

Термоэдс „легкого“ тяжелофермионного соединения YbMgCu_4 в области его гомогенности

© А.В. Голубков, А.В. Гольцев, Н.Ф. Картенко, И.А. Смирнов, Cz. Sulkowski*, Н. Misiorek*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
50-950 Wroclaw, Poland

E-mail: igor.smirnov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 25 октября 2006 г.)

В интервале температур 5–300 К измерен коэффициент термоэдс (S) „легкой“ тяжелофермионной системы YbMgCu_4 и для сравнения S металлического LuMgCu_4 . Показано, что YbMgCu_4 имеет достаточно широкую область гомогенности. Данные по температурной зависимости S YbMgCu_4 подтверждают, что это соединение относится к тяжелофермионным системам. Показано, что температура Кондо YbMgCu_4 зависит от величины параметра элементарной ячейки в области его гомогенности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-17775) и проводилась в рамках двустороннего научного соглашения между Польской и Российской академиями наук.

PACS: 61.82.Bg, 71.27.+a

Тяжелофермионные соединения (ТФС) YbMCu_4 ($M = \text{Ag, Au, Cd, In, Mg, Tl, Zn}$), кристаллизующиеся в гранецентрированной кубической решетке типа AuBe_5 (структура $C15b$, пространственная группа $F\bar{4}3m$ (T_d^2)), обладают весьма необычными физическими свойствами, исследования которых в последнее десятилетие широко проводятся в ведущих лабораториях США, Японии и европейских стран [1–6].

Соединения, входящие в группу материалов YbMCu_4 , относятся к „легким“ („light“) и „умеренным“ („moderate“) ТФС. Параметр γ — коэффициент при линейном члене по температуре электронной составляющей теплоемкости ($C_e \sim \gamma T$), пропорциональный эффективной массе носителей тока, лежит у них в интервале 50–400 $\text{mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ (материалы с $\gamma > 400$, ~ 50 –60 и 100–400 $\text{mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ относятся соответственно к классическим „легким“ и „умеренным“ ТФС). Значения температур Кондо (T_K) у YbMCu_4 лежат в интервале 60–800 К [2–4]. Эти соединения принадлежат также к интересному классу материалов с переменной валентностью (V) редкоземельных ионов (в данном случае иона Yb). Валентность иона Yb у них при 4.2 К равна 2.6–2.9 [2,3].

Изоструктурный фазовый переход первого рода при атмосферном давлении в ряду соединений YbMCu_4 наблюдается лишь у $\text{YbIn}_{1-x}\text{Cu}_{4+x}$. Он происходит при $T_v \sim 40$ –80 К (в зависимости от величины x) и сопровождается изменением валентности Yb для состава с $x = 0$ от ~ 2.9 (при $T > T_v$) до 2.85 (при $T < T_v$). Полуметаллическая высокотемпературная фаза относится к кюри-вейссовским парамагнетикам с локализованными магнитными моментами. Металлическая низкотемпературная фаза является паулевским парамагнетиком с немагнитным состоянием Ферми-жидкости. Она принад-

лежит к классу „легких“ тяжелофермионных систем с $\gamma \approx 50 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$. У других соединений, входящих в систему YbMCu_4 , фазовых переходов в интервале 4.2–300 К не наблюдалось. Свойства, характерные для ТФС, у них проявляются при низких температурах. С изменением температуры от низкой к высокой в системе f -электронов Yb этих материалов происходит постепенный переход от состояния Ферми-жидкости к локальному состоянию, т.е. имеет место постепенный переход ТФС к обычному металлу, в котором, однако, ионы Yb продолжают оставаться в состоянии с переменной валентностью [2,3]. При анализе результатов для YbMCu_4 в большинстве работ используются данные, полученные на эталонных материалах LuMgCu_4 ($M = \text{Ag, Au, Cd, In, Mg, Tl, Zn}$) [1–4].

В настоящей работе мы измерили в интервале температур 5–300 К коэффициенты термоэдс (S) у YbMgCu_4 и LuMgCu_4 . Ранее $S(T)$ у этих соединений не измерялись.

В таблице суммированы имеющиеся в литературе сведения о некоторых параметрах YbMgCu_4 и LuMgCu_4 , которые могут быть полезны при обсуждении полученных нами данных для S этих материалов. Из таблицы видно, что YbMgCu_4 относится к „легким“ ТФС и соединениям с переменной валентностью редкоземельных ионов.

1. Приготовление образцов, методики измерений

Литые поликристаллические образцы YbMgCu_4 и LuMgCu_4 приготавливались по методике, описанной в [7,8]. Было приготовлено четыре образца YbMgCu_4

Литературные данные о ряде физических параметров YbMgCu_4 и LuMgCu_4 [1–4]

Параметр	Соединение	
	YbMgCu_4	LuMgCu_4
γ , $\text{mJ/mol} \cdot \text{K}^2$	53.3; 62	8.7
T_K , К	500, 528, 855 из данных по магнитной восприимчивости	–
Валентность иона Yb	2.69–2.70 (300 К) 2.63–2.65 (4 К)	–
Постоянная Холла R_H , m^3/C	$-3.5 \cdot 10^{-10}$ (300 К) $-(1.5-1.7) \cdot 10^{-10}$ (4 К)	$-(1.7-2) \cdot 10^{-10}$ (4–300 К)
a , Å	7.194	7.129

и один образец LuMgCu_4 . Полученные образцы прошли рентгеноструктурный анализ на установке ДРОН-2 (в $\text{CuK}\alpha$ -излучении). Определялись значения параметров элементарной ячейки (a). Фазовый анализ у отдельных образцов проводился на аппаратуре SEM 515 Philips и EDAX PV 980. Измерения S осуществлялись с помощью стандартной дифференциальной методики.

2. Полученные результаты и их обсуждение

2.1. Параметры элементарной ячейки YbMgCu_4 и LuMgCu_4 . Параметр элементарной ячейки YbMgCu_4 , определенный в [2], составил 7.195 \AA (см. таблицу). Однако величины a , полученные нами для четырех образцов YbMgCu_4 , оказались несколько иными: 7.149 \AA (образец № 1), 7.161 \AA (№ 2), 7.170 \AA (№ 3), 7.172 \AA (№ 4).

Все полученные образцы помимо основной фазы с указанными выше значениями a содержали незначительные следы фаз с той же структурой, но с параметрами, несколько отличными от значений a основных фаз.¹ Этот факт и полученная в [2] отличающаяся от наших значений величина a для YbMgCu_4 указывают, по видимому, на существование в этом соединении достаточно широкой области гомогенности.

Проведенный анализ образцов № 1–4 с помощью указанных в разделе 1 методик показал, что образец № 1 с $a = 7.149 \text{ \AA}$ наиболее близок к стехиометрическому составу. Его состав можно представить в виде $\text{YbMg}_{1.1}\text{Cu}_4$. Другие образцы, лежащие в области гомогенности, имеют составы с отклонением от стехиометрического как в подрешетке Yb, так и в подрешетке Mg.

¹ Расхождение наших и литературных данных относительно параметра a YbMgCu_4 нельзя отнести к изъянам использованной нами методики получения образцов этого соединения. Например, величины a для полученных нами с помощью метода [7] образцов YbZnCu_4 [8] и $\text{YbIn}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}\text{Cu}_4$ [9] (и ряда других материалов) не отличались от данных для a , приведенных для указанных выше соединений соответственно в работах [2] и [10].

Возможно и иное объяснение изменения параметра a у YbMgCu_4 . Как отмечалось выше, это соединение относится к классу материалов, в состав которых входят редкоземельные ионы с гомогенной переменной валентностью. Таким ионом в YbMgCu_4 является Yb (см. таблицу). В этом случае YbMgCu_4 можно рассматривать как фазу переменного состава, в которой нестабильное поведение a связано с существованием в системе разных составов с одинаковой структурой, но с разной валентностью иона Yb, как, например, это имело место в соединении TmSe , где в качестве иона с переменной гомогенной валентностью выступал Tm [11].

Параметр a для полученного нами образца LuMgCu_4 составил 7.136 \AA .

2.2. Термоэдс YbMgCu_4 и LuMgCu_4 . На рис. 1–4 приведены температурные зависимости абсолютных значений коэффициентов термоэдс S для четырех образцов YbMgCu_4 с различными величинами параметра a (рис. 1), сравнительные графики поведения коэффициента термоэдс образца № 1 YbMgCu_4 с измеренными значениями $S(T)$ для LuMgCu_4 (рис. 2) и литературными данными для YbZnCu_4 [8] и YbAgCu_4 [12] (рис. 3), а также сопоставляется поведение $S(T)$ LuMgCu_4 с литературными данными для LuZnCu_4 [8] и LuInCu_4 [13] (рис. 4).

Как видно из рис. 1, величины $S(T)$ всех четырех исследованных образцов YbMgCu_4 являются отрицательными, возрастают с ростом температуры и при T_{max} проходят через широкие максимумы („Кондо-максимумы“). Величины T_{max} (отмеченные на рис. 1 стрелками) возрастают с ростом параметра a и достигают для образцов № 1–4 значений 141, 178, 208 и 250 К соответственно. Максимальные значения S , соответствующие T_{max} , располагаются в интервале $57-38 \mu\text{V/K}$. Такое температурное поведение S качественно и количественно отлично от поведения термоэдс нормальных металлов, в которых в этой области температур S порядка единиц $\mu\text{V/K}$. Поведение $S(T)$ YbMgCu_4 характерно для ТФС. Согласно теоретическому исследованию [14], максимум $|S|$ обусловлен эффектом Кондо. Температурное положение

максимума приблизительно соответствует температуре Кондо ($T_{\text{max}} \approx T_K$). Исходя из этого положения на рис. 5 приведены значения экспериментально полученных и литературных значений T_K для области гомогенности

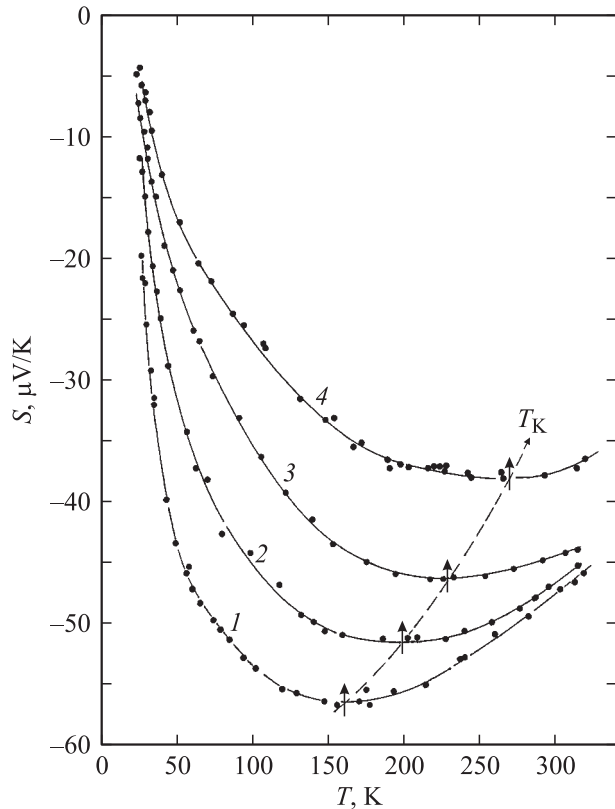


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов термоэдс S образцов YbMgCu_4 с различными значениями параметров элементарной ячейки. a , Å: 1 — 7.149, 2 — 7.161, 3 — 7.170, 4 — 7.172. Поведение T_K исследованных образцов YbMgCu_4 обсуждается в тексте.

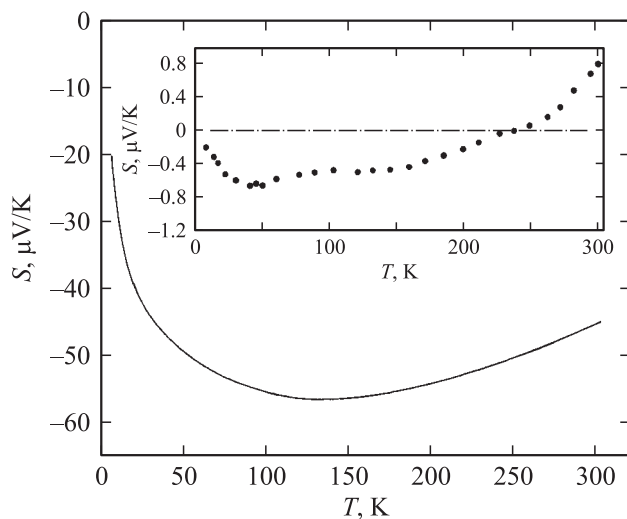


Рис. 2. Температурная зависимость S для образца YbMgCu_4 с $a = 7.149$ Å. На вставке — температурная зависимость S для образца LuMgCu_4 .

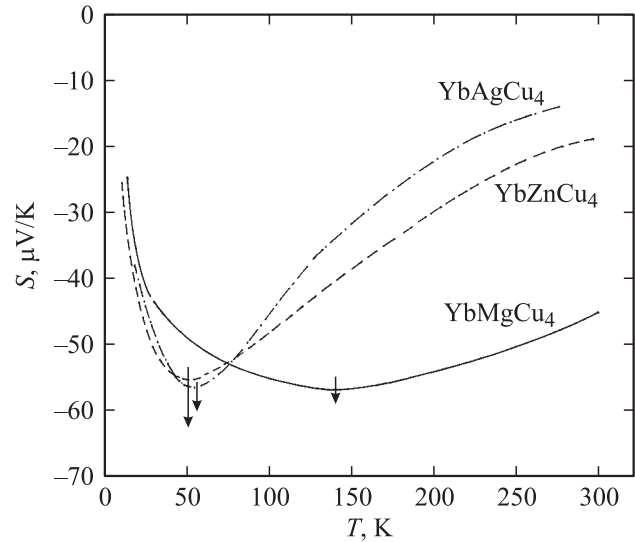


Рис. 3. Температурные зависимости S для YbMgCu_4 ($a = 7.149$ Å), YbAgCu_4 [12] и YbZnCu_4 [8].

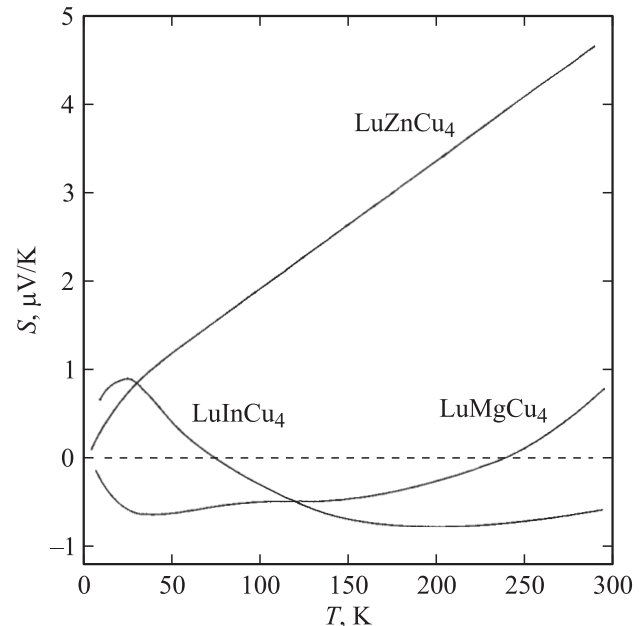


Рис. 4. Температурные зависимости S для LuZnCu_4 [8], LuInCu_4 [13] и LuMgCu_4 (наш эксперимент).

соединения YbMgCu_4 . Термоэдс LuMgCu_4 (рис. 2), измеренного в качестве эталона, имеет небольшую величину, что указывает на металлический характер проводимости в этом материале. Такое заключение совпадает с выводом, сделанным относительно LuMgCu_4 в [1,2] на основании измерения эффекта Холла. Однако наши данные несколько расходятся с данными, полученными в [1,2], в которых знак постоянной Холла во всем исследованном интервале температур 4.2–300 К для LuMgCu_4 был отрицательным (см. таблицу). У нас же знак $S(T)$ в интервале 5–200 К отрицательный, а при

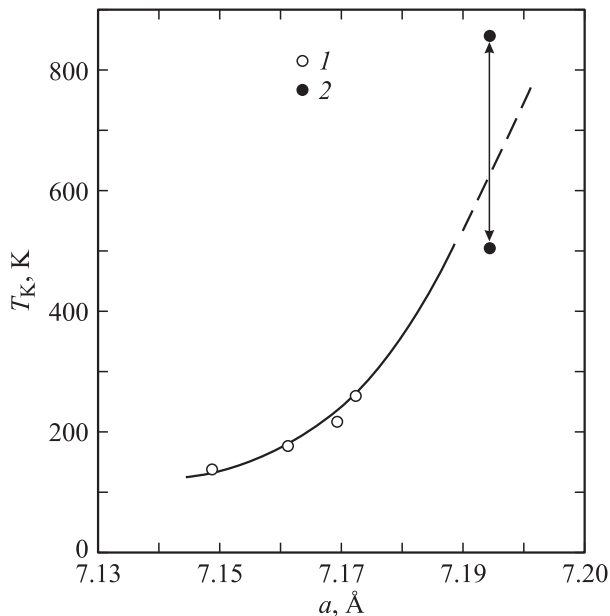


Рис. 5. Зависимость T_K от величины параметра элементарной ячейки для YbMgCu_4 . 1 — результаты нашего эксперимента, 2 — по данным [2,3].

220 К происходит его смена на положительный (рис. 2). Это не является чем-то необычным для металлов. У многих из них смена знака с „+“ на „-“ или наоборот часто наблюдается в той или иной области температур (см., например, [15] и рис. 4).

На рис. 3 и 4 проведено сравнение полученных нами значений $S(T)$ для YbMgCu_4 и LuMgCu_4 с некоторыми родственными соединениями, заимствованными из литературы, из классов YbMCu_4 ($M = \text{Ag}, \text{Zn}$) (рис. 3) и LuMCu_4 ($M = \text{In}, \text{Zn}$) (рис. 4). Поведение и величины $S(T)$ YbMgCu_4 и LuMgCu_4 типичны для указанных выше классов соединений.

2.3. Дополнительные соображения о наличии у YbMgCu_4 области гомогенности. Вернемся снова к обсуждению вопроса о возможности появления области гомогенности у YbMgCu_4 .

В литературе отсутствуют какие-либо сведения о наличии или отсутствии такой области у YbMgCu_4 . Для соединений, входящих в семейство YbMCu_4 , имеются данные лишь о наличии области гомогенности у YbZnCu_4 [16,17].

В разделе 2.1 мы привели ряд соображений, указывающих на возможность наличия у YbMgCu_4 области гомогенности. Попробуем подтвердить это заключение с помощью анализа имеющихся в литературе экспериментальных данных о системах YbMCu_4 и LuMCu_4 .

В [2] приводятся данные о параметрах элементарных ячеек соединений, входящих в системы YbMCu_4 и LuMCu_4 ($M = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Cd}, \text{In}, \text{Mg}, \text{Tl}, \text{Zn}$), и параметре $A = \frac{a(\text{YbMCu}_4) - a(\text{LuMCu}_4)}{a(\text{LuMCu}_4)}$, представленном в процентах. Трехвалентные радиусы Yb^{3+} и Lu^{3+} близки по раз-

мерам, двухвалентный Yb^{2+} имеет больший радиус по сравнению с трехвалентным Yb^{3+} . Как было отмечено в [2], степень отклонения a YbMCu_4 от LuMCu_4 , которую можно зафиксировать с помощью параметра A , может служить мерой отступления валентности Yb от +3 в сторону +2.

На рис. 6 приведена построенная по данным, заимствованным из работы [2], зависимость A от металлических радиусов (r) элементов M , входящих в состав соединений YbMCu_4 и LuMCu_4 . Сплошная кривая на рис. 6 „соединяет“ величины A , полученные при расчетах с использованием значений a , относящиеся к стехиометрическим соединениям YbMCu_4 и LuMCu_4 . „Аномальное“ поведение A для пары YbAgCu_4 – LuAgCu_4 (точка 1 на рис. 6) было обнаружено в [2] при использовании в расчетах авторами этой работы полученных ими значений a для LuAgCu_4 , равного 7.094 Å, а для YbAgCu_4 — 7.083 Å. Таким образом, оказалось, что параметр a YbAgCu_4 меньше, чем у LuAgCu_4 ($A = -0.155\%$). Проведенные нами в [18] измерения a LuAgCu_4 не подтвердили наличия обнаруженной в [2] „аномалии“. Вероятно, ее не существует. Значения A , полученные при использовании данных для параметров a LuAgCu_4 из [18] ($a = 7.070$ Å) и YbAgCu_4 , заимствованного для единообразия из работы [2] (7.083 Å), составили +0.183% и легли на универсальную общую кривую зависимости A от r (точка 2 на рис. 6).

Сильное отклонение от этой кривой, согласно данным [2], наблюдается еще и для пары YbMgCu_4 – LuMgCu_4 (точка 5 на рис. 6). Однако значе-

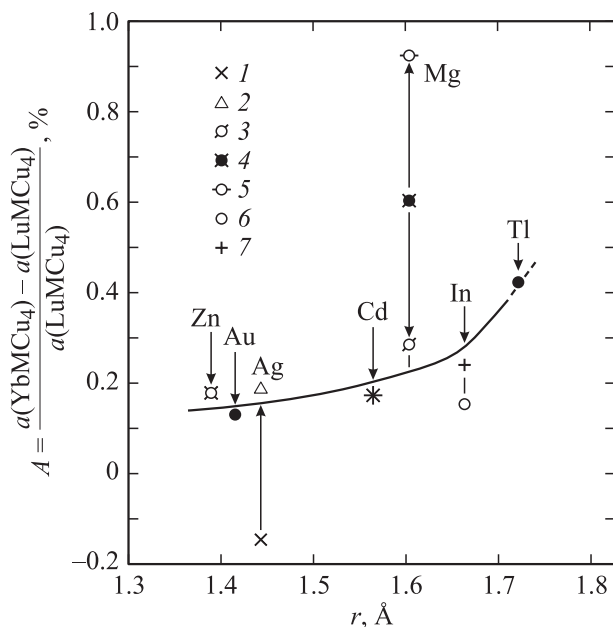


Рис. 6. Зависимость $\frac{a(\text{YbMCu}_4) - a(\text{LuMCu}_4)}{a(\text{LuMCu}_4)}$ от величин металлических радиусов элементов M ($\text{Zn}, \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{In}, \text{Tl}$), входящих в соединения YbMCu_4 и LuMCu_4 . Данные 1, 5, 6 заимствованы из работы [2]; 2 и 7 — соответственно из [18] и [17]; 3, 4 — результаты нашего эксперимента.

ние A для исследованного нами образца № 1 YbMgCu_4 с $a = 7.149 \text{ \AA}$, близкого по составу к стехиометрическому, с использованием данных для a LuMgCu_4 из [2], оказалось близким по величине к сплошной универсальной кривой рис. 6 (точка 3). Значение A для образца № 4 с $a = 7.172 \text{ \AA}$ (точка 4 на рис. 6) расположилась „на полпути“ к величине A , полученной для этого материала в [2].

Поскольку, как отмечалось выше, поведение A может служить мерой отступления валентности Yb от $+3$ к $+2$, предположение, высказанное в разделе 2.1, о том, что нестабильное поведение a в YbMgCu_4 может быть связано с существованием в этой системе разных составов с одинаковой структурой, но с разной валентностью иона Yb , не лишено смысла. В дальнейшем мы планируем провести измерения валентного состояния ионов Yb в образцах № 1–4 YbMgCu_4 .

В заключение можно отметить, что в результате проведенного цикла структурных исследований и измерений коэффициента термоэдс „легкой“ тяжелофермионной системы YbMgCu_4 было установлено существование широкой области гомогенности в этом соединении. Подтверждено, что оно относится к разряду тяжелофермионных систем, и показано, что его температура Кондо зависит от величины параметра элементарной ячейки в области гомогенности соединения.

Авторы выражают благодарность К. Nierzewski за проведение фазового анализа образцов YbMgCu_4 .

Список литературы

- [1] E. Figueroa, J.M. Lowrence, J.L. Sarrao, Z. Fisk, M.F. Hundley, J.D. Thompson. *Solid State Commun.* **106**, 347 (1998).
- [2] J.L. Sarrao, C.D. Immer, Z. Fisk, C.H. Booth, E. Figueroa, J.M. Lowrence, R. Modler, A.L. Cornelius, M.F. Hundley, J.H. Kwei, J.D. Thompson, F. Bridges. *Phys. Rev. B* **59**, 6855 (1999).
- [3] J.M. Lowrence, P.S. Riseborough, C.H. Booth, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, R. Osbern. *Phys. Rev. B* **63**, 054 427 (2001).
- [4] T. Kojima, M. Matsumoto, T. Tanaka, H. Ishida, T. Mito, S. Wada, J.L. Sarrao. *Phys. Rev. B* **66**, 014 420 (2002).
- [5] V.N. Antonov, M. Galli, F. Marabelli, A.N. Yeresko, A.Ya. Perlov, E. Bauer. *Phys. Rev. B* **62**, 1742 (2000).
- [6] H. Sato, K. Hiraoka, T. Taniguchi, Y. Nishikawa, F. Nagasaki, H. Fujino, Y. Takeda, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, A. Kimura, K. Kojima. *J. Phys.: Cond. Matter.* **14**, 4445 (2002).
- [7] А.В. Голубков, Т.Б. Жукова, В.М. Сергеева. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **2**, 77 (1966).
- [8] А.В. Гольцев, А.В. Голубков, И.А. Смирнов, Н. Мисиорек, Ch. Sulkowski. *ФТТ* **48**, 583 (2006).
- [9] А.В. Голубков, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Н. Мисиорек, J. Mucha, A. Jezowski. *ФТТ* **48**, 586 (2006).
- [10] J.L. Sarrao, C.L. Benton, Z. Fisk, J.M. Lowrence, D. Mandrus, J.D. Thompson. *Physica B* **223/224**, 366 (1996).
- [11] Э. Калдис, Б. Фритцлер. *ЖВХО им. Д.И. Менделеева* **26**, 54 (1981).

- [12] R. Casanova, D. Jaccard, C. Marcenat, N. Hamdaoui, M.J. Besnus. *J. Magn. Magn. Mater.* **90/91**, 587 (1990).
- [13] M. Ocko, Dj. Drobac, J.L. Sarrao, Z. Fisk. *Phys. Rev. B* **64**, 085 103 (2001).
- [14] N.E. Bickers, D.L. Cox, J.W. Wilkins. *Phys. Rev. B* **36**, 2036 (1987).
- [15] R.S. Barnard. *Thermoelectricity in metals and alloys*. Taylor and Francis LTD, London (1972). 259 p.
- [16] A. Löffert, M.L. Aigner, F. Ritter, W. Assmus. *Cryst. Res. Technol.* **34**, 267 (1999).
- [17] Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, X. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский, Ф. Риттер, В. Ассмус. *ФТТ* **44**, 1162 (2002).
- [18] А.В. Голубков, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, X. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский. *ФТТ* **43**, 210 (2001).