

УДК 537.3 : 546.281'655'71

© 1990

СОСТОЯНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ И КОНДО-СИСТЕМЫ ЦЕРИЯ В КРИСТАЛЛАХ CeMn_2X_2 С МАГНИТНЫМ ПОРЯДКОМ

Е. М. Левин, Б. С. Морозовский

Исследованы электронные транспортные свойства твердых растворов $\text{R}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}$) и $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$, в которых сосуществуют состояния промежуточной валентности церия и магнитное упорядочение подрешетки марганца. Впервые обнаружен режим концентрированной кондо-системы (ККС) для ионов церия в кристаллах твердого раствора $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$, являющихся при $0.6 \leq x \leq 0.7$ по ряду параметров аналогом ККС с тяжелыми фермионами CeCu_2Si_2 . Принципиальное отличие $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ от CeCu_2Si_2 заключается в наличии магнитного упорядочения подрешетки Mn и возникновении состояния ККС в области изменения типа магнитного упорядочения ионов Mn с ферромагнитного при $x \leq 0.45$ на антиферромагнитное при $x \geq 0.75$.

Проявление режима концентрированной кондо-системы (ККС) и наличие сверхпроводимости по тяжелым фермионам в кристаллах тернарного соединения CeCu_2Si_2 вызвало большой интерес к соединениям на основе церия [1]. Было установлено, что режим ККС может возникать при переходе $\text{Ce}^{3+} \rightarrow$ состояние промежуточной валентности (ПВ) вследствие «химсжатия» решетки кристалла [2]. В рамках задачи получения информации об особенностях проявления состояния ПВ в кристаллах с магнитными подрешетками и возможности возникновения в таких кристаллах режима ККС при переходе $\text{Ce}^{3+} \rightarrow$ состояние ПВ представляют интерес тернарные интерметаллические соединения RMn_2X_2 , характеризующиеся той же структурой (структурный тип CeGa_2Al_2), что и CeCu_2Si_2 .

Результаты исследования магнитных свойств и дифракции нейтронов показали, что в соединениях RMn_2X_2 на ионах Mn существует локализованный магнитный момент (ЛММ) $\mu_{\text{эфф}}=1.7$ мБ и может образовываться коллинеарная магнитная структура [3, 4]. Знак обменного взаимодействия между ЛММ ионов марганца в соединениях RMn_2X_2 зависит от типа R- и X-элементов: в частности, в германиде CeMn_2Ge_2 и силициде LaMn_2Si_2 подрешетка Mn упорядочивается ферромагнитно, а в силицидах RMn_2Si_2 с $\text{R}=\text{Ce}, \text{Pr}$ антиферромагнитно [4]. Для ионов церия с помощью рентгеновской L_{III} -абсорбционной спектроскопии установлены состояния Ce^{3+} в CeMn_2Ge_2 и состояние ПВ с эффективной валентностью $V_{\text{эфф}}=3.13$ при $T=300$ К в CeMn_2Si_2 [5].

Исследование структурных и магнитных характеристик твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ и $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ показало, что при замещении $\text{La} \rightarrow \text{Ce}$ и $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ происходит изменение типа магнитного упорядочения ионов марганца с ферромагнитного ($x=0$) на антиферромагнитное ($x=1$) [6, 7], в системе $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ в области всех составов марганец должен упорядочиваться антиферромагнитно. В данной работе представлены результаты исследования поведения электронных транспортных свойств: I) в твердом растворе $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при замещении церия в состоянии ПВ валентно-стабильными ионами празеодима и сохранении антиферромагнитного типа упорядочения в подрешетке Mn; II) в твердом растворе $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при замещении ионов церия в состоянии ПВ ва-

лентно-стабильными ионами лантана и изменении типа магнитного упорядочения подрешетки Mn с антиферромагнитного на ферромагнитный; III) в твердом растворе $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ при переходе $\text{Ce}^{3+} \rightarrow$ состояние ПВ и изменении типа магнитного упорядочения подрешетки Mn с ферромагнитного на антиферромагнитный.

Для синтеза сплавов использовались компоненты следующей чистоты: лантан, церий, празеодим — 99.8 % основного элемента, марганец — 99.8 % Mn, кремний и германий — 99.99 % основного элемента. Образцы твердых растворов готовились путем сплавления исходных соединений в заданном соотношении; синтез данных соединений осуществлялся с использованием метода электродуговой плавки в среде аргона под давлением 10^5 Па. Вес синтезированных слитков контролировался путем взвешивания с точностью 0.01 %, и для исследований использовались образцы с потерей веса не более 0.5 %. После синтеза образцы твердого

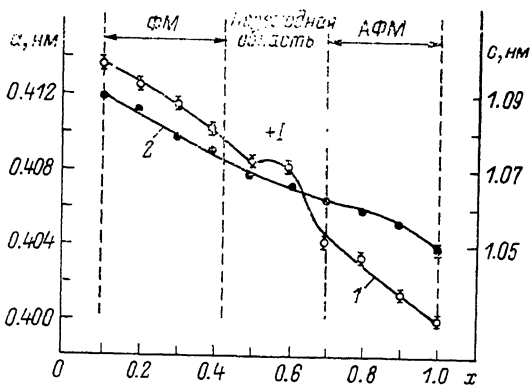


Рис. 1. Зависимость параметров решетки a (1) и c (2) тетрагональной структуры кристаллов твердого раствора $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ от содержания кремния.

1 — параметр решетки a для концентрированной кондо-системы CeCu_xSi_3 .

раствора подвергались отжигу в течение 50 ч при 1000 К. Анализ фазового состава проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 на FeK_α -излучении. Измерение дифференциальной термоэдс проводилось обычным способом при градиенте на образце порядка 3–5 К, точность измерений не хуже 10 %; удельное сопротивление измерялось на постоянном токе четырехзондовым методом, точность измерений не хуже 5 %. Измерения удельного сопротивления и термоэдс проводились в интервале температур $4.2 < T < 450$ К на образцах прямоугольной формы с номинальными размерами $8 \times 2 \times 2$ мм, вырезанными из синтезированных слитков с помощью алмазного диска.

Рентгеноструктурный анализ синтезированных сплавов подтвердил образование в $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ и $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ твердых растворов замещения в области всех значений $0 \leq x \leq 1$. При замещении $\text{La} \rightarrow \text{Ce}$ (изменение объема элементарной ячейки на 5.7 %) и $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ (изменение на 9.3 %) происходит сжатие решетки кристаллов, причем для $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ с почти изотропным характером, что следует из концентрационной зависимости параметров тетрагональной решетки a и c (рис. 1). При замещении $\text{Ce} \rightarrow \text{Pr}$ изменение параметров решетки кристаллов незначительное (≈ 1 %).

Температурные зависимости дифференциальной термоэдс $\alpha(T)$ образцов твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ представлены на рис. 2. Замещение $\text{Ce} \rightarrow \text{Pr}$ в твердом растворе $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ приводит к последовательному падению величины положительного пика дифференциальной термоэдс со скоростью ≈ 2.5 мкВ/К·ат. % Pr при практически неизменной величине температуры его расположения $T_{\text{max}} \approx 200$ К, характерной для CeMn_2Si_2 ($x=0$). Роль церия в формировании термоэдс проявляется даже при малых его концентрациях ($x=0.9$).

В образцах твердого раствора $Ce_{1-x}La_xMn_2Si_2$ замещение $Ce \rightarrow La$ также приводит к падению амплитуды пика термоэдс с аналогичной скоростью, однако в отличие от твердого раствора $Ce_{1-x}Pr_xMn_2Si_2$ наблюдается уменьшение температуры $T_{\alpha_{\max}}$ от 190 ($x=0$) до 70 К ($x=1$). Наиболее резкое падение $T_{\alpha_{\max}}$ происходит (см. вставку на рис. 2) при $x > 0.5$, что соответствует, согласно [7], изменению типа магнитного упорядочения с антиферромагнитного на ферромагнитное. Характер поведения $\alpha(T)$ в $LaMn_2Si_2$ отличается от $PrMn_2Si_2$ и указывает на взаимосвязь электронной структуры кристаллов с типом магнитного упорядочения Mn. Характерно, что инверсия знака термоэдс в $LaMn_2Si_2$ $T_{\alpha_{\min}}=300$ К близка к температуре Кюри $T_C=303$ К [4].

Наиболее интересный результат получен для твердого раствора $CeMn_2(Si_xGe_{1-x})_2$. Температурные зависимости удельного сопротивления

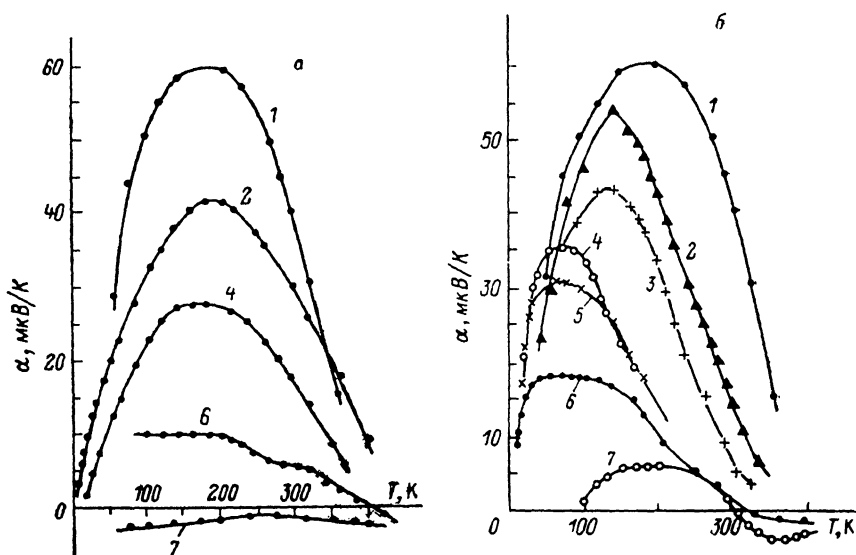


Рис. 2. Температурные зависимости дифференциальной термоэдс образцов твердых растворов $Ce_{1-x}Pr_xMn_2Si_2$ (а) и $Ce_{1-x}La_xMn_2Si_2$ (б).

$x=0$ (1), 0.4 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.8 (5), 0.9 (6), 1.0 (7).

$\rho(T)$ и дифференциальной термоэдс $\alpha(T)$ представлены на рис. 3, 4. Удельное сопротивление $\rho_{300\text{ К}}$ для образцов с $0 \leq x \leq 0.3$ имеет разброс в значительных пределах (300—800 мкОм·см), однако качественный ход $\rho(T)$ для образцов данной группы сохраняется и обладает металлическим характером. На всех кривых $\rho(T)$ обнаружены два излома: при $T_1=70$ и $T_2=325$ К.

Высокотемпературный излом при T_2 следует связывать с магнитным вкладом $\rho_{\text{маг}}$ в процесс рассеяния электронов проводимости, обусловленным ферромагнитно-упорядоченными ионами Mn. Основанием для этого являются существование в $CeMn_2Ge_2$ ферромагнитного упорядочения подрешетки Mn с температурой Кюри $T_C=320$ К [8], наличие такого же излома на зависимости $\rho(T)$ при $T_2=300$ К в ферромагнетике $LaMn_2Si_2$ с $T_C=303$ К и линейность в этом же температурном интервале температурной зависимости удельного сопротивления в немагнитном структурном аналоге $LaCu_2Si_2$ [8].

Низкотемпературный излом при T_1 с учетом его отсутствия в соединениях $LaMn_2Ge_2$ и $LaCu_2Si_2$ можно связывать с вкладом $\rho_{\text{с-р}}$ в процесс рассеяния электронов проводимости, обусловленным ионами церия; в образцах твердого раствора $CeMn_2(Si_xGe_{1-x})_2$ с $x=0.7$ этот вклад существенно возрастает и кривая $\rho(T)$ приобретает кондовский характер $\rho=A - \ln T$ с последующим выходом сопротивления на максимум при $T_{\rho_{\text{макс}}}=15$ К.

Величина удельного сопротивления для образцов с $x=0.7$ достигает аномально большого, даже для металлов с ККС, значения $\rho_{300\text{ К}} \gg \gg 10^3 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ (для CeCu_2Si_2 величина $\rho_{300\text{ К}} = 300\text{--}500 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ [8]), что значительно больше моттовского предела минимальной металлической проводимости.

Дальнейшее замещение $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ сопровождается уменьшением величины вклада ρ_{s-f} в процесс рассеяния, вносимого ионами церия, и падением величины удельного сопротивления кристаллов. Тем не менее в соединении CeMn_2Si_2 ($x=1$) кривая $\rho(T)$ имеет в отличие от соединений RMn_2Si_2 с антиферромагнитным упорядочением подрешетки Mn нелинейный характер, что обусловлено вкладом в процесс рассеяния валентно-

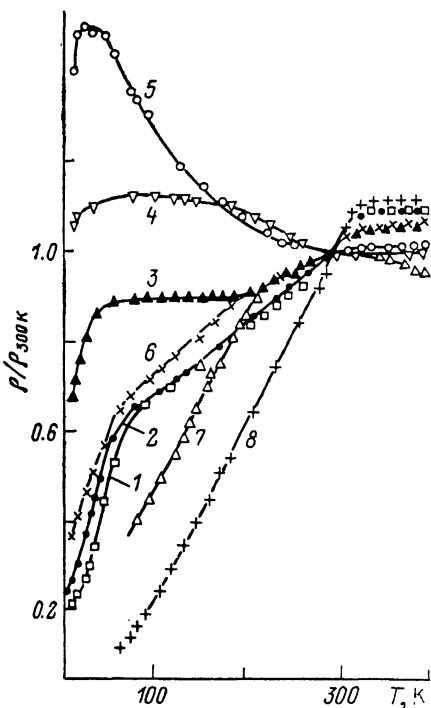


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления (нормированного к $\rho_{300\text{ К}}$) образцов твердого раствора $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ (1–7) и LaMn_2Ge_2 (8).
 $x=0$ (1), 0.1 (2), 0.5 (3), 0.6 (4), 0.7 (5), 0.8 (6), 1.0 (7).

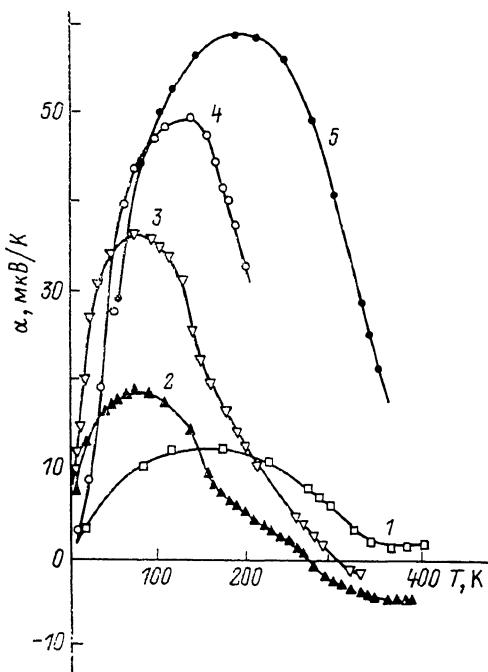


Рис. 4. Температурные зависимости дифференциальной термоэдс образцов твердого раствора $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$.

$x=0$ (1), 0.5 (2), 0.6 (3), 0.7 (4), 1.0 (5).

нестабильных ионов церия с $V_{\text{эфф}} = 3.13$ [5]. Следует отметить, что высокое значение удельного сопротивления является отличительной особенностью всех соединений марганца RMn_2X_2 : в LaMn_2Si_2 , по нашим данным, $\rho_{300\text{ К}} = 270 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$; в монокристалле GdMn_2Ge_2 , по данным [9], $\approx 250 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$; в поликристалле CeMn_2Si_2 , согласно [10], $600 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$. Возникновение состояния ККС приводит к росту удельного сопротивления при $T = 300\text{ К}$ более чем на порядок.

Термоэдс кристаллов твердого раствора $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ проявляет положительный максимум, величина которого изменяется от 10 ($x=0$) до 60 мВ/К ($x=1$). Характер зависимостей $\alpha(T)$ для соединений LaMn_2Ge_2 , LaMn_2Si_2 , LaCu_2Si_2 и CeM_2Si_2 с $M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ [9] дает основание полагать, что максимум термоэдс в CeMn_2Ge_2 обусловлен $3d$ -состояниями Mn, а в CeMn_2Si_2 доминирующую роль в формировании термоэдс играет состояние промежуточной валентности церия. В образцах твердого раствора $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ проявление вклада в термоэдс, обусловленного церием, наблюдается при $x \geq 0.5$ в виде максимума при

$T_{\alpha_{\max}} = 70$ К. Начиная с $x = 0.7$ температура максимума $T_{\alpha_{\max}}$ при замещении $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ увеличивается и достигает 200 К при $x = 1$ (рис. 4).

Переход церия в состояние концентрированной кондо-системы в кристаллах твердого раствора $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ происходит вблизи составов ($x = 0.6 \div 0.7$), соответствующих переходной области на магнитной фазовой диаграмме для подрешетки Mn [6]. При $x \leq 0.45$ подрешетка марганца находится в состоянии ферромагнитного упорядочения, а при $x \geq 0.7$ антиферромагнитного. В связи с тем что параметры a и c тетрагональной решетки соединения CeMn_2Ge_2 больше, чем соединения CeMn_2Si_2 [11], можно сделать вывод об иницировании кристаллохимическим сжатием решетки при замещении $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ не только изменения знака обменного интеграла для ЛММ ионов марганца, но и перехода $\text{Ce}^{3+} \rightarrow$ состояние промежуточной валентности через режим концентрированной кондо-системы. В области составов $0.45 < x < 0.7$ подрешетка Mn находится в переходном состоянии и характеризуется наличием магнитных фазовых переходов при изменении состава и температуры. В частности, для образца с $x = 0.6$ рост температуры приводит для Mn к переходу антиферромагнитное упорядочение \rightarrow ферромагнитное упорядочение [6].

Представляет интерес то обстоятельство, что при $0.6 \leq x \leq 0.7$ в твердом растворе $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ происходит одновременное изменение относительно низкоэнергетических взаимодействий электронов проводимости с $4f$ -электронами при явлениях промежуточной валентности и концентрированной кондо-системы церия ($\epsilon_{\text{вв}} \leq 100$ К) и более высокоэнергетических взаимодействий с $3d$ -электронами при явлении магнитного упорядочения марганца ($\epsilon_{\text{вв}} \approx 400$ К).

В соединениях RMn_2X_2 при антиферромагнитном упорядочении магнитная структура для слоев Mn имеет характер $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$: в слое всегда реализуется ферромагнитное упорядочение. Антиферромагнитный порядок для Mn в различных слоях наблюдается при превышении расстояния в слое $\delta_{\text{Mn-Mn}} = 0.286$ нм критического значения межатомного расстояния $\delta_{\text{Mn-Mn}} = 0.285$ нм, соответствующего, согласно [11], границе между локализацией и делокализацией $3d$ -электронов марганца. При этом, однако, тип магнитного упорядочения подрешетки Mn не приводит, по нашим данным, к принципиальному изменению величины удельного сопротивления соединений RMn_2X_2 , т. е. высокое значение ρ_{300} к данным соединений можно связывать с эффективным магнитным рассеянием носителей заряда на ЛММ марганца.

Резкий рост удельного сопротивления происходит при переходе церия в режим ККС. Сравнение периодов решетки a для CeCu_2Si_2 (0.4100 нм) и $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ при $0.6 \leq x \leq 0.7$ (0.4080—0.4040 нм) показывает близость параметров кристаллических полей для Ce^{3+} в данных соединениях. Отсутствие идентичного по отношению к CeCu_2Si_2 кондовского вклада в кристалле $\text{CeMn}_2(\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6})_2$ с $a = 0.4102$ нм может быть следствием изменения зонных параметров металлической матрицы, определяющих $s-f$ -гибридизацию и величину $s-f$ -обменного взаимодействия. В отличие от CeCu_2Si_2 в кристаллах $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ не проявляется также низкотемпературный минимум термоэдс (в CeCu_2Si_2 $\alpha_{\min} = -32$ мкВ/К при 20 К). Данный минимум связывается с когерентным взаимодействием регулярно расположенных в решетке кристалла ионов церия [13]: его отсутствие может быть связано с исчезновением когерентного взаимодействия между ионами церия при наличии в кристалле дополнительных потенциалов рассеяния в виде магнитных ионов марганца.

Таким образом, в интерметаллических соединениях RMn_2X_2 и твердых растворах на их основе с магнитной подрешеткой Mn электронная структура вблизи уровня Ферми в существенной степени определяется $3d$ -электронными состояниями марганца и $4f$ -состояниями церия; при этом задаваемые энергетические характеристики зависят от параметров решетки кристалла. Кристаллы твердого раствора $\text{CeMn}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ с $0.6 \leq x \leq 0.7$, являясь по ряду параметров аналогом сверхпроводящей концентрированной кондо-системы CeCu_2Si_2 , отличаются от нее существованием

магнитно-упорядочивающейся подрешетки $3d$ -переходного элемента и аномально малой электропроводностью, что указывает на более значительную диэлектризацию электронного спектра вследствие корреляционных взаимодействий.

Авторы выражают признательность Я. М. Калычаку за помощь в работе.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Brandt N. B., Moschalkov V. V. // *Adv. Phys.* 1984. V. 33. N 5. P. 373—468.
- [2] Брандт Н. Б., Мошчалков В. В., Случанко Н. Е., Савицкий Е. М., Шкатова Т. М. // *ФТТ.* 1984. Т. 26. N 7. С. 2110—2115.
- [3] Narasimhan K. S. V. L., Rao V. U. S., Bergner R. L., Wallace W. E. // *J. Appl. Phys.* 1975. V. 46. N 11. P. 4957—4960.
- [4] Szytula A., Szott I. // *Sol. St. Comm.* 1981. V. 40. N 2. P. 199—202.
- [5] Финкельштейн Л. Д., Самсонова Н. Д., Левин Е. М. // *ФММ.* 1985. Т. 59. № 5. С. 1036—1038.
- [6] Siek S., Szytula A. // *J. de Physique.* 1979. V. 40. N 5. P. C162—C164.
- [7] Franz W., Grissel A., Steglich F., Wohlleben D. // *Z. Phys. B.* 1978. V. B 31. N 1. P. 7—17.
- [8] Shigeoka I., Fujii H., Fujiwara H., Yagasaki K., Okamoto T. // *J. Magn. and Magn. Mater.* 1983. V. 31—34. N 1. P. 209—210.
- [9] Левин Е. М., Луцив Р. В., Финкельштейн Л. Д., Самсонова Н. Д., Ясницкий Р. Й. // *ФТТ.* 1983. Т. 25. № 10. С. 3167—3169.
- [10] Rossi D., Marazza R., Mazzone D., Ferro R. // *J. Less-Comm. Met.* 1978. V. 59. N 1. P. 79—83.
- [11] Гуденаф Дж. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 325 с.
- [12] Horn S., Holland-Moritz E., Loewenhaupt M., Steglich F., Schener H., Benoit A., Flouquet M. // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 23. N 23. P. 3171—3176.
- [13] Алиев Ф. Г., Брандт Н. Б., Мошчалков В. В., Петренко О. Б., Чудинов С. М., Ясницкий Р. Й. // *ЖЭТФ.* 1984. Т. 86. № 1. С. 255—271.

Львовский государственный
университет им. И. Франко
Львов

Поступило в Редакцию
10 июля 1989 г.