

УДК 537.3 : 546.28'56'661

КОНДОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ В КРИСТАЛЛАХ $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$

Е. М. Левин, Б. С. Кузель

Исследованы дифференциальная термоэдс, электрическое сопротивление ($4.2 < T < 350$ К) и магнитная восприимчивость ($77 < T < 300$ К) в образцах соединения $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$, в котором эффективная валентность европия $v_{\text{эф}}$ ($T=300$ К) изменяется в зависимости от состава от 2.62 до 2.0. При значении $v_{\text{эф}} \approx 2.16$ ($T=300$ К) в $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$, как и в ранее исследованной системе $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$, происходит резонансное рассеяние носителей заряда при $T \approx 25$ К и возникновение состояния типа концентрированной кондо-системы.

В металлических кристаллах европий может находиться в стабильных состояниях Eu^{2+} ($4f^7$, основное состояние $^8S_{7/2}$), Eu^{3+} ($4f^6$, 7F_0) или в режиме межконфигурационных флуктуаций (МКФ) $4f^7 \rightleftharpoons 4f^6$ с эффективной валентностью в пределах $2.2 \leq v_{\text{эф}} \leq 2.9$ [1, 2]. Недавно обнаружено [3], что переход европия из состояния Eu^{2+} в режим МКФ при «химическом» сжатии кристалла путем замещения $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ в системе $\text{EuCu}_2 \cdot (\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ может происходить, как и для церия, через состояние типа концентрированной кондо-системы (ККС). Экспериментальное значение валентности Eu в этом случае составляет ≈ 2.16 ($T=300$ К) и уменьшается, согласно расчету, в рамках ионной модели [4], до ≈ 2.04 при $T=4.2$ К [5].

С целью расширения класса кристаллов, в которых европий может проявлять свойства типа ККС, представляет интерес изучение различных кристаллов, в которых возможно изменение его эффективной валентности до величины ≤ 2.16 ($T=300$ К) путем изменения химического состава.

Исследование сплавов системы $\text{Eu}-\text{Cu}-\text{Si}$ на изоконцентрате 0.20 ат. дол. Eu показало существование области гомогенности соединения $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$ в пределах 0.45—0.25 ат. дол. Cu и 0.35—0.55 ат. дол. Si [6]. Замещение $\text{Cu} \rightarrow \text{Si}$ приводит к «разрыхлению» решетки кристаллов $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$, уменьшению эффективной валентности Eu от 2.62 (0.35 ат. дол. Si) до ≈ 2.0 (0.55 ат. дол. Si) и изменению параметров электронной структуры кристаллов вблизи уровня Ферми ε_F .

Для выяснения возможности проявления европием в кристаллах $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$ свойств кондо-системы, наблюдававшихся ранее [3, 5] в $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$, исследованы термоэдс и электрическое сопротивление в интервале температур 4.2—350 К при изменении содержания кремния от 0.35 до 0.55 ат. дол. (изменение x от —0.25 до 0.75). В интервале температур 77—300 К методом Фарадея измерена магнитная восприимчивость кристаллов. Методики приготовления, аттестации образцов, измерений термоэдс и сопротивления аналогичны использованным в работах [3—6].

Результаты измерений дифференциальной термоэдс α показали наличие зависимости формы кривой $\alpha(T)$ и величины температуры ее положительного максимума $T_{\alpha\text{max}}$ от соотношения атомов кремния и меди (рис. 1). Подтвержден факт смещения $T_{\alpha\text{max}}$ в область более низких температур при замещении $\text{Cu} \rightarrow \text{Si}$ [6].

Значительное низкотемпературное смещение $T_{\alpha_{\max}}$ (от 160 К при $x = -0.1$ до 25 К при $x = 0.1$) сопровождается незначительным уменьшением амплитуды пика термоэдс. При содержании 0.40 ат. дол. Si ($x = 0$) на кривой $\alpha(T)$ наблюдается низкотемпературный наплыв, ранее зафиксированный в [7]. При 0.41 ат. дол. Si ($x = 0.05$) кривая $\alpha(T)$ может быть представлена как суперпозиция двух максимумов термоэдс (при $T = 25$ и 90 К). В образцах, содержащих ≥ 0.42 ат. дол. Si, пик термоэдс проявляется при фиксированной температуре $T_{\alpha_{\max}} = 25$ К, причем дальнейшее замещение $\text{Cu} \rightarrow \text{Si}$ приводит к падению амплитуды пика от 26 до

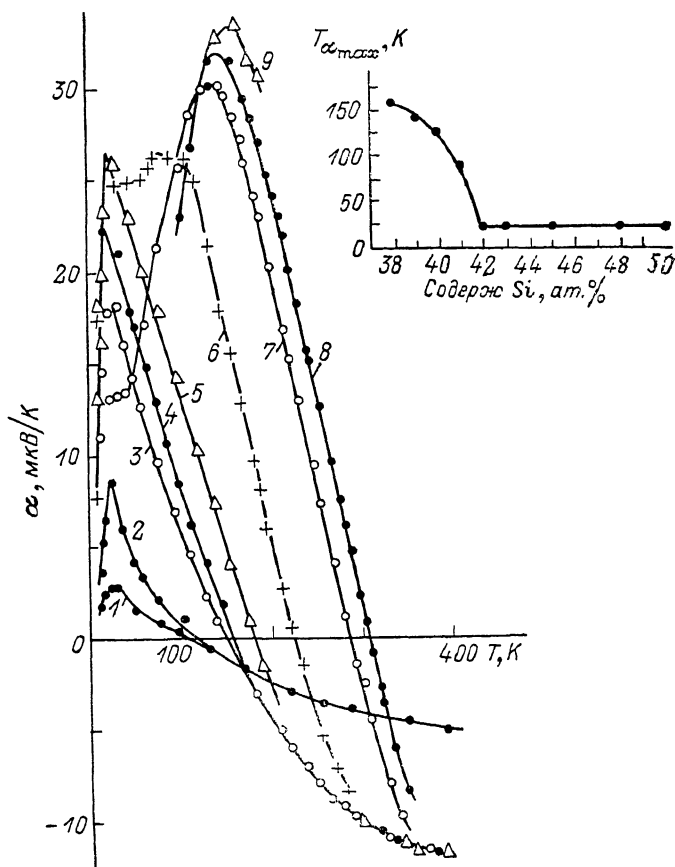


Рис. 1. Температурные зависимости термоэдс образцов $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$. 1 — 0.50, 2 — 0.48, 3 — 0.45, 4 — 0.43, 5 — 0.42, 6 — 0.41, 7 — 0.40, 8 — 0.39 ат. дол. Si. На вставке — зависимость температуры максимума термоэдс $T_{\alpha_{\max}}$ в $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$ от содержания Si.

3 мкВ/К со скоростью 0.04 мкВ/К ат. дол. Si. В образцах $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$ с $x > 0.5$ (более 0.50 ат. дол. Si) низкотемпературный пик не наблюдается, а температурная зависимость термоэдс характерна для обычного диффузионного механизма.

Аналогичное поведение термоэдс было ранее [3] обнаружено в кристаллах $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$, в которых наблюдалось смещение высокотемпературного пика термоэдс ($T_{\alpha_{\max}} = 150$ К при $x = 0$) в область более низких температур ($T_{\alpha_{\max}} = 15$ К при $x \geq 0.5$). Начиная с $x \approx 0.5$ температура положительного пика стабилизируется, а его амплитуда уменьшается до нуля при $x > 0.8$. С учетом того что возникновение низкотемпературного пика термоэдс в соединении $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$, как и в системе $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$, происходит при уменьшении эффективной валентности европия до значения $v_{\text{эф}} \leq 2.16$ ($T = 300$ К) [6], можно полагать, что и в данном случае для Eu возникает состояние типа концентрированной

кондо-системы. Однако в отличие от кристаллов $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$, в которых электрическое сопротивление в образцах с $x=0.7$ достигало максимального значения $\rho_{\text{max}}=1.26\rho_{300\text{ K}}$ [5], в образцах $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$ максимальное значение электрического сопротивления значительно меньше $\rho_{\text{max}}=1.04\rho_{300\text{ K}}$ (рис. 2), что указывает на существенно меньшую амплитуду резонансного рассеяния носителей заряда, обусловленного Eu.

Результаты измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ образцов $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$ и их обработка на ЭВМ показали, что χ изменяется с температурой по модифицированному закону Кюри—Вейса $\chi=C/(T-\theta_{\text{пм}})$. Рассчитанное изменение величины эффективного момента $\mu_{\text{эф}}$, локализованного на ионах Eu, в зависимости от содержания

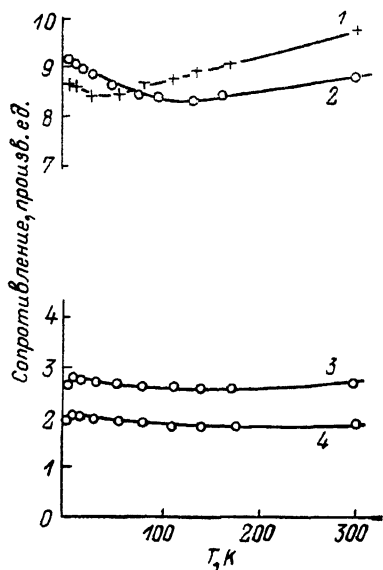


Рис. 2. Изменение электрического сопротивления с температурой в $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$.

1 — 0.50, 2 — 0.48, 3 — 0.45, 4 — 0.43 ат. дол. Si.

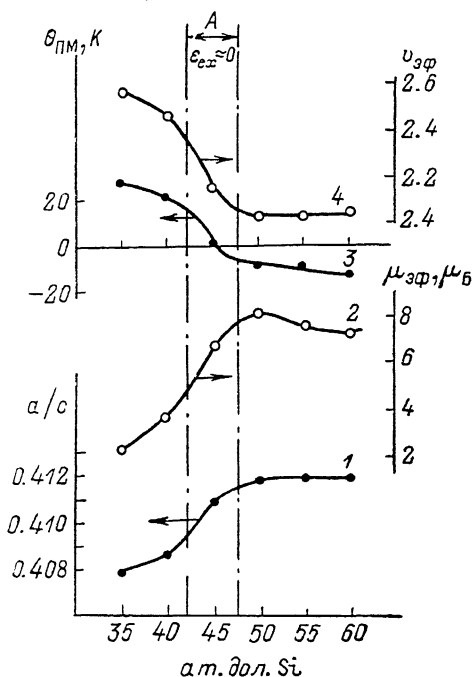


Рис. 3. Зависимости отношения параметров решетки a/c (1), эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эф}}$ (2), парамагнитной температуры Кюри $\theta_{\text{пм}}$ (3) и рассчитанной по величине $\mu_{\text{эф}}$ эффективной валентности европия $v_{\text{эф}}$ (4) в $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$ от состава.

A — область составов, для которых наблюдается пик термоэдс при ≈ 25 К.

кремния происходит в пределах от 3.6 μB (0.35 ат. дол. Si) до 7.6 μB (≥ 0.50 ат. дол. Si), что соответствует изменению эффективной валентности Eu от 2.6 до ≈ 2.0 соответственно (рис. 3). Качественное изменение $v_{\text{эф}}$ для Eu в зависимости от содержания Si в $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$ хорошо согласуется с данными, полученными с помощью рентгеновской L_{III} -абсорбционной спектроскопии [6].

Представляются интересными характер изменения парамагнитной температуры Кюри $\theta_{\text{пм}}$ и инверсия ее знака в области составов, при которых наблюдалось появление низкотемпературного кондовского пика термоэдс (рис. 3). Для составов, содержащих более 0.45 ат. дол. Si константа, $\theta_{\text{пм}}$ отрицательна и указывает на возможное антиферромагнитное взаимодействие в подрешетке Eu, что согласуется с наличием локализованного магнитного момента $\mu_{\text{эф}} \approx 7.9 \mu\text{B}$, характерного по величине для ионов Eu^{2+} (рис. 3). При меньшем (менее 0.45 ат. дол.) содержании кремния происходит инверсия знака и последующий рост $\theta_{\text{пм}}$, что указывает, согласно модели Грюнера—Завадовского, на рост температуры Кондо

и согласуется с известным фактом роста T_K при «химическом» сжатии кристалла [8].

Проведенный в рамках ионной модели [4] расчет энергии возбуждения ϵ_{ex} ($Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$) для $EuCu_2(Si_xGe_{1-x})_2$ показал [5], что $\epsilon_{ex} = 33$ мэВ при $x=0$ ($T=300$ К) и уменьшается до нуля в состоянии типа РКС при $0.5 \leq x \leq 0.8$; такое же изменение ϵ_{ex} происходит и в образцах $EuCu_{2-x}Si_{2+x}$ при увеличении содержания кремния от 0.40 ат. дол. до 0.43—0.50 ат. дол., что следует из уменьшения $v_{3\phi}$ европия от 2.4 до 2.1, по данным рентгеновской L_{III} -абсорбционной спектроскопии [6] и магнитной восприимчивости (рис. 3). Следует отметить, что использование ионной модели межконфигурационных флуктуаций для расчета энергии возбуждения ϵ_{ex} следует считать достаточно обоснованным, что подтверждено экспериментом по исследованию комбинационного рассеяния лазерного излучения с $\lambda=0.5$ мкм внутриионными уровнями европия в EuM_2Si_2 ($M=Cu, Pd$) [9].

Результаты расчета ϵ_{ex} по экспериментальной величине $v_{3\phi}=2.16$ показали, что вырождение конфигураций $4f^7$ и $4f^6$ ($\epsilon_{ex}=0$) происходит в $EuCu_{2-x}Si_{2+x}$ при содержании ~ 0.45 ат. дол. Si. Низкотемпературный пик термоэдс с $T_{\alpha_{max}}=25$ К проявляется в образцах, содержащих 0.42—0.48 ат. дол. Si, т. е. в образцах $EuCu_{2-x}Si_{2+x}$, в которых, как и в $EuCu_2 \cdot (Si_xGe_{1-x})_2$, величина ϵ_{ex} близка к нулю. При этом максимальная амплитуда пика термоэдс в $EuCu_{2-x}Si_{2+x}$ ($\alpha_{max}=26$ мкВ/К) несколько меньше, чем в $EuCu_2(Si_xGe_{1-x})_2$ ($\alpha_{max}=37$ мкВ/К).

Для образцов с $\epsilon_{ex} \approx 0$ в обеих системах следует ожидать высокой чувствительности параметров электронной структуры и других характеристик кристаллов к воздействию внешнего давления. Косвенно данное предположение подтверждается результатами мессбауэровской спектроскопии ядер ^{151}Eu в системе $Eu(Au_xPd_{1-x})_2Si_2$, в которой европий характеризуется критическим значением эффективной валентности $v_{3\phi}=2.1$ при $x=0.3$ [10]. При воздействии давления до 3 ГПа происходит скачкообразное изменение магнитного поля сверхтонкого взаимодействия от 49 до 6 Тл [10].

Параметры решетки твердых растворов $EuCu_2(Si_xGe_{1-x})_2$ и $EuCu_{2-x}Si_{2+x}$ при возникновении вследствие «химического сжатия» решетки состояний концентрированной кондо-системы (ККС) и промежуточной валентности (ПВ)

Состав	Параметры исходных соединений			Начало проявления состояния ККС		
	a, нм	c, нм	v, нм ³	a, нм	c, нм	v, нм ³
$EuCuGe_2$	0.421	1.012	1.793			
$EuCu_2Si_2$	0.404	0.992	1.619			
$EuCuSi_3^*$	0.414	0.997	1.687			
$EuCu_2(Si_xGe_{1-x})_2$				0.415	1.003	1.727
$EuCu_{2-x}Si_{2+x}$				0.410	0.996	1.685

Т а б л и ц а (продолжение)

Состав	Максимальное проявление состояния ККС			Переход в состояние ПВ		
	a, нм	c, нм	v, нм ³	a, нм	c, нм	v, нм ³
$EuCuGe_2$						
$EuCu_2Si_2$						
$EuCuSi_3^*$						
$EuCu_2(Si_xGe_{1-x})_2$	0.412	0.997	1.696	0.410	0.995	1.672
$EuCu_{2-x}Si_{2+x}$	0.407	0.994	1.685	0.407	0.993	1.655

* Образцы данного состава содержат примесь посторонней фазы.

Сравнение параметров решетки образцов $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$ и $\text{EuCu}_2 \cdot (\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$, в которых при «химическом сжатии» решетки последовательно проявляются состояния типа ККС и ПВ, показало, что оба параметра (a и c тетрагональной структуры типа BaAl_4) существенно отличаются между собой (см. таблицу). Это обстоятельство указывает на то, что помимо решеточного сжатия в процессе формирования валентного состояния европия участвуют и другие механизмы. Общим для обеих систем является характер изменения отношения $\Delta a/c$: переход Eu в режим ПВ при изменении состава кристаллов сопровождается началом резкого падения величины Δ и в системе $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ [5], и в $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$ (рис. 3), т. е. в режиме ПВ происходит анизотропное изменение параметров решетки.

Таким образом, при «химическом» сжатии решетки кристалла, содержащего Eu, в состоянии ПВ происходит не только уменьшение параметров решетки, но и ее относительное удлинение. На основании полученных данных и результатов работ [5, 10] можно полагать, что переход европия из состояния Eu^{2+} в режим межконфигурационных флуктуаций через состояние типа кондо-системы может быть инициирован путем замещения различных атомов сложного соединения на атомы меньшего размера.

Л и т е р а т у р а

- [1] Novik J. // *Hiperfine Intractions*. 1983. V. 13. N 1—3. P. 89—119.
- [2] Lustfeld H. // *Physika*. 1981. V. 106B. N 2. P. 213—220.
- [3] Левин Е. М. // *Письма в ЖЭТФ*. 1985. Т. 42. № 6. С. 241—243.
- [4] Bauminger E. R., Froindlich D., Novik I. // *Phys. Rev. Lett.* 1973. V. 30. N 21. P. 1053—1056.
- [5] Левин Е. М., Мороховский Б. С., Бодак О. И., Стець И. Н. // *ФТТ*. 1986. Т. 28. № 10. С. 3085—3090.
- [6] Левин Е. М., Стець И. Н., Бодак О. И., Онисковец Б. Д. // *ФТТ*. 1984. Т. 26. № 8. С. 2347—2350.
- [7] Bittins B., Keulers K., Scherzberg A. // *Z. Phys. B*. 1985. V. 62. N 1. P. 21—29.
- [8] Мощалков В. В., Брандт Н. Б. // *УФН*. 1986. Т. 149. № 4. С. 585—634.
- [9] Zirngibl E., Blumenröder S., Gunterodt G., Sampathkumaran F. V. // *J. Magn. and Magn. Mater.* 1986. V. 54—57. Pt 1. P. 343—344.
- [10] Stöber D., Ch. Sauer, Zinn W., Abd-Elmeguid M. M. // *J. Magn. and Magn. Mater.* 1987. V. 69. N 2. P. 144—148.

Львовский государственный университет им. И. Франко
Львов

Поступило в Редакцию
7 июля 1988 г.