

## О СОСУЩЕСТВОВАНИИ МАГНИТНЫХ И КОНДОВСКИХ ПОДРЕШЕТОК В СОЕДИНЕНИЯХ $CeMX$ ( $M = Co, Ni$ ; $X = Al, Ga$ )

*М.Д.Котерлин, Б.С.Мороховский, Н.Г.Бабич, Н.И.Захаренко,  
А.П.Кушнир, Р.Р.Кутянский*

В решении ряда задач физики систем с валентной нестабильностью важное место занимают исследования соединений, содержащих  $d$ -переходные ( $M$ ) и  $p$ -элементы III и IV групп ( $X$ ). Среди соединений такого типа сравнительно мало изучены фазы эквипомного состава  $CeMX$ , в ряду которых характерно формирование всего спектра возможных состояний подрешетки Се от промежуточной валентности до магнитных (немагнитных) решеток Кондо [1-3]. Редкостным для систем с валентной нестабильностью Се является обнаружение в данном ряду спин-флуктуационной системы  $CeNiSn$  [2] с диэлектрической щелью корреляционной природы. Особый интерес представляют соединения типа  $CeMX$ , в которых возможно сосуществование магнитных ( $M$ ) и кондовских подрешеток [4,5].

В данном сообщении приведены результаты измерений рентгеновских  $CeL_{III}$ -спектров поглощения, магнитной восприимчивости  $\chi$  и термоэдс  $\alpha$  соединений  $CeNiX$  (структурный тип  $ZrNiAl$  [5]) и  $CeCoX$  (моноклинная структура типа  $CeCoAl$  [4]). Анализ полученных данных указывает на наличие в  $CeMX$  магнитных  $M$ -подрешеток, которые могут существенно влиять на прифермиевскую корреляционную структуру  $g_f(E)$ , обусловленную валентной нестабильностью Се.

Получение образцов и методика их измерений аналогичны описанным в [6,7]. Определенные по дифрактограммам (дифрактометр ДРОН-3.0,  $CuK_{\alpha}$ -излучение) периоды решеток находились в хорошем согласии с приведенными в [4,5].

Валентность Се, определенная путем подгонки к экспериментальному  $L_{III}$ -спектру суперпозиции двух линий лоренцевой формы с арктг-подобными краями поглощения зонными состояниями [7], составляла  $3.16 \pm 0.02$  ( $CeNiAl$ ),  $3.14 \pm 0.02$  ( $CeNiGa$ ),  $3.18 \pm 0.02$  ( $CeCoAl$ ) и  $3.17 \pm 0.02$  ( $CeCoGa$ ). Согласно [8], данным состояниям Се соответствует появление положительного вклада в  $\alpha$  с экстремумом при  $T_{\alpha \max} \simeq \Gamma_f/2 \simeq T_{sf}/2 \simeq 400 \div 500$  К, где  $\Gamma_f$ ,  $T_{sf}$  — ширина корреляционного пика плотности состояний  $g_f(E)$  и характеристическая температура спиновых флуктуаций. Как видно из рис. 1, подобный вклад в  $\alpha$  от валентной нестабильности Се характерен только для соединений с Ni. Малые абсолютные значения и отсутствие четко выраженного экстремума  $\alpha$  в случае  $CeCoX$  свидетельствуют об отсутствии или сильной размытости тонкой структуры  $g_f(E)$  в области энергий Ферми.

На рис. 2 приведены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  соединений  $CeMX$ . Для соединений с  $NiX(T)$  соответствует закону Кюри-Вейсса только в области  $T < 20$  К.

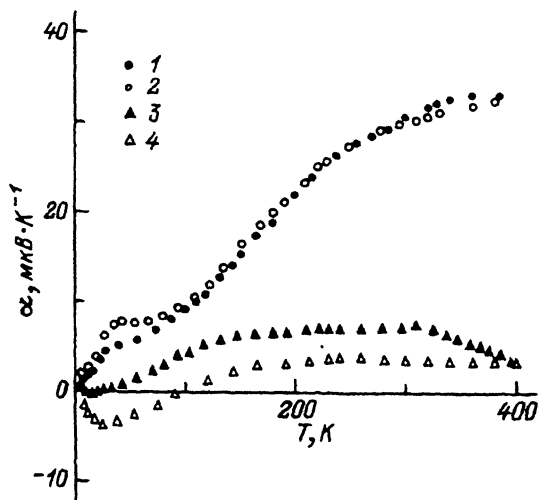


Рис. 1. Температурные зависимости термоэдс  $\alpha$  CeMX ( $M = \text{Co}, \text{Ni}; X = \text{Al}, \text{Ga}$ ).  
 1 — CeNiAl, 2 — CeNiGa,  
 3 — CeCoAl, 4 — CeCoGa.

При  $T > 300 \div 500$  К хорошо выражено состояние усиленного паулиевского парамагнетика. В пренебрежении парамагнетизма свободных электронов и диамагнетизма ионных остовов  $\chi$  естественно представить в виде составляющих восприимчивостей подрешеток Ni ( $\chi_{\text{Ni}} \approx C/(T-\theta)$ ) и Ce ( $\chi_{\text{Ce}} \approx \text{const}$  при  $T \ll T_{sf}$  [9]). Зависимости  $\chi^{-1}(T)$  хорошо описываются уравнением  $(\chi_{\text{Ni}} + \chi_{\text{Ce}})^{-1}$  в области  $T \leq 200$  К со следующими параметрами для локализованного магнитного момен-

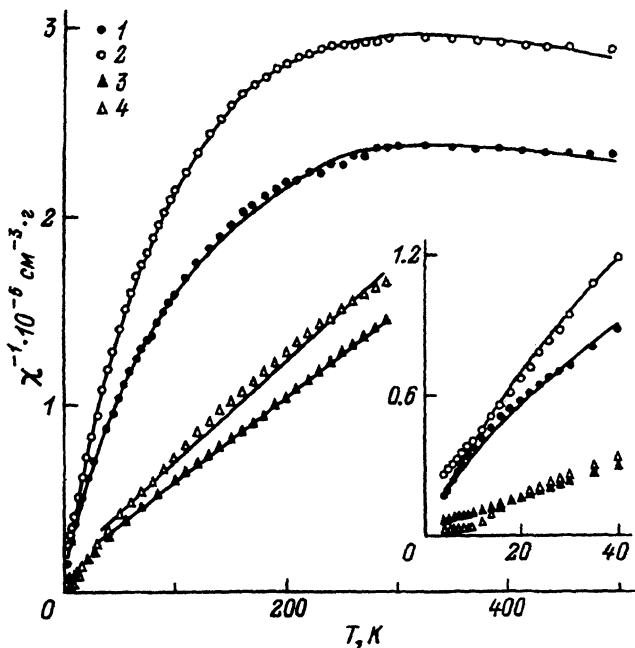


Рис. 2. Температурные зависимости обратной величины магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}$  CeMX ( $M = \text{Co}, \text{Ni}; X = \text{Al}, \text{Ga}$ ).  
 1 — CeNiAl, 2 — CeNiGa, 3 — CeCoAl, 4 — CeCoGa.

та  $\mu_{ef}$ , парамагнитной температуры Кюри  $\theta$  и  $\chi_{Ce}$ :  $\mu_{ef} = 0.7, 0.7 \mu_B$ ,  $\theta = -5, -1$  К,  $\chi_{Ce} = 2.9 \cdot 10^{-6}, 2.2 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г соответственно для соединений с Al и Ga. При этом в области  $T < 50$  К лучшее согласие с экспериментом достигается счетом возможной в кристалле парамагнитной примеси  $\leq 2$  ат.% в расчете на локализованный магнитный момент  $Ce^{3+}$  ( $\mu_{ef} = 2.54 \mu_B$ ). На наличие подобной примеси косвенно указывают также наплывы на  $\alpha$  при  $T \sim 20 \div 50$  К. В области  $T > 200$  К согласия с экспериментом можно достичь вследствие линейного роста  $\chi_{Ce}$  со скоростью  $\sim 3 \cdot 10^{-9}$  и  $2.4 \cdot 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/г·К для соединений с Al и Ga. Суммарная расчетная  $\chi^{-1}$  приведена на рис. 2 сплошной кривой.

Из приведенных данных следует, что в CeNiX подрешетка Ni является магнитной с таким же, как и в металлическом Ni, локализованным магнитным моментом ( $\mu_{ef} \simeq 0.7 \mu_B$  [10]). Поведение  $\chi_{Ce}$  качественно соответствует валентной нестабильности Ce. Оценка  $T_{ef}$  в рамках примесной модели Кокблена-Шриффера [9] ( $T_{sf} = \nu(\nu^2 - 1)g_J^2\mu_B^2/24\pi k_B\chi(O)$ , где  $\nu$  — вырожденность основного состояния,  $g_J$  — фактор Ландэ) дает значение  $\sim 1 \cdot 10^3$  К при  $T = 300$  К, что согласуется с предполагаемой величиной по данным  $\alpha$ . Рост  $\chi_{Ce}$  при  $T > 300$  К несколько превышает ожидаемый для валентной нестабильности Ce в области  $T < T_{sf}$  (согласно [9],  $\chi_{max} = (T = 0.6T_{sf}) - \chi(O) \simeq 0.1\chi(O)$ , в случае  $CeNiX\chi(500 \text{ К})_{Ce} - \chi(O)_{Ce} \simeq 0.3\chi(O)_{Ce}$ ), что указывает на возможность плавного фазового перехода с изменением валентности в направлении стабилизации магнитного состояния  $Ce^{3+}$  при  $T > 300$  К. Приведенные характеристики валентной нестабильности Ce являются более вероятными, чем в [5], где они определялись без учета парамагнетизма подрешетки Ni.

Для CeCoX зависимости  $\chi^{-1}(T)$  (рис. 2) соответствуют закону Кюри-Вейсса в области  $T > 60$  К с  $\mu_{ef} \simeq 2.0, 1.9 \mu_B$  и  $\theta = -32, -56$  К в случае Al и Ga. При  $T < 60$  К наблюдается усиление парамагнетизма CeCoX с переходом в антиферромагнитное состояние CeCoGa ( $T_N \simeq 10$  К). Полученные локализованные магнитные моменты несколько превышают моменты парамагнитного Co в ГЦК структуре ( $\mu_{ef} = 1.7 \mu_B$  [10]), что вызвано, по-видимому, вкладом в  $\chi$  подрешетки Ce. Однако сильный парамагнетизм подрешетки Co не позволяет выделить вклад  $\chi_{Ce}$ .

По совокупности приведенных данных наблюдаемую размытость или отсутствие корреляционной структуры  $g_f(E)$  и отсутствие соответствующих вкладов в  $\alpha$  в случае CeCoX следует отнести к особенностям взаимодействия подрешеток Co и Ce. В структурных типах ZrNiAl и CeCoAl ближайшее окружение атомов Ce в сфере радиуса  $R \simeq 3.5 \text{ \AA}$  состоит из  $\sim 12$  атомов с 15% содержанием элемента M. Однако если в структуре ZrNiAl все межатомные расстояния имеют значения, характерные для других интерметаллидов, то в структуре CeCoX наблюдается сильное сокращение расстояний Ce-Co до  $\sim 2.5 \text{ \AA}$  (при сумме металлических радиусов  $\sim 3 \text{ \AA}$ ) [4,11]. Большая протяженность 3d-атомных функций в Co, чем в Ni, и его магнетоактивность могут приводить к сильной локальной поляризации 3d-электронной плотности на 4f-центре и уменьшению в общей сумме f-d-переходов доли переходов с переворотом спина. По-видимому, такие системы могут

служить хорошим объектом для изучения роли спиновых флуктуаций в формировании прифермиевской корреляционной структуры  $g_f(E)$  в режиме состояния промежуточной валентности Се.

### Список литературы

- [1] Yamaguchi Y., Sakurai J., Teshima F. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. N 26. P. 5715–5721.
- [2] Kasaya M., Tani T., Iga F., Kasuya T. // J. Magn. Magn. Mat. 1988. V. 76–77. P. 278–280.
- [3] Aliev F.G., Moshchalkov V.V., Zalyalyutdinov M.K. et al. // Physica B. 1990. V. 163. N 1–3. P. 358–360.
- [4] Ромака В.А., Сичевич О.М., Гладышевский Р.Е. и др. // Физика мет. и металлов. 1983. Т. 56. № 3. С. 479–483.
- [5] Grin Yu.N., Hiebl K., Rogl P. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 110. P. 229–305.
- [6] Котерлин М.Д., Бабич О.И., Мороховский Б.С. и др. // Препринт ИМФ. Киев, 1987. № 15. 28 с.
- [7] Котерлин М.Д., Мороховский Б.С., Шерба И.Д., Герман Н.В. // Укр. физ. журн. 1993. Т. 38. № 2. С 262–267.
- [8] Котерлин М.Д., Луцив Р.В. Физика и химия редкоземельных полупроводников. Новосибирск: Наука, 1990. С 18–23.
- [9] Andrei N., Rajan V.T. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 11. P. 7933–7935.
- [10] Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- [11] Гринь Ю.Н., Гладышевский Р.Е. Галлиды. Справочное издание. М.: Металлургия, 1989. 304 с.

Львовский государственный университет  
им. Ив.Франко

Поступило в Редакцию  
15 октября 1993 г.

УДК 539.2

© Физика твердого тела, том 36, № 3, 1994  
Solid State Physics, vol. 36, N 3, 1994

## РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiV}_3\text{O}_5$

*А.Ю.Кузнецов, М.В.Кузнецов, И.Н.Огородников,  
А.В.Кружалов, В.А.Маслов*

Широкозонный диэлектрик ( $E_g = 7.75$  эВ)  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  (LVO) обладает комплексом уникальных свойств (большой коэффициент нелинейного оптического преобразования, высокий порог оптического повреждения и др.), обеспечивающих его широкое применение в нелинейной оптике [1]. Для практического использования LVO в качестве рабочего материала квантовой оптики необходимо знание особенностей электронного строения как идеального кристалла, так и кристалла, содержащего дефекты. Детальное теоретическое изучение электронной структуры кристалла в качестве первого шага требует опоры на фундаментальные спектры твердого тела (рентгеноэлектронные, оптические и др.). В настоящем сообщении представлены результаты исследования электронной структуры кристаллов  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС).

В работе использованы монокристаллы LVO оптического качества, выращенные раствор-расплавным методом [2]. В [3–6] представлены их