

УДК 669.322.5

© 1990

О ПРИРОДЕ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ХАЛЬКОГЕНИДАХ УРАНА

Л. Г. Чачхиани, З. Б. Чачхиани, М. Ю. Чедия

Показано, что в стехиометрических соединениях U_xS_y и U_xSe_y определяющий вклад в косвенные обменные взаимодействия вносят p -электроны халькогена. В системе U_xTe_y определяющую роль играют электроны проводимости.

Значительная делокализация $5f$ -электронов, определяющих основные свойства соединений урана, в сочетании с перекрытием зон его $5f$ -, $6d$ - и $7s$ -электронов приводит к тому, что все простые модели, хорошо описывающие на качественном уровне свойства других веществ, теряют свою применимость. В частности, теория косвенного обмена через электроны проводимости (типа $s-d$ -обмена Шубина—Вонсовского или РККИ) не может считаться бесспорной, так как по отмеченным выше причинам в соединениях урана плохо выполняются условия применимости таких моделей. С другой стороны, модели косвенного суперобмена (типа Крамерса—Андерсона), разработанные для диэлектриков, тоже не объясняют многих свойств конкретных соединений. Однако из эксперимента известно, что в соединениях, образуемых ураном с халькогенидами, зависимость свойств от концентрации халькогена меняется очень резко. Это позволяет надеяться хотя бы на качественном уровне отделить степень применимости той или иной модели обменных взаимодействий к соединениям урана с конкретным халькогеном. Доказательство того, что такое разделение механизмов обмена на основе обработки в рамках приближения самосогласованного поля [1] экспериментальных данных, полученных как в наших работах [2, 3], так и в работах других авторов [4, 5], — основная цель этой статьи.

Заметим предварительно, что самосогласованное поле [1] является феноменологическим приближением. Выводы такой теории не зависят от природы обменных взаимодействий. Основной экспериментальный факт, определяющий применимость приближения самосогласованного поля, — это выполнение закона Кюри—Вейсса в температурной зависимости парамагнитной восприимчивости. Линейная зависимость обратной восприимчивости от температуры с хорошей степенью точности имеет место во всех халькогенидах урана в широком температурном интервале [2-5]. С точки зрения теории это достаточно трудно объяснимый результат, поскольку он указывает на то, что некоторая группа уровней (или один из) урана отделена от остальных щелью, более широкой, чем верхняя температура из интервала линейной зависимости. Ни зонная теория, ни теория кристаллического поля для урана не приводят к таким выводам, однако это следует из работ [2-6]. С другой стороны, принятый нами метод обработки результатов [1] подразумевает учет взаимодействия только в первой координационной сфере. Согласно [7], это сразу огрубляет получаемые результаты, ограничивая их 30%-ной точностью. Особенно это должно быть характерно для соединений халькогенидов урана, которые являются хорошими проводниками. Поэтому следует ожидать слабого спада обменных взаимодействий с расстоянием.

Таким образом, получаемые при обработке эксперимента результаты можно рассматривать только как определение зависимости от расстояний некоторого усредненного эффективного обменного взаимодействия. Можно, как это часто принято [8], рассматривать зависимость обменных интегралов от концентрации компонента (рис. 1). Однако при этом фактически предполагается, что атомы урана неупорядоченно расположены в структуре, и информация о характере обмена при этом в значительной степени теряется. Чтобы избежать этого, на рис. 2 приведены только те данные, которые получены на кристаллах с известной структурой. Известные структурные характеристики этих соединений позволили пере-

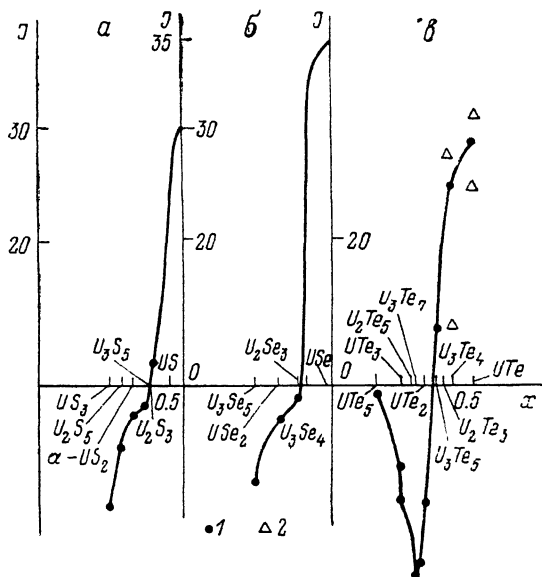


Рис. 1. Зависимость эффективных обменных интегралов от состава в системах U_xS_y (а), U_xSe_y (б), U_xTe_y (в).

1 — наши работы [2, 3], 2 — [4, 5].

считать зависимость эффективного обменного интеграла (рис. 1) от концентрации $J(x_{II})$ в зависимости от расстояния между ближайшими атомами урана в структуре $J(d_{II-II})$ (рис. 2). Согласно теории самосогласованного поля, эффективные обменные интегралы, определяющие магнитные свойства вещества $J_{эф} \sim \Theta_{пм} / \mu_{эф}^2$, где $\Theta_{пм}$ — парамагнитная температура Кюри—Вейсса; $\mu_{эф}$ — эффективный магнитный момент иона, определяемый по константе Кюри

$$C = (3K_B)^{-1} N \mu_B g^2 s_{эф} (s_{эф} + 1) = (3K_B)^{-1} N^2 \mu_{эф}.$$

Здесь K_B — константа Больцмана; μ_B — магнетон Бора; N — число Авогадро; g — фактор Ланде; $s_{эф}$ — эффективный момент, характеризующий степень вырождения низших уровней, проявляющуюся в эксперименте.

Для обработки эксперимента существенно, что данные всех известных нам работ по измерениям парамагнитной восприимчивости халькогенидов урана с достаточной степенью точности хорошо согласуются между собой.

Первый вывод, следующий из обработки экспериментальных данных, заключается в том, что обменные интегралы в этих соединениях меняют знак при изменении расстояний. Обычно [8] это рассматривается как доказательство того, что обмен через электроны проводимости типа РККИ играет существенную роль в этих соединениях. Однако эти выводы нельзя рассматривать как однозначные. Дело в том, что халькогениды урана одинакового состава имеют очень близкую структуру даже в том случае,

если симметрия их несколько различается. Это позволяет обратить внимание на то, что при переходе от US к U_2S_3 от USe к U_2Se_3 расстояние между ближайшими атомами урана изменяется почти на то же расстояние, что и в $UTe \rightarrow U_2Te_3$, в то время как изменение эффективного обмена в системе $U-Te$ мало, а величина обменного интеграла в системе $U-S$, $U-Se$ изменяется в 7–8 раз. Заметим, что во всех трех случаях изменения значительно превышают 30 %.

Для того чтобы понять этот факт, рассмотрим структуру монокалькогенидов урана (типа $NaCl$). Направление металл—халькогенид—металл — это прямая линия вдоль пространственных диагоналей кубической элементарной ячейки. Такая геометрия в значительной степени способствует суперобмену Крамерса—Андерсона через локализованные p -электроны халькогенида.

Структура U_2A_3 , где $A=S, Se, Te$, тоже хорошо известна. Углы между направлениями от халькогенида на ближайшие ионы металла составляют от 50 до 122°, причем максимальное число этих углов близко к 90°, что резко снижает эффективную величину сильно анизотропного по своей природе суперобмена типа Крамерса—Андерсона.

Таким образом, можно сделать заключение, что локализованные p -

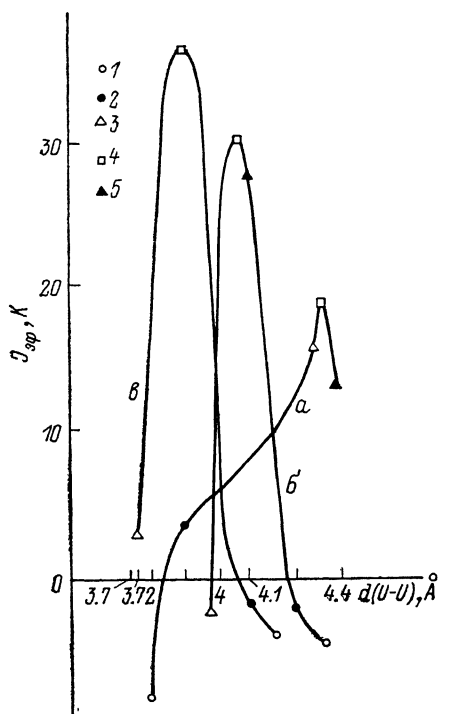


Рис. 2. Зависимость эффективного обменного интеграла от расстояний между ближайшими ионами урана в составах: U_xTe_y (а), U_xSe_y (б), U_xS_y (в).

x, y : 1 — 1, 2; 2 — 3, 5; 3 — 2, 3; 4 — 1, 1; 5 — 3, 4.

электроны играют существенную роль в обменных взаимодействиях систем USe и US . Основную роль в обменных взаимодействиях в системе $U-Te$ играют, наоборот, электроны из зоны проводимости. Этот вывод хорошо согласуется с большим набором устойчивых стехиометрических фаз, которые нам удалось выделить в сплавах $U-Te$ [2]. Полученный вывод позволяет сделать предположение, что устойчивость этих фаз можно связать с механизмом стабилизации Юм—Розери [9, 10].

Заметим, что обычный механизм суперобмена приводит к антиферромагнитному упорядочению, если p -оболочка заполнена (т. е. на p -орбите халькогена два электрона), так же как и любой обмен через заполненную зону.

Для того чтобы косвенный обмен приводил к ферромагнитному упорядочению, которое наблюдается в монокалькогенидах, нужно еще предположить, что только один p -электрон взаимодействует контактно с магнитными электронами атомов металла. Это качественное соображение может говорить в пользу того, что только те p -электроны, которые остались локализованными на халькогене, принимают участие в обмене.

Список литературы

- [1] Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968. 271 с.
 [2] Чечерников В. И., Чачхиани Л. Г., Шавишвили Т. М., Чачхиани З. Б., Словянских В. К. // Науч. тр. ГПИ (Тбилиси). Физика. 1975. № 6 (178). С. 120–122.

- [3] Чечерников В. И., Чачхуани З. Б., Печенников А. В., Чачхуани Л. Г., Словянских В. К. // Научн. тр. ГПИ (Тбилиси). Физика твердого тела. 1979. № 10 (229). С. 80—84.
- [4] Suski W. Uranium chalcogenides. Wroclaw, PAN, 1976. P. 98.
- [5] Vogt O. // Physica. 1980. V. 102B. N 1. P. 206—211.
- [6] Гуртовой К. Г., Левитин Р. З. // УФН. 1987. Т. 153. № 2. С. 193—232.
- [7] Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1031 с.
- [8] Физика и химия редкоземельных элементов. Справочник / Под ред. Гшнай-дера К. и Айринга Л. М.: Metallurgia, 1982. 336 с.
- [9] Юм—Розери. // Устойчивость фаз в металлах и сплавах. М.: Мир, 1970. С. 244—258.
- [10] Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Т. 1. М.: Мир, 1977. 419 с.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина
Тбилиси

Поступило в Редакцию
6 апреля 1990 г.

