

# Электронная структура Yb, Ag и Cu в тяжелофермионной системе $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$

© В.А. Шабуров, А.Е. Совестьнов, Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис, А.В. Голубков\*

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук, 188350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

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

E-mail: asovest@mail.pnpi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 19 декабря 2000 г.  
В окончательной редакции 18 января 2001 г.)

Методом смещений рентгеновских линий исследована электронная структура — заселенности состояний ( $4f$  — Yb,  $5s$  — Ag и  $4s$  — Cu) в системе с тяжелыми фермионами  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $T = 300$  К; для Yb  $T = 77, 300, 1000$  К). Показано, что в кубической фазе (тип  $\text{AuBe}_5$ ) Yb находится в состоянии нецелочисленной валентности, величина которой не зависит от состава и равна  $\bar{m}_{\text{cub}} = 2.91 \pm 0.01$ . В двухфазной области  $x < 0.125$  (смесь кубической ( $\text{AuBe}_5$ ) и гексагональной ( $\text{CaCu}_5$ ) фаз)  $m$  уменьшается с уменьшением  $x$ . Из экспериментальных величин  $m$  в кубической и смешанной фазах, а также концентраций кубической и гексагональной фаз в двухфазной области определена валентность Yb в гексагональной фазе  $\bar{m}_{\text{hex}} = 2.71 \pm 0.04$ . При повышении температуры в области  $T = 77-1000$  К наблюдается линейное уменьшение  $m$  для образцов из области кубической фазы и линейное увеличение  $m$  для двухфазной области. При  $T = 1000$  К валентности Yb в кубической и смешанной фазах практически совпадают:  $m_{\text{cub}} = 2.83 \pm 0.02$ ,  $m_{\text{mix}} = 2.78 \pm 0.02$ . Для кубической фазы обнаружено не зависящее от состава увеличение заселенности  $5s$ -состояний Ag (по сравнению с металлом)  $\Delta n_{5s}(\text{Ag}) = 0.69 \pm 0.07$  el/at. и одновременное линейное увеличение  $\Delta n_{4s}(\text{Cu})$  от  $\approx 0.1$  el/at. для  $x = 1$  до  $\approx 0.3$  el/at. для  $x = 0.2$ . Различие в поведении эффектов  $\Delta n_s$  для Cu и Ag объяснено особенностью кристаллической структуры  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$ . Из анализа микро- и макроскопических свойств следует, что  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  является системой с промежуточной валентностью (ПВ), и соответственно "утяжеление" электронов в ней связано с выходом  $4f$ -электрона на уровень Ферми (делокализация). Эффект увеличения заселенности  $s$ -состояний партнеров Yb объяснен тем, что при переходе в состояние ПВ  $4f$ -электрон Yb гибридизируется с  $s$ -электронами соседних атомов Ag и Cu, но не с электронами Yb.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 99-02-16633). Один из авторов (А.В. Г.) проводил синтез исследованных образцов при финансовой поддержке РФФИ (проект № 99-02-18078).

Заселенность  $4f$ -оболочки редкоземельного атома в системах с тяжелыми фермионами (ТФ) является одной из фундаментальных характеристик этого состояния, когда речь идет о его формировании. Механизм появления на уровне Ферми зоны "тяжелых" электронов до конца не ясен. Не ясно, 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 [1]) 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 [2]. В определенной степени вопрос о том, в каком состоянии (локализованном или делокализованном) находится  $f$ -электрон, может быть прояснен при определении электронной структуры (заселенности  $f$ -оболочки) Yb. В первом случае число  $f$ -электронов должно быть целым, во втором — дробным.

Среди систем с ТФ на основе редкоземельных элементов наиболее распространенными являются системы

с церием и иттербием. Ранее методом смещений рентгеновских линий (см., например, [3,4]) мы исследовали электронную структуру Ce в "классических" тяжелофермионных системах  $\text{CeAl}_3$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeCu}_6$ , а также в  $\text{CeCu}_4\text{Al}$ , имеющем рекордное значение коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma = 2800$  мДж/моль·К<sup>2</sup> [5]. Было показано, что во всех исследованных соединениях валентность Ce имеет практически целочисленное значение  $\bar{m}_{\text{Ce}} = 3.011 \pm 0.002$ . С другой стороны, по данным  $L_{\text{III}}$ -спектроскопии [6] для ряда интерметаллических соединений Yb, которые позднее были идентифицированы как системы с ТФ ( $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{YbPd}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{YbCuAl}$  и др.), наблюдаются нецелочисленные величины  $m \approx 2.8-2.9$ . Нецелочисленная величина  $m$  наблюдалась и нами в  $\text{YbIn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cu}_4$  [7]. Из анализа макро- и микроскопических свойств следовало, что  $\text{YbIn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cu}_4$  является системой с промежуточной (флуктуирующей) валентностью ( $\bar{m} = 2.91 \pm 0.01$ ), и "утяжеление" электронов было объяснено гибридизацией  $4f$ -электронов Yb с  $s$ -электронами партнеров — в основном In и Ag и в меньшей степени Cu. Наблюдаемое различие валентных свойств Ce и Yb явля-

ется, по-видимому, отражением двойственной природы  $4f$ -электрона (локализованный–делокализованный) в тяжелофермионных системах.

В данной работе методом смещений рентгеновских линий исследована электронная структура, т.е. заселенность  $4f$ -состояний Yb,  $5s$ -состояний Ag и  $4s$ -состояний Cu в  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $T = 300$  К; для Yb  $T = 77, 300, 1000$  К). Эта система генетически связана с ранее исследованной нами "родственной" системой  $\text{YbIn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cu}_4$ : она имеет такую же кристаллическую структуру ( $\text{AuBe}_5$ ) в широком диапазоне составов ( $x = 0.125-1$ ), умеренно большое значение коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma = 210 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$  для  $\text{YbAgCu}_4$  и  $\gamma = 460 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$  для  $\text{YbCu}_{4.875}\text{Ag}_{0.125}$  и принадлежит к классу систем с ТФ на основе иттербия. Макроскопические свойства  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  (кристаллическая структура, магнитная восприимчивость, электросопротивление, удельная теплоемкость и др.) исследованы достаточно подробно [8]. В то же время нет прямых микроскопических данных по электронной структуре как Yb, так и его окружения, важных для определения механизма формирования ТФ-состояния. Наряду со сходством наблюдается достаточно интересное различие в структурных свойствах  $\text{YbIn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cu}_4$  и  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$ : в первой системе кубическая кристаллическая структура (типа  $\text{AuBe}_5$ ) существует во всей области  $x = 0-1$ , тогда как во второй системе она сохраняется только до  $x_0 = 0.125$ . В области  $x \leq 0.125$  в системе появляется примесь гексагональной фазы (структура  $\text{CaCu}_5$ ), которая сосуществует вместе с кубической вплоть до  $x = 0$  ( $\text{YbCu}_5$ ). Считается, согласно магнитным данным [8,9], что в гексагональной фазе Yb двухвалентен, а в кубической — трехвалентен, поэтому представляет интерес исследовать электронную природу структурного ( $\text{AuBe}_5 \rightarrow \text{CaCu}_5$ ) перехода прямым микроскопическим методом.

## Экспериментальные результаты. Обсуждение

Исследованные поликристаллические образцы  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  синтезировались из стехиометрических смесей чистых металлов (Yb двойной дистилляции, Ag и Cu особой чистоты). Плавка проводилась в индукционной печи в танталовых тиглях в вакууме с последующим отжигом при температуре  $T = 700^\circ\text{C}$ . Полученные образцы из области  $x = 0.2-1$  были монофазны и имели кубическую (тип  $\text{AuBe}_5$ ,  $C15b$ ) кристаллическую структуру. Концентрационная зависимость параметра решетки  $a(x)$  при комнатной температуре хорошо совпадает с данными работы [8] (рис. 1). Состав ( $x$ ) контролировался флуоресцентным анализом. В образцах из области  $x < 0.2$  наблюдалась смесь кубической ( $\text{AuBe}_5$ ) и гексагональной ( $\text{CaCu}_5$ ) фаз, концентрации которых, определенные с помощью стандартной программы FULL PROF, оказались

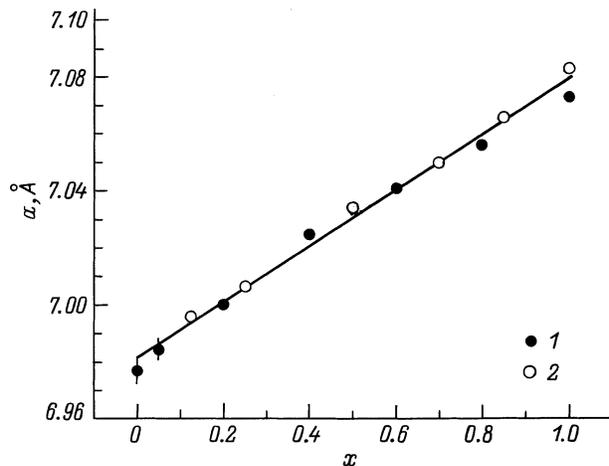


Рис. 1. Зависимость параметра решетки  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  в кубической ( $\text{AuBe}_5$ ) фазе от состава. 1 — наши данные, 2 — данные [8].

равными  $C_{\text{cub}} = 27 \pm 4\%$ ,  $C_{\text{hex}} = 73 \pm 4\%$  для  $x = 0$  и  $C_{\text{cub}} = 33 \pm 4\%$ ,  $C_{\text{hex}} = 67 \pm 4\%$  для  $x = 0.05$ . Параметры решетки гексагональной фазы практически одинаковы для обоих исследованных образцов ( $x = 0$  и  $0.05$ ), средневзвешенные значения  $\bar{a} = 4.995 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.124 \text{ \AA}$  хорошо согласуются с величинами, приведенными в работах [8,10].

Смещения  $K_{\alpha 1}$ -линий Yb, Ag и Cu измерялись на специальном рентгеновском кристалл-дифракционном спектрометре по Кошуа. Флуоресцентное излучение в образце возбуждалось рентгеновской трубкой промышленного аппарата РАП-150/300 ( $I = 10 \text{ mA}$ ,  $U = 150 \text{ kV}$ ). Образцы в опытах при комнатной температуре представляли собой прессованные таблетки из смеси мелкодисперсного порошка исследуемого вещества и наполнителя — полиэтилена. В опытах при  $T = 77 \text{ K}$  использовались низкотемпературные криостаты с жидким азотом, при высокотемпературных измерениях применялись вакуумные камеры из кварца с тонкими плоскопараллельными шлифованными окнами и внешним нагревателем. Схема опыта и процедура измерений подробно описаны в предыдущих работах (см., например, [3,11]).

1) Иттербий. Как известно, валентность атомов редкоземельных элементов однозначно связана с заселенностью  $4f$ -оболочки:  $m = Z_{\text{Ln}} - Z_{\text{Xe}} - n_{4f}$ , где  $Z_{\text{Ln}}$  и  $Z_{\text{Xe}}$  — порядковые номера лантаноида и ксенона в периодической системе, а  $n_{4f}$  — заселенность  $4f$ -оболочки. Изменение  $n_{4f}$  приводит к аномально большим (по сравнению с эффектами от  $6s(p)$ -,  $5d$ -электронов) изменениям энергии (смещениям) эмиссионных  $K$ -линий исследуемого редкоземельного элемента ( $|\Delta E_{K_{\alpha 1,2}}^{4f}| \approx 500-600 \text{ meV}$ ,  $|\Delta E_{K_{\beta 1,3}}^{4f}| \approx 1500-1700 \text{ meV}$ ,  $|\Delta E_{K_{\alpha,\beta}}^{6s(p),5d}| \approx 20-80 \text{ meV}$ ) [4]. Это делает метод смещений рентгеновских линий достаточно чувствительным при исследовании процессов, связанных с перестройкой  $4f$ -оболочки (изменением валентности).

Экспериментальные смещения ( $\Delta E$ )  $K_{\alpha 1}$ -линий Yb, Ag и Cu в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> (реперы — Yb, Ag и Cu — металлы,  $T$  — температура образца при которой проводились измерения)

| $x$                            | $T, K$ | $\Delta E (Yb), meV$ | $\Delta E (Ag), meV$ | $\Delta E (Cu), meV$ |
|--------------------------------|--------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0                              | 77     | $-387 \pm 17$        | —                    | —                    |
|                                | 300    | $-428 \pm 5$         | —                    | $-19 \pm 6$          |
|                                | 1000   | $-454 \pm 14$        | —                    | —                    |
| 0.05                           | 300    | $-471 \pm 6$         | —                    | —                    |
|                                | 300    | $-550 \pm 6$         | $-43 \pm 7$          | $-31 \pm 6$          |
| 0.4                            | 77     | $-524 \pm 18$        | —                    | —                    |
|                                | 300    | $-520 \pm 6$         | $-35 \pm 6$          | $-18 \pm 6$          |
|                                | 1000   | $-468 \pm 18$        | —                    | —                    |
| 0.6                            | 300    | $-542 \pm 6$         | $-53 \pm 7$          | $-21 \pm 6$          |
| 0.8                            | 300    | $-526 \pm 6$         | $-38 \pm 7$          | $-22 \pm 6$          |
| 1.0                            | 77     | $-543 \pm 23$        | —                    | —                    |
|                                | 300    | $-528 \pm 6$         | $-39 \pm 7$          | $-8 \pm 2$           |
|                                | 1000   | $-495 \pm 12$        | —                    | —                    |
| Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |        | $-583 \pm 5$         | —                    | —                    |
| AgCl                           |        | —                    | $122 \pm 5$          | —                    |
| CuCl                           |        | —                    | —                    | $164 \pm 5$          |

Примечание. Внизу таблицы приведены экспериментальные смещения  $K_{\alpha 1}$ -линий для ионных соединений.

Экспериментальные величины смещений  $K_{\alpha 1}$ -линии Yb в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> относительно двухвалентного репера — металлического Yb — приведены в таблице. Знак и anomalно большие величины эффектов однозначно свидетельствуют об уменьшении числа  $4f$ -электронов (увеличении валентности) Yb. Разность числа  $4f$ -электронов Yb в соединении и репере определялась как  $\Delta n_{4f}(x, T) = \Delta E(x, T) / \Delta E(Yb^{3+} - Yb^{2+})$ , где  $\Delta E(x, T)$  — экспериментальное смещение,  $\Delta E(Yb^{3+} - Yb^{2+})$  — калибровочное смещение, соответствующее смещению  $K_{\alpha 1}$ -линии Yb при уменьшении заселенности  $4f$ -оболочки на единицу. Очевидно, что валентность Yb в исследуемом образце  $m = m_{\text{rep}} + \Delta n_{4f} = 2 + \Delta n_{4f}$ . Калибровочное смещение измерено для пары Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>met</sub> и равно  $\Delta E(Yb^{3+} - Yb^{2+}) = -583 \pm 5$  meV. Зависимость валентности Yb от состава при комнатной температуре приведена на рис. 2. В области кубической фазы ( $x = 0.2-1$ ) валентность Yb практически постоянна и имеет нецелочисленное значение  $\bar{m}_{\text{cub}} = 2.91 \pm 0.01$ , совпадающее с валентностью Yb в YbIn<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Cu<sub>4</sub>  $\bar{m} = 2.91 \pm 0.01$  [7]. В области  $x < 0.2$ , в которой наблюдается сосуществование кубической и гексагональной фаз, валентность Yb уменьшается. Из экспериментальных величин  $m$  для кубической фазы ( $x > 0.2$ ) и смеси фаз ( $x = 0$  и  $0.05$ ), а также концентраций гексагональной и кубической фаз определена валентность Yb в гексагональной фазе  $\bar{m}_{\text{hex}} = 2.71 \pm 0.04$ . Отметим, что линейная экстраполяция  $m(x)$  для составов из двухфазной области  $x < 0.2$  пересекается с прямой  $\bar{m}_{\text{cub}}$  в точке  $x = 0.12 \pm 0.02$ , которая хорошо совпадает с величиной  $x_0 = 0.125$ ,

полученной в макроскопических экспериментах [8] для границы перехода от монофазной к двухфазной области.

Нецелочисленность валентности  $f$ -атома характерна для специфического класса редкоземельных и актинидных соединений с промежуточной (флуктуирующей) валентностью (ПВ). Нецелочисленная величина  $m = 2.91$  в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> мало отличается от "нормального" для Yb значения 3. Однако такое небольшое отличие приводит к принципиально разным выводам при выборе механизма состояния ТФ ( $f$ - $sd$ -гибридизация либо коллективные процессы типа эффекта Кондо). Количественно ожидаемая валентность Yb в состоянии ПВ оценена из феноменологической модели межконфигурационных флуктуаций [12,13], в которой состояние ПВ рассматривается как резонанс (флуктуации) между энергетически близкими начальным  $4f^n$  и конечным  $4f^{n-1} + e$  состояниями  $4f$ -электрона. Вероятность нахождения  $f$ -атома в состоянии  $f^{n-1}$  определяется распределением типа Больцмана

$$P(f^{n-1}) = \left[ 1 + \frac{M_n}{M_{n-1}} \exp \frac{E_{\text{ex}}}{T + \Gamma} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{ex}} = E_{n-1} - E_n$  — разность энергий конфигураций  $4f^n$  и  $4f^{n-1}$ ,  $M_n$  и  $M_{n-1}$  — статвеса этих состояний,  $\Gamma$  — энергия андерсоновской гибридации  $4f$ -электрона с электроном зоны проводимости (ширина  $4f$ -уровня). Состояние ПВ реализуется в том случае, когда  $|E_{\text{ex}}| \leq \Gamma$ . В предположении, что флуктуации  $4f$ -электрона Yb в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> с узла на узел происходят только между совпадающими (вырожденными) энергетическими уровнями ( $E_{\text{ex}} \approx 0$ ) — переход типа перехода Андерсона [14], вероятность состояния Yb<sup>3+</sup> определяется только статвесами Yb<sup>2+</sup> ( $J = 0$ ,  $M_n = 1$ ) и Yb<sup>3+</sup> ( $J = 7/2$ ,  $M_{n-1} = 8$ ) и равна  $P(Yb^{3+}) = M_{n-1} / (M_{n-1} + M_n) = 8/9$ , что соответствует величине  $m = 2.89$ , хорошо совпада-

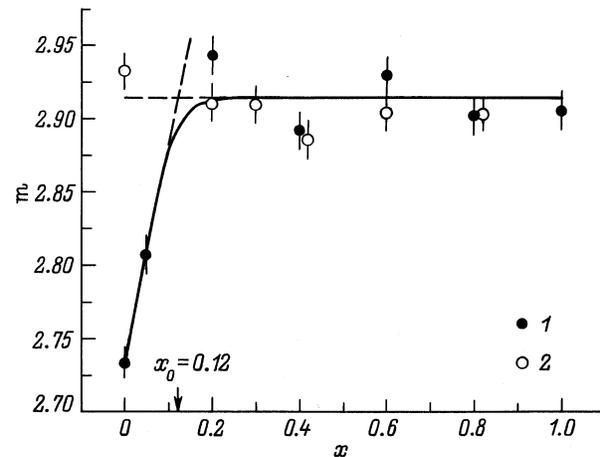
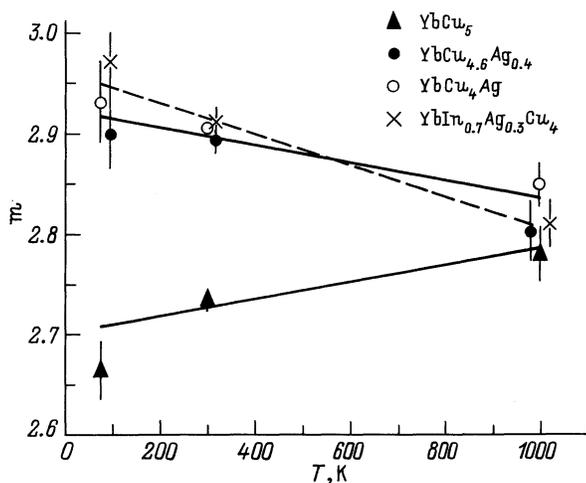


Рис. 2. Зависимость валентности Yb в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> (1) и YbIn<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Cu<sub>4</sub> (2) [7] от состава при комнатной температуре (здесь и далее ошибки статистические).  $x_0$  — граница перехода от монофазной области к двухфазной в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub>.



**Рис. 3.** Температурные зависимости валентности Yb в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> для монофазных (YbCu<sub>4.6</sub>Ag<sub>0.4</sub> и YbCu<sub>4</sub>Ag) и двухфазного (YbCu<sub>5</sub>) образцов, а также для YbIn<sub>0.7</sub>Ag<sub>0.3</sub>Cu<sub>4</sub> из работы [7].

ющей (для такой достаточно простой модели) с нашим экспериментальным значением  $2.91 \pm 0.01$ .

Отождествление состояния ПВ только по признаку  $m$  целое–нецелое недостаточно. Нецелочисленность валентности имеет место и в соединениях со смешанной валентностью, когда ионы разной валентности занимают неэквивалентные положения в кристаллической решетке (пример — Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

В качестве косвенного подтверждения состояния ПВ в кубической фазе YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> можно рассматривать эксперимент при высокой температуре. На рис. 3 приведены температурные зависимости валентности Yb в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> для образцов с  $x = 0.4$  и 1. Наблюдается уменьшение  $m$  с увеличением температуры; ход  $m(T)$  в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> практически такой же, как в ранее исследованной нами системе YbIn<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Cu<sub>4</sub>. Уменьшение  $m$  с увеличением температуры в YbIn<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Cu<sub>4</sub> было объяснено в предположении зависимости  $E_{ex}$  от  $T$  (теория в принципе допускает такую возможность [15]). Ранее эффект уменьшения валентности редкоземельных атомов при высокой температуре в ”классических” системах с ПВ мы наблюдали для широкого класса интерметаллических соединений церия [16,17] и европия [18] методом смещений рентгеновских линий, а авторы работ [19,20] — в соединениях Eu методом мессбауэровской спектроскопии. Температурные зависимости  $m(T)$  для совпадающих объектов (EuCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, EuRh<sub>2</sub>, Eu(Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>5</sub>) демонстрируют хорошее согласие обоих методов.

Таким образом, совокупность рассмотренных выше микро- и макроскопических свойств YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> в кубической фазе ( $x = 0.2-1$ ), а также эквивалентность положения атомов в кристаллической решетке позволяют рассматривать эту систему как систему с промежуточной

(флуктуирующей) валентностью и соответственно ”утяжеление” электронов в ней — как результат  $f-sd$ -гибридизации при переходе  $4f$ -электрона в состояние ПВ.

Различие в поведении температурной зависимости валентности Yb для кубической и смешанной фаз (рис. 3) можно объяснить двумя вероятными механизмами: 1) из формулы (1) следует, что вероятность нахождения Yb в трехвалентном состоянии  $P(3+)$  может возрастать либо уменьшаться с ростом температуры в зависимости от знака  $E_{ex}$ ; 2) при увеличении температуры происходит плавный структурный фазовый переход из гексагональной фазы в кубическую, и при  $T = 1000$  К система YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> становится монофазной во всей области  $x = 0-1$ . При  $T = 1000$  К валентность Yb в кубической фазе YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> практически совпадает с его валентностью в смешанной фазе:  $m_{cub} = 2.83 \pm 0.02$ ,  $m_{mix} = 2.78 \pm 0.02$ . Выбор одного из двух приведенных выше вариантов может быть сделан при фазовом анализе YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> в области высоких температур.

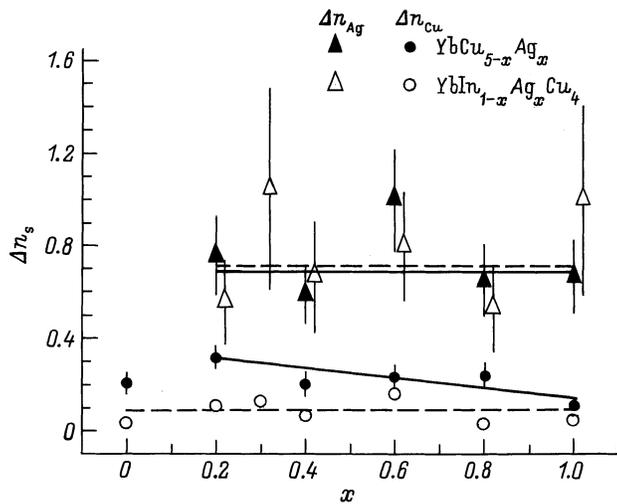
2) Серебро, медь. Одним из ключевых (и практически неисследованных) вопросов в проблеме ПВ (и соответственно ТФ) является вопрос о том, на каких центрах происходит  $f-sd$ -гибридизация. В работе [7] мы предположили, что при переходе в состояние ПВ  $4f$ -электрон гибридизируется в основном с  $5s$ -электронами In и Ag и в меньшей степени с  $4s$ -электронами Cu.

Вопрос о том, на каких центрах происходит  $f-sd$ -гибридизация, изучен и в данной работе. Для этого определены заселенности внешних  $s$ -состояний Ag и Cu по смещениям их  $K_{\alpha 1}$ -линий. Смещения  $K_{\alpha 1}$ -линий Ag и Cu приведены в таблице. Для всех исследованных составов YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> наблюдаются отрицательные смещения относительно соответствующих металлов. Как показано нами ранее [21], удаление из атома валентных  $s(p)$ -электронов в тяжелых элементах приводит к положительным смещениям  $K_{\alpha 1}$ -линий (количественно эффекты от  $s$ - и  $p$ -электронов практически равны). Масштаб эффектов  $\Delta E_{K_{\alpha 1}} = E_{ion} - E_{met}$  для ионных соединений Yb, Ag и Cu иллюстрируется в таблице. Ненулевые отрицательные величины смещений  $K_{\alpha 1}$ -линий Ag и Cu в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> означают, что заселенности внешних  $s(p)$ -состояний Ag и Cu увеличиваются при переходе от металлического состояния в состояние ПВ.

Заселенности  $5s$ -состояний Ag и  $4s$ -состояний Cu определялись из экспериментальных смещений  $K_{\alpha 1}$ -линий и атомарных расчетов типа Дирака–Фока. Для каждого образца YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> находилась величина  $\Delta n_s$  из уравнения

$$\Delta E_{calc}(\Delta n_s) = \Delta E^M(x), \quad (2)$$

где  $M = Ag$  или  $Cu$ ,  $\Delta E_{calc}(\Delta n_s)$  — расчетные смещения,  $\Delta E^M(x)$  — экспериментальные смещения,  $\Delta n_s$  — разность числа  $5(4)s$ -электронов Ag(Cu) в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> и металлическом репере (электронные конфигурации  $4d^{10}5s^1$  и  $3d^{10}4s^1$  для Ag и Cu соответственно). Результаты представлены на рис. 4, из которого следует, что ве-



**Рис. 4.** Изменение заселенности 5s-состояний Ag и 4s-состояний Cu в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> в зависимости от состава при комнатной температуре, а также значения  $\Delta n_s$  для YbIn<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Cu<sub>4</sub> из работы [7].

личины  $\Delta n(x)$  для Ag практически не зависят от состава и их средневзвешенное значение  $\overline{\Delta n_{5s}} = 0.69 \pm 0.07$  e/ат. хорошо совпадает с  $\overline{\Delta n_{5s}} = 0.71 \pm 0.09$  e/ат. для YbIn<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Cu<sub>4</sub>.

Увеличение заселенности 5s-состояний Ag и 4s Cu в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> можно объяснить (так же как это было сделано нами для YbIn<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Cu<sub>4</sub> в работе [7]) гибридизацией 4f-электрона Yb с электронами проводимости соседних атомов Ag и Cu. Вариант, когда 4f-электрон флуктуирует между состоянием соседних атомов итербия, в принципе не должен приводить к изменению электронной структуры серебра и меди. В YbIn<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Cu<sub>4</sub> суммарное увеличение заселенности  $\overline{\Delta n_{\Sigma}}(\text{Ag, In, Cu}) = 1.0 \pm 0.1$  e/ат. практически совпадает с уменьшением заселенности 4f-оболочки Yb в состоянии ПВ  $\overline{\Delta n_{4f}} = 0.91 \pm 0.01$  e/ат.; баланс  $\Delta n_f \approx \Delta n_{\Sigma} \approx 1$  не зависит от состава и обеспечивается в основном Ag и In и в меньшей степени четырьмя атомами меди.<sup>1</sup>

Иная ситуация наблюдается в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub>. Здесь увеличение заселенности 5s-состояний Ag совпадает с  $\Delta n_{5s}(\text{Ag})$  в YbIn<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Cu<sub>4</sub> и тоже не зависит от состава (рис. 4), однако общее число атомов серебра уменьшается при замещении медью и соответственно  $x\Delta n_s(\text{Ag})$  уменьшается от  $\approx 0.7$  e/ат. при  $x = 1$  до  $\approx 0.14$  e/ат. при  $x = 0.2$ . Не зависит от состава и валентность Yb ( $\overline{\Delta n_{4f}} = 0.91$  e/ат.), хотя она должна уменьшаться, если гибридизация 4f-электрона происходит в основном на атомах Ag (как в YbIn<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Cu<sub>4</sub>). Мы предполагаем, что в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> с уменьшением концентрации Ag существенную роль в механизме f-s-гибридизации начинают играть атомы меди, обеспечивающие постоянство

<sup>1</sup> В Yb(In, Ag)Cu<sub>4</sub>  $\overline{\Delta n_s}(\text{Ag}) \approx \overline{\Delta n_s}(\text{In}) \approx 0.7$  e/ат. не зависит от  $x$  [7], число атомов Cu постоянно, поэтому всегда будет выполняться соотношение  $\Delta n_{4f} \approx \Delta n_{\Sigma} \approx 1$  e/ат.

валентности Yb с уменьшением  $x$ . Из рис. 3 видно, что с уменьшением концентрации серебра заселенность 4s-состояний меди растет и при  $x = 0.2$   $\Delta n_{4s}(\text{Cu})$  примерно в 3 раза больше, чем в YbIn<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Cu<sub>4</sub>.

Различие в поведении эффектов  $\Delta n_{4s}$  для Cu в YbIn<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Cu<sub>4</sub> и YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> можно объяснить особенностями кристаллических структур этих соединений. Элементарная ячейка Yb(In, Ag)Cu<sub>4</sub> состоит из двух подрешеток: подрешетки (Yb, In, Ag), как в фазах Лавеса (тип MgCu<sub>2</sub>) для редкоземельных элементов, и подрешетки Cu, образованной тетраэдрами из четырех атомов меди [22]. Предполагается, что атомы первой подрешетки сильно связаны между собой и слабо связаны с атомами второй подрешетки [23], поэтому в процессе гибридизации обмен электронами определяется в основном атомами первой подрешетки (Yb, Ag, In).

Элементарная ячейка YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> в кубической фазе состоит, так же как в Yb(In, Ag)Cu<sub>4</sub>, из двух подрешеток: подрешетки редкоземельного элемента (как в фазах Лавеса типа MgCu<sub>2</sub>) и медной подрешетки — с тем лишь отличием, что в первой подрешетке присутствует "пятый" атом меди (Cu\*), который, подобно In в Yb(In, Ag)Cu<sub>4</sub>, компенсирует убыль Ag и обеспечивает независимость  $\Delta n_{4f}$  от состава при f-s-гибридизации. Изменение суммарной заселенности  $\Delta n_{\Sigma}(\text{Ag, Cu, Cu}^*)$  увеличивается от  $1.2 \pm 0.2$  e/ат. для  $x = 1$  до  $1.6 \pm 0.2$  e/ат. для  $x = 0.2$ . Превышение  $\Delta n_{\Sigma} > \Delta n_{4f}$  может быть вызвано дополнительным перетеканием внешних валентных 6s-, 5d-электронов Yb на атомы Cu\* в первой подрешетке. Такой эффект мы наблюдали в фазах Лавеса CeRu<sub>2</sub>, CeRh<sub>2</sub> и CeOs<sub>2</sub> [17].

Увеличение коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma$  в YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> при уменьшении  $x$  в работе [8] объясняется увеличением "химического" сжатия, возникающего в кристаллической решетке при замещении атомов Ag меньшими по размеру атомами Cu.<sup>2</sup> При описании механизма f-sd-гибридизации в системах ПВ и ТФ принято считать (см., например, [25]), что наряду с размерным фактором ("химическое" сжатие в данном случае) важную роль играет и электронная структура компонент соединения (электронный фактор). Из наших данных следует, что суммарное изменение заселенности 5s(4s)-состояний  $\Delta n_{\Sigma}$  растет с увеличением концентрации Cu от  $\approx 1.2$  e/ат. для  $x = 1$  до  $\approx 1.6$  e/ат. для  $x = 0.2$  и коррелирует с увеличением коэффициента электронной теплоемкости от  $\approx 250$  до  $\approx 460$  мДж/моль · К<sup>2</sup> [8]. Анализ величин  $\Delta n_s(\text{Ag, Cu})$  позволяет выявить те атомы, которые приводят к увеличению  $\Delta n_{\Sigma}$  и соответственно возрастанию  $\gamma$ . Как показано выше, рост  $\Delta n_{\Sigma}$  с увеличением концентрации меди определяется "пятым" атомом меди (Cu\*).

<sup>2</sup> Хотя металлические радиусы атомов Ag и Cu отличаются значительно ( $\approx 12\%$ ) [24], изменение параметра решетки YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> составляет всего лишь  $\approx 1\%$  (рис. 1). Слабая чувствительность параметра решетки к размерам Ag и Cu объясняется тем, что он определяется в основном размерами атомов второй подрешетки, а замещение атомов Ag атомами Cu происходит в первой [24].

В заключение авторы благодарят Е.Г. Андреева за помощь в проведении эксперимента и П.Л. Соколову за оформление статьи.

## Список литературы

- [1] O.W. Overhauser. *J. Appl. Phys. Rev.* **B31**, 1, 193 (1985).
- [2] A.M. Tsvetick, P.W. Wiegmann. *Adv. Phys.* **32**, 4, 453 (1983).
- [3] O.I. Sumbaev. In: *Modern Physics in Chemistry*. Academic Press, N. Y. (1977). V. 1. P. 33.
- [4] О.И. Сумбаев. *УФН* **124**, 2, 281 (1978).
- [5] В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис, П.А. Алексеев, В.Н. Лазуков. *ФТТ* **38**, 3, 954 (1996).
- [6] J. Röhler. In: *Handbook Phys. and Chem. of Rare Earth*. (1987). V. 10. P. 453.
- [7] В.А. Шабуров, А.Е. Совестнов, Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис, А.В. Голубков. *ФТТ* **42**, 7, 1164 (2000).
- [8] N. Tsujii, J. He, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Michor, K. Kreiner, G. Hilscher. *Phys. Rev.* **B55**, 2, 1032 (1997).
- [9] A. Iandelli, A. Palenzona, J. Less-Comm. *Met.* **25**, 333 (1971).
- [10] Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак. *Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов*. Вища шк., Львов (1982). 251 с.
- [11] Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, Г.И. Терехов, А.В. Тюнис, В.А. Шабуров. *ЖЭТФ* **93**, 2(8), 692 (1987).
- [12] B.C. Sales, D.K. Wohlleben. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 18, 1240 (1975).
- [13] L.L. Hirst. *Phys. Rev.* **B15**, 1, 1 (1977).
- [14] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **109**, 5, 1492 (1958).
- [15] D.K. Wohlleben. *J. de Phys.* **37**, C4-321 (1976).
- [16] В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис. *Письма в ЖЭТФ* **41**, 5, 213 (1985).
- [17] Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис, В.А. Шабуров. *ФТТ* **40**, 8, 1397 (1998).
- [18] М.Н. Грошев, В.И. Петрова, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис, В.А. Шабуров, И.А. Сергеева. *ФТТ* **29**, 4, 1035 (1987).
- [19] F. Scherzberg, Ch. Sauer, U. Köbler, W. Zinn. *Solid State Commun.* **49**, 11, 1027 (1984).
- [20] E.R. Bauminger, D. Froindlich, I. Nowik, S. Ofer. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 21, 1053 (1973).
- [21] Е.В. Перович, Ю.П. Смирнов, А.И. Грушко, О.И. Сумбаев, И.М. Банд, М.Б. Тржасковская. *ЖЭТФ* **61**, 5(11), 1756 (1971).
- [22] М.Ю. Теслюк. *Металлические соединения со структурами фаз Лавеса*. Наука, М. (1969). С. 13.
- [23] Х.Р. Кирхмайер, К.А. Полди. В справочнике: *Физика и химия редкоземельных элементов / Под ред. К. Гшнайдера и Л. Айринга*. Металлургия, М. (1982). С. 88.
- [24] У. Пирсон. *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов*. Мир, М. (1977). 419 с.
- [25] Д.И. Хомский. *Необычные электроны в кристаллах (промежуточная валентность и тяжелые фермионы)*. Знание, М. (1987). 63 с.