогичным соотношением, полученным в примесной модели Андерсона в приближении $1/N_f$ -расширения ($\chi_f(0) = Cn_f/T_K$ [19]). Используя оценку $\chi_f(0)$ и измеренную нами заселенность $n_f \approx 0.4$, получим $T_K \approx 1070 \text{ K}$, сравнительно близкую к T_{sf} . Высокие значения T_{sf} (или T_K) качественно согласуются с отсутствием заметного вклада валентно-неустойчивого Yb в ρ и S , измеренные до температур $T \ll T_{sf}$. Согласно [19], в случае сильного смешивания флуктуирующих конфигураций Yb на уровне Ферми образуется пик плотности состояний шириной $\sim kT_{sf}$, по форме близкий к симметричному лоренцевскому. Следовательно, заметных дополнительных вкладов в ρ и S можно ожидать при $T \sim T_{sf}$. Подобный режим валентной неустойчивости Yb реализуется, по-видимому, в YbM_2 ($M = \text{Al}, \text{Cu}$) [20].

Из совокупности приведенных данных следует, что в соединениях типа YbNi_mIn_m реализуются два предельных состояния валентно-неустойчивого Yb — магнитный и немагнитный — с почти максимальным смешиванием флуктуирующих конфигураций. Особенность поведения YbNi_4In определяется наличием кондовских взаимодействий с характеристической температурой T_K , сравнимой с температурой магнитного упорядочения T_C (отсутствие ферми-жидкостного участка ρ и насыщения χ при $T \rightarrow 0$). Результаты измерений магнитной составляющей электросопротивления $\rho_m(\ln T)$ и термоэдс качественно хорошо согласуются со схемой расщепления $4f$ -уровня Yb^{3+} , предложенной в [6] на основании измерений удельной теплоемкости и намагниченности. Расщепление $4f$ -уровня в КП YbNi_4In с образованием квадруплета в основном состоянии, определенное из измерений неупругого рассеяния нейтронов [5], представляется менее правдоподобным.

В случае YbNiIn_4 наблюдается режим сильно смешанной валентности Yb, который качественно хорошо описывается в примесной модели Андерсона с учетом вырождения. Необычным для такого типа соединений является наблюдение аномально низкого остаточного

сопротивления в YbNiIn_4 при сравнительно высокой плотности состояний на уровне Ферми. По-видимому, кроме особенностей режима валентной неустойчивости Yb, в данном случае дополнительно проявляются особенности кристаллического строения. Согласно данным [7], в структуре YbNiIn_4 образуется пространственный каркас из атомов In (межатомные расстояния в каркасе $d(\ln - \ln) \approx 3.2 \text{ \AA}$, близки к соответствующим межатомным расстояниям в металлическом In), который может формировать отдельную группу свободных носителей заряда из состояний p -типа, пространственно отделенных от локализованных $4f$ -состояний. В такой ситуации вклад от рассеяния носителей заряда на f -центрах в общее ρ будет шунтироваться высокой проводимостью p -зоны In. Существованием такой зоны можно объяснить также обнаруженную слабую чувствительность остаточного электросопротивления к частичному атомному разупорядочению в YbNiIn_4 , вызванному взаимозамещением $\text{Yb} \leftrightarrow \text{Ni}$ в пределах $\sim 2 \text{ at.}\%$.

Список литературы

- [1] A. Amato. Rev. Mod. Phys. **69**, 4, 1119 (1997).
- [2] М.Д. Котерлин, Б.С. Мороховский, Н.Г. Бабич, Н.И. Захаренко. ФТТ. **36**, 3, 842 (1994).
- [3] М.Д. Котерлин, Б.С. Мороховский, Н.Г. Бабич, Н.И. Захаренко. ФТТ. **36**, 3, 1162 (1994).
- [4] G. Liang, M. Croft. Phys. Rev. **B40**, 1, 361 (1985).
- [5] A. Severling, E. Gratz, B.D. Rainford, K. Yoshimura. Physica **B163**, 409 (1990).
- [6] J.L. Sarrao, R. Modler, R. Movshovich, A.H. Lacerda, D. Hristova, A.L. Cornelius, M.F. Hundley, J.D. Thompson, C.L. Benton, C.D. Immer, M.E. Torelli, G.B. Matras, Z. Fisk, S.B. Oseroff. Phys. Rev. **B57**, 13, 7785 (1998).
- [7] В.И. Заремба, В.М. Бараняк, Я.М. Калычак. Вестн. Львов. ун-та. Сер. хим. **25**, 18 (1984).
- [8] Я.М. Калычак, В.М. Бараняк, В.И. Заремба. Кристаллография **33**, 4, 1017 (1988).
- [9] В.А. Ромака, Ю.Н. Гринь, Я.П. Ярмолюк. УФЖ **28**, 7, 1095 (1983).
- [10] В.А. Ромака, Р.В. Сколоздра, Р.М. Рыхаль, О.С. Кошель. В кн.: Физика магнитных материалов. Иркутск (1981). С. 105.
- [11] М.Д. Котерлин, О.И. Бабич, Б.С. Мороховский, Л.И. Николаев, А.В. Ющенко. Препринт ИМФ № 15. Киев (1987). 28 с.
- [12] М.Д. Котерлин, Б.С. Мороховский, И.Д. Щерба, Н.Г. Герман. УФЖ **38**, 2, 262 (1993).
- [13] J.M. Lawrence, G.H. Kwei, P.C. Canfield, J.G. De Witt, A.C. Lawson. Phys. Rev. **B49**, 3, 1627 (1994).
- [14] B. Cornut, B. Coqblin. Phys. Rev. **5**, 11, 4541 (1972).
- [15] A.K. Bhattacharjee, B. Coqblin. Phys. Rev. **B13**, 8, 3441 (1976).
- [16] J.M. Kawrence. Phys. Rev. **B20**, 9, 3770 (1979).
- [17] J.C.P. Klaase, F.R. de Boer, P.F. de Chatel. Physica **B106**, 178 (1981).
- [18] M.T. Beal-Monod, J.M. Lawrence. Phys. Rev. **B21**, 10, 5400 (1980).
- [19] Y. Kuramoto, E. Müller-Hartmann. J. Magn. Mater. **52**, 122 (1985).
- [20] A. Fujimori, T. Shimizu, H. Yasuoka. Phys. Rev. **B35**, 17, 8945 (1987).