

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
С ИЗМЕНЕНИЕМ ВАЛЕНТНОСТИ Yb В YbInCu_4 М. Д. Котерлин, Б. С. Морохивский, Л. В. Сыса,
Н. Г. Бабич, Н. И. Захаренко, Я. М. Кальчак

Сравнительно недавно обнаружен необычно резкий фазовый переход (ФП) с изменением валентности Yb в кубической фазе Лавеса $\text{Yb}_x\text{In}_{1-x}\text{Cu}_2$ ($0.3 \ll x < 0.65$) [1, 2]. В данной системе при температурах $T_V \approx 40\text{--}60$ К осуществляется переход Yb из магнитного состояния Yb^{3+} ($T > T_V$) в состояние межконфигурационных флуктуаций (МКФ) ($T < T_V$) с изменением заселенности 4f-оболочки на 0.1 электрона [3]. Особый интерес вызывает ФП в $\text{Yb}_x\text{In}_{1-x}\text{Cu}_2$ при составе $x = 0.5$, когда образуется атомно-упорядоченная фаза YbInCu_4 (структурный тип MgSnCu_4 [4]). Соединение YbInCu_4 является единственным представителем изоструктурного ряда YbXCu_4 ($X = \text{In, Ag, Au, Pd}$) [3, 5], обладающим наряду с кондовскими эффектами температурно-стимулированным ФП с изменением валентности.

Несмотря на достаточно интенсивные исследования ФП в $\text{Yb}_x\text{In}_{1-x}\text{Cu}_2$, к настоящему времени отсутствует хотя бы качественная информация о его природе. Неизвестно, является ли ФП пространственно-однородным и при $T < 40$ К все ионы Yb находятся в состоянии МКФ или реализуется ситуация совместного существования ионов Yb в режиме МКФ и кондовского состояния.

В данном сообщении приведены результаты измерений магнитной восприимчивости (χ), удельного электросопротивления (ρ) и термоэдс (α) соединения YbInCu_4 и его аналога YInCu_4 . Анализ совокупности полученных данных указывает на существенную пространственную неоднородность ФП.

Получение образцов и методика их измерений аналогичны описанным в [6]. Определенные по дифрактограммам (дифрактометр ДРОН-3.0, CuK_α -излучение) периоды решеток находились в хорошем соответствии с приведенными в [4].

Для YbInCu_4 зависимость $\chi(T)$ (рис. 1) соответствуют закону Кюри—Вейса в области $T > 100$ К с парамагнитной температурой Кюри $\Theta = -10$ К и эффективным локализованным магнитным моментом (ЛММ) $\mu_{ef} = 4.3 \mu_B$ на ион Yb, что близко к теоретическому значению для свободного иона Yb^{3+} ($J = 7/2$, $\mu_{ef} = 4.54 \mu_B$). В области $40 \text{ К} < T < 90 \text{ К}$ наблюдается максимум $\chi_{\max} \approx 5.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ с последующим резким переходом в усиленный паулиевский парамагнетик с $\chi(0) \approx 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ при $T < 40$ К. Увеличение χ при $T < 20$ К соответствует $\sim 4\%$ примесной фазы в расчете на Yb^{3+} . Полученные значения μ_{ef} , Θ и $\chi(0)$ хорошо согласуются с приведенными в [2], несмотря на некоторое уширение области ФП в нашем случае. Согласование $\chi(T)$ с расчетной в рамках модели МКФ [7] аналогично проведенному в работе [1] для $\text{Yb}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Cu}_2$ достигается при резком увеличении спин-флуктуационной температуры T_{sf} и энергии возбуждения $E_{exc} = E(\text{Yb}^{2+}) - E(\text{Yb}^{3+})$ ($T_{sf} = 25$ и 300 К, $E_{exc} = -10$ и 210 К соответственно при $T = 100$ и 20 К) с понижением температуры в области ФП. При этом предполагалось, что валентность Yb изменяется в интервале $40 \text{ К} < T < 90 \text{ К}$ на 0.1, как и в [3]. Основное состояние Yb в YbInCu_4 по таким оценкам можно охарактеризовать приведенной температурой $T^* = T_{sf} + E_{exc} = 510$ К. Если рассматривать состояние Yb при $T < 40$ К как кондовское, то характеристическую температуру (T_0) можно оценить в рамках примесной модели Кокблэна—Шриффера [8] ($T_0 = \nu(\nu^2 - 1) g_J^2 \mu_B^2 / 24 \pi k_B \chi(0)$), где ν — вырожденность основного состояния, g_J — фактор Ландэ). С учетом полного вырождения ($\nu = 2J + 1 = 7$) для $\chi(0) = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ получаем $T_0 = 504$ К, что совпадает с T^* и указывает на адекватность описания состояния используемыми моделями. В

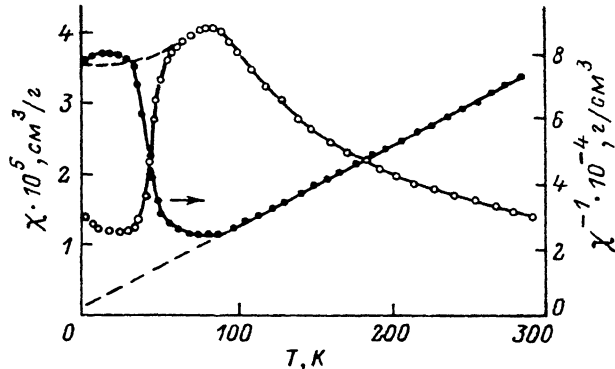


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ YbInCu_4 .

предположении отсутствия ФП согласие расчета с экспериментальной $\chi(T)$ достигается при $T'_0 = 168$ К и $\chi(0)' = 3.61 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^3/\text{г}$ (рис. 1, штриховая кривая). Полученные параметры T'_0 и $\chi(0)'$ хорошо совпадают с таковыми для немагнитной Кондо-системы YbAgCu_4 ($T_0 = 167.5$ К, $\chi(0) = 3.7 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^3/\text{г}$ [5]) с устойчивым состоянием Yb^{3+} .

Наличие ФП в YbInCu_4 проявляется резким ростом ρ в области $40 \text{ К} < T < 100 \text{ К}$ и четко выраженным минимумом α ($\alpha_{\min} = -30$ мкВ/К; рис. 2), который отражает пик плотности состояний $g_f(E)$ в области уровня Ферми E_F , обусловленный 4f-состояниями Yb. Параметры пика (ширина Γ_f и его положение E_f относительно E_F) определяют кондовскую температуру T_K , если она превышает энергию расщепления 4f-уровня

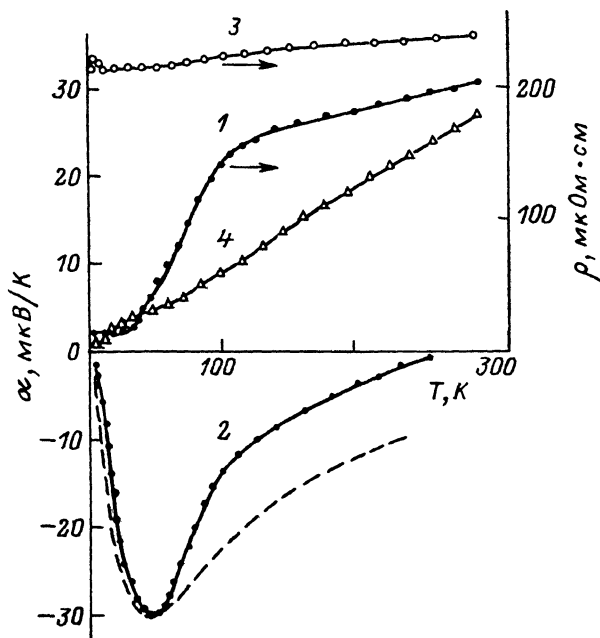


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления ρ и термоэдс α YbInCu_4 (1, 2) и YInCu_4 (3, 4).

Штрихом обозначена расчетная зависимость термоэдс.

кристаллическим полем (Δ_{CF} [6, 9] ($T_k \approx (\Gamma^2 + E_f^2)/E_f$ [10])). По данным нейтронного рассеяния [11], условие $T_k > \Delta_{CF}$ хорошо выполняется для YbInCu_4 при $T < 40$ К. Согласие α_{\min} с расчетным (рис. 2, штриховая кривая) достигается при $\Gamma_f = 80$ К, $E_f = 16$ К и $T_k = 416$ К. Для более корректной оценки T_k необходимо выделить чистый вклад Yb $\alpha_{\text{Yb}}(T)$ в общую $\alpha(T)$. В большинстве случаев это возможно для таких систем по соотношению Гортера—Нордгейма [9]. Трудности оценки $\alpha_{\text{Yb}}(T)$ заключаются в отсутствии хорошего аналога для YbInCu_4 . Как видно из измерений ρ и α (рис. 2), аналог YInCu_4 обладает полуметаллическими свойствами и $\rho_0(\text{YInCu}_4) \gg \rho_0(\text{YbInCu}_4)$. Качественную оценку α_{Yb} и исправленного T_k можно выполнить, используя для гипотетического аналога $\rho^{\text{нн}} = \rho_0^{\text{нн}} + aT$ с $\rho_0^{\text{нн}} \approx 5$ мкОм·см $\ll \rho_0(\text{YbInCu}_4)$ и коэффициента $a = 0.2$ мкОм·см·К⁻¹, равного таковому для YbInCu_4 в области линейности $\rho(T)$ ($T > 150$ К). Без учета составляющей $\alpha^{\text{нн}}$ исправленные параметры: $\Gamma_f = 59$ К, $E_f = 24$ К и $T_k = 174$ К. Из сравнения $\alpha(T)$, T_k и T_0 для YbInCu_4 и YbAgCu_4 [5, 12] следует, что термоэдс в YbInCu_4 отражает главным образом зарядово-устойчивое кондовское состояние с $T_k \approx 170$ К. Некоторое отклонение от линейности $\alpha \approx aT$ при $T < 20$ К может указывать на проявление состояний Yb в режиме МКФ, для которых коэффициент a обычно значительно меньше [13]. Это качественно согласуется с данными ЯМР на ядрах ¹¹⁵In в YbInCu_4 [2], измеренным в интервале температур 4.2—300 К.

Из совокупности приведенных данных можно заключить, что ФП в YbInCu_4 является пространственно-неоднородным и в области температур 20 К $< T < 80$ К возможно сосуществование кондовских и МКФ состояний Yb . В связи с этим определенная в [3] спектроскопическим методом заселенность 4f-оболочки при $T < T_V$, по-видимому, завышена.

Список литературы

- [1] Feiner I., Nowik I. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 1. P. 617—619.
- [2] Kojima K., Hayashi H., Minami A. et al. // JMMM. 1989. V. 81. P. 267—272.
- [3] Feiner I., Nowik I., Vaknid D. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 13. P. 6956—6963.
- [4] Сыса Л. В., Заремба В. И., Калычак Я. М., Бараняк В. М. // Вестник Львовского ун-та. Сер. хим. 1988. В. 29. С. 32—34.
- [5] Rossel C., Yang K. N., Maple M. B. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 4. P. 1914—1918.
- [6] Котерлин М. Д., Бабич О. И., Мороховский Б. С. и др. // Препринт ИМФ. Киев, 1987. № 15. 28 с.
- [7] Hirst L. L. // J. Phys. Chem. Sol. 1974. V. 35. N 9. P. 1285—1296.
- [8] Andrei N., Rajan V. T. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 11. P. 7933—7935.
- [9] Fischer K. H. // Z. Phys. B—Condensed Matter. 1989. V. 76. N 3. P. 315—326.
- [10] Котерлин М. Д., Бабич О. И., Луцив Р. В. и др. // Препринт ИМФ. Киев, 1986. № 11. 24 с.
- [11] Severing A., Gratz E., Rainford B. D., Yoshimura K. // Physika B. 1990. V. 163. P. 409—411.
- [12] Casanova R., Jaccard D., Marrent C. et al. // JMMM. 1990. V. 90—91. P. 587—588.
- [13] Jaccard D., Sierro J. // Valence instabilities. Amsterdam. North—Holland Publ. Comp., 1982. P. 409—413.

Государственный университет
им. Ив. Франко
Львов

Поступило в Редакцию
18 марта 1992 г.