

- [1] Олехнович Н.М. ДАН СССР 151, 1079 (1963).
- [2] Chadi D.J., White R.M., Harrison W.A. Phys. Rev. Lett. 35, 1372 (1975).
- [3] Harrison W.A. Phys. Rev. B8, 4487 (1973).
- [4] Lines M.E., Waszczak J.W. J. Appl. Phys. 48, 1395 (1977).
- [5] Sirota N.N., Vitkina Ts.Z. Kristall und Technik 14, 107 (1979).
- [6] Уайт Р.М. Квантовая теория магнетизма. М. (1972).
- [7] Sirota N.N., Vitkina Ts.Z. Kristall und Technik 13, 799 (1978).
- [8] Слободян В.З., Гавалешко Н.П. II Всесоюз. науч.-техн. конф. «Материаловедение халькогенидных и кислородсодержащих полупроводников». Тез. докл. Черновцы (1986). Т. 2. С. 181.
- [9] Слободян В.З., Гавалешко Н.П. V Всесоюз. конф. «Тройные полупроводники и их применение». Тез. докл. Кишинев (1978). Т. 2. С. 81.
- [10] Слободян В.З., Гавалешко Н.П. УФЖ 30, 270 (1985).
- [11] Берченко Н.Н., Кревс В.Е., Среди́н В.Г. Полупроводниковые растворы и их применение. Справочные таблицы. М. (1982).
- [12] Слободян В.З., Гавалешко Н.П. УФЖ 29, 1550 (1984).
- [13] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. М. (1983). Т. 1.
- [14] Слободян В.З., Радевич Е.И., Гавалешко Н.П. ФТП 25, 5, 919 (1991).

Физика твердого тела, том 38, № 3, 1996
Solid State Physics, vol. 38, N 3, 1996

ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ ЦЕРИЯ В СИСТЕМАХ С ТЯЖЕЛЫМИ ФЕРМИОНАМИ

© В.А.Шабуров, Ю.П.Смирнов, А.Е.Совестнов,
А.В.Тюнис, П.А.Алексеев, В.Н.Лазуков

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова
Российской академии наук,
188350 Гатчина, Россия
(Поступило в Редакцию 30 августа 1995 г.)

Системы с тяжелыми фермионами (СТФ) (см., например, [1]) относятся к специфическому классу интерметаллических соединений на основе редкоземельных и актинидных элементов. Основным признаком принадлежности к STF является аномально большая величина коэффициента электронной теплоемкости γ при низких температурах, что позволяет предположить наличие в этих системах вблизи уровня Ферми очень узкой зоны с большой плотностью состояний. Тот факт, что все известные STF образуются на основе лантаноидов и актинидов, f -уровни в которых, как и в системах с флуктуирующей (промежуточной) валентностью, находятся достаточно близко к уровню Ферми, указывает на существенную роль атомных свойств f -оболочек этих элементов при формировании состояния TF.

Механизм появления на уровне Ферми зоны «тяжелых» электронов до конца неясен. Неясно, связано ли это с выходом f -уровня на уровень Ферми (в этом смысле f -электроны становятся делокализованными, и ширина зоны определяется непосредственно f - sd -гибридизацией [2]) или с коллективными процессами, когда f -уровень лежит еще относительно глубоко и свойства электронов вблизи уровня Ферми могут определяться коллективными эффектами типа эффекта Кондо, т.е.

резонансного рассеяния электронов проводимости на локализованных магнитных моментах f -центров [3]. В определенной степени этот вопрос может быть прояснен определением электронной структуры (заселенности f -оболочки): в первом случае число f -электронов будет дробным, во втором — целым. Спектроскопические методы определения электронной структуры (фотоэлектронная, рентгеновская, инфракрасная и др.) дают для заселенности n_{4f} в СТФ значения в интервале $0.88-1$, что не позволяет сделать однозначный выбор в пользу той или иной модели (см., например, [4]¹).

Цель данной работы — исследовать методом смещений рентгеновских линий [6] электронную структуру (заселенность $4f$ -оболочки Ce в «классических» СТФ (CeAl₃, CeCu₂Si₂, CeCu₆), а также в недавно открытом соединении CeCu₄Al с рекордным значением $\gamma = 2800 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ и в CeCu₅ и CeAl₂, не являющихся СТФ, но имеющих достаточно высокие значения $\gamma \approx 100 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$. Образцы CeAl₃ и CeCu₆ исследованы также при низкой температуре ($T = 77 \text{ K}$) и высоком давлении $P = 1.2 \text{ GPa}$.

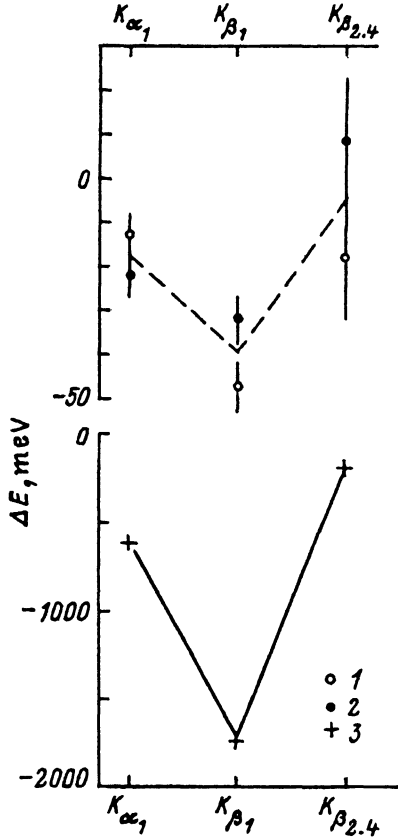
Как известно, валентность редких земель однозначно связана с заселенностью $4f$ -оболочки: $m = Z_{\text{Ln}} - Z_{\text{Xe}} - n_{4f}$, где Z_{Ln} и Z_{Xe} — порядковые номера лантаноида и ксенона в периодической системе, а n_{4f} — заселенность $4f$ -оболочки. Изменение заселенности $4f$ -оболочки приводит к аномально большому (см. рисунок, треугольники) (на порядок-два больше, чем для $6s(p)$ -, $5d$ -оболочек) изменению энергии (смещению) рентгеновских линий K -серии. Схема опыта и процедура измерений подробно описаны ранее [6]. В эксперименте измерялось изменение энергии (смещение ΔE) K_{α_1} - и K_{β_1} -линий церия² в исследуемом образце относительно реперного образца — трехвалентного церия (Ce_γ-металл); в низкотемпературных и барических опытах репером служил идентичный образец при нормальных внешних условиях. Разность числа $4f$ -электронов на атом Ce в исследуемом образце и репере определялась как $\Delta n_{4f} = \Delta E / \Delta E(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+})$, где $\Delta E(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+})$ — калибровочное смещение, соответствующее смещению K -линий Ce при изменении числа $4f$ -электронов на единицу. Калибровочные величины ΔE брались для пары ионных соединений CeF₄-CeF₃ и составляли $-602 \pm 12 \text{ meV}$, $-1727 \pm 20 \text{ meV}$, $-196 \pm 52 \text{ meV}$ для K_{α_1} -, K_{β_1} - и $K_{\beta_{2,4}}$ -линий соответственно [6]. Очевидно, что валентность Ce в исследуемом образце $m = m_{\text{реп}} + \Delta n_{4f} = 3 + \Delta n_{4f}$.

Исследуемые образцы, приготовленные методом дуговой плавки, были практически монофазны и по своим кристаллографическим параметрам близки к литературным.

Экспериментальные смещения (ΔE) K -линий Ce в исследованных образцах относительно металлического Ce приведены в табл. 1. Там же дана разность числа $4f$ -электронов Ce в образце и металле $\overline{\Delta n_{4f}}$ (средневзвешенная величина для K_{α_1} - и K_{β_1} -линий) и соответственно валентность церия $m = 3 + \overline{\Delta n_{4f}}$.

¹ Заметим, что $n_{4f} = 0.88$ (валентность $m = 3.12$) характерна для ряда соединений Ce в системах с промежуточной валентностью [5].

² Для образцов CeAl₃ и CeCu₆ измерены также смещения на $K_{\beta_{2,4}}$ -линии.



Экспериментальные зависимости «смещение-тип линии» для Ce в CeAl_3 (1), CeCu_2Si_2 (2) (репер — Ce_γ -металл) и CeF_4 - CeF_3 (3) [6].

Результаты условно можно разбить на две группы. Для CeCu_6 , CeCu_5 , CeAl_4Cu и CeAl_2 величины энергии K -линий Ce практически такие же, как и у репера (ΔE и соответственно $\overline{\Delta n_{4f}}$ в пределах экспериментальных ошибок близки к нулю). Это означает, что электронное состояние Ce в этих четырех соединениях такое же, как в репере, т.е. $\text{Ce } 4f^15d^16s^2$; средневзвешенное значение валентности Ce для этой группы $m = 2.999 \pm 0.002$. Иная ситуация в CeAl_3 и CeCu_2Si_2 : здесь наблюдаются небольшие, но экспериментально различимые изменения энергии K -линий Ce. На рисунке приведены экспериментальные смещения K_{α_1} -, K_{β_1} - и $K_{\beta_{2,4}}$ -линий Ce в CeAl_3 и CeCu_2Si_2 (репер — Ce-металл). Зависимости «смещение-тип линии» для этих соединений имеют характерную для $4f$ -электрона V -образную форму («факсимиле» $4f$ -электрона [6]). На рисунке также приведена аналогичная зависимость для пары соединений CeF_4 - CeF_3 , для которых $\Delta n_{4f} = 1$. Средневзвешенная величина валентности $\bar{m}(\text{CeAl}_3, \text{CeCu}_2\text{Si}_2) = 3.023 \pm 0.002$.

Известно (см., например, [7]), что в металле $4f$ -уровни Ce расположены вблизи уровня Ферми ($|E_{4f} - E_F| = 0.2 \text{eV}$) и при достаточно

Экспериментальные смещения (ΔE) K_{α_1} -, K_{β_1} -линий Се, разность числа $4f$ -электронов Се в исследуемом соединении и репере ($\overline{\Delta n_{4f}}$) и валентность (m) Се

Исследуемое соединение	$\Delta E, \text{meV}$		$\overline{\Delta n_{4f}}$	m
	K_{α_1}	K_{β_1}		
CeAl ₃	-13 ± 5	-47 ± 6	0.026 ± 0.003	3.026 ± 0.003
CeCu ₂ Si ₂	-22 ± 5	-32 ± 6	0.020 ± 0.003	3.020 ± 0.003
CeCu ₆	-8 ± 5	5 ± 6	-0.001 ± 0.003	2.999 ± 0.003
CeCu ₄ Al	-7 ± 6	7 ± 6	0.000 ± 0.003	3.000 ± 0.003
CeCu ₅	-10 ± 6	1 ± 6	-0.002 ± 0.003	2.998 ± 0.003
CeAl ₂	-11 ± 5	4 ± 6	0.000 ± 0.003	3.000 ± 0.003

П р и м е ч а н и е. Репер — Се γ -металл.

Таблица 2

Экспериментальные смещения K_{α_1} -, K_{β_1} -линий (ΔE) и изменение валентности Се в CeAl₃ и CeCu₆ при $T = 77 \text{ K}$ и $P = 1.2 \text{ GPa}$ (Δm_T и Δm_P соответственно)

	$\Delta E, \text{meV}$				Δm_T	Δm_P
	$T = 77 \text{ K}$		$P = 1.2 \text{ GPa}$			
	GeAl ₃	-9 ± 10	-29 ± 11	-26 ± 16	30 ± 21	0.017 ± 0.006
CeCu ₆	-4 ± 10	-	-74 ± 28	-47 ± 26	0.007 ± 0.017	0.036 ± 0.014

П р и м е ч а н и е. Репер — идентичный образец при нормальных внешних условиях.

небольших изменениях внешних условий (сжатие до $P = 0.7 \text{ GPa}$ либо охлаждение до $T = 196 \text{ K}$) происходит переход $4f$ -электрона в зону проводимости, приводящий к увеличению валентности перия, т.е. вариация внешних условий может служить индикатором близости $4f$ -уровня к уровню Ферми. Аномалия макроскопических свойств CeAl₃ и CeCu₆ при высоком давлении и низких температурах (магнитная восприимчивость, удельная теплоемкость, параметры Грюнаузена и др. [8,9]) указывают на возможный переход в этих системах от режима с тяжелыми фермионами к режиму с флуктуирующей валентностью.

В табл. 2 приведены экспериментальные смещения K_{α_1} - и K_{β_1} -линий (и соответственно валентности) Се в CeAl₃ и CeCu₆, охлажденных до $T = 77 \text{ K}$ или сдавленных до $P = 1.2 \text{ GPa}$, относительно идентичных образцов, находящихся при нормальных внешних условиях. Видно, что в пределах экспериментальных ошибок не наблюдается изменения валентности Се при охлаждении либо при приложении высокого давления, т.е. аномалии макроскопических свойств этих СТФ при изменении внешних условий не связаны со сколько-нибудь значительным изменением заселенности $4f$ -оболочки Се.

В заключение отметим, что отличие n_{4f} для двух пар исследованных СТФ CeAl₃, CeCu₂Si₂-CeCu₆, CeCu₄Al может быть связано с разными механизмами формирования ТФ. Для CeAl₃ и CeCu₂Si₂ имеет место «выход» $4f$ -электрона на уровень Ферми (частичная делокали-

зация), приводящий соответственно к f - sd -гибридизации и увеличению валентности Се, как это происходит в системах с флуктуирующей валентностью. Однако в соединениях Се с флуктуирующей валентностью величины m группируются в диапазоне $3.14 \lesssim m \lesssim 3.40$ [5], а найденная величина $m \approx 3.02$, возможно, является характерной для некоторых СТФ. В случае CeCu_6 и CeCu_4Al $4f$ -уровень расположен под уровнем Ферми ($n_{4f} = 1$ с точностью до 0.2%), и свойства состояния ТФ определяются коллективными процессами — кондовским рассеянием электронов проводимости на локализованных магнитных моментах f -центров.

Авторы благодарят О.И. Сумбаева за постоянный интерес к работе, обсуждения и полезные замечания, Б.В. Григорьева и Е.Г. Андреева за помощь в проведении эксперимента, П.Л. Соколову за оформление работы.

Работа выполнена в рамках проекта № 93-02-3236, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] Stewart G.R. Rev. Mod. Phys. **56**, 6, 755 (1984).
- [2] Overhauser A.W. Appl. J. Phys. Rev. **B31**, 1, 193 (1985).
- [3] Tsvetick A.M., Wiegmann P.B. Adv. Phys. **32**, 4, 453 (1983).
- [4] Rohler J. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 10 (1987).
- [5] Шабуров В.А., Смирнов Ю.П., Совестьнов А.Е., Тюнис А.В. Письма в ЖЭТФ **41**, 5, 213 (1985).
- [6] Сумбаев О.И. УФН **124**, 2, 281 (1978).
- [7] Robinson J.M. Phys. Rep. **51**, 1, 1 (1979).
- [8] Brodale G.E., Fisher R.A., Norman E. Philips Phys. Rev. Lett. **56**, 4, 390 (1986).
- [9] Thompson J.D., Fisk Z. Phys. Rev. **B31**, 1, 389 (1985).