

ВОЗНИКНОВЕНИЕ КОНДО-РЕШЕТКИ ЕВРОПИЯ В $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$

Е.М.Левин

Впервые наблюдалось проявление европием свойств кондо-системы при иницировании в кристаллах $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ перехода европия из состояния Eu^{2+} ($x = 0$) в режим межконфигурационных флуктуаций ($x = 1$). Амплитуда резонансного рассеяния зонных электронов максимальна вблизи предполагаемой инверсии основного состояния европия с магнитного Eu^{2+} на немагнитное Eu^{3+} .

К настоящему времени обнаружен ряд металлических кристаллов, в которых в зависимости от состава ионы европия могут находиться в стабильных состояниях Eu^{2+} (основное состояние ${}^8S_{7/2}$), Eu^{3+} (7F_0) или в режиме межконфигурационных флуктуаций (МКФ) с $\tau_{\text{фл}} \approx 10^{-12} \text{ с}^{-1}$. В то же время для европия еще не обнаружен эффект Кондо, неоднократно наблюдавшийся в металлах с примесью церия или в случае его регулярного расположения в решетке (так называемая кондо-решетка реализуется в интерметаллических соединениях CeAl_3 , CeCu_2Si_2 и др.)².

Люстфельдом показана³ возможность проявления эффекта Кондо с $T_K = 1 \text{ К}$ в металлической матрице с европием при достижении величины энергии возбуждения $\epsilon_{ex}(\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}) \approx 86 \text{ мэВ}$. В стабильном двухвалентном европии $\epsilon_{ex} \approx 2 \text{ эВ}$ ³, в состоянии МКФ, например, в интерметаллическом соединении EuCu_2Si_2 $\epsilon_{ex} \approx 70 \text{ мэВ}$ ⁴. Наличие в кристаллах EuCu_2Ge_2 двухвалентного европия⁵ позволяет исследование возможности проявления эффекта Кондо в системе $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$, в которой "химическим" сжатием при замещении $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ должны иницироваться уменьшение энергии ϵ_{ex} и переход ионов европия в режим МКФ.

Анализ дифрактограмм сплавов $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$, синтезированных с $x = 0; 0,1; 0,2; \dots, 1,0$ по методике, аналогичной⁶, показал, что в данной системе в области всех значений x образуется твердый раствор замещения. При увеличении содержания Si происходит уменьшение параметров решетки a и c (рассчитаны на ЭВМ с точностью $\pm 10^{-4} \text{ нм}$) тетрагональной структуры кристаллов, обусловленное отличием атомных радиусов Si ($r_a = 0,1319 \text{ нм}$) и Ge ($r_a = 0,1369 \text{ нм}$). Для концентрационной зависимости $a^2c \sim f(x)$ обнаружены два линейных участка: при $x > 0,7$ изменение a^2c более резкое.

Температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ для соединения EuCu_2Ge_2 ($x = 0$) в интервале температур $4,2 - 350 \text{ К}$ показывает (рис. 1) обычный "металлический" характер с $\rho_{300 \text{ К}} = 20 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$. Замещение $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ до $x = 0,6$ приводит к появлению на зависимости $\rho(T)$ максимума ρ'_{max} при $T'_{\rho_{max}} = 15 \text{ К}$. В образце с $x = 0,7$ амплитуда максимума достигает значения $1,26\rho_{300 \text{ К}}$ при постоянном значении $T'_{\rho_{max}}$. При $0,8 \leq x < 1,0$ зависимость $\rho(T)$ трансформируется в кривую с высокотемпературным максимумом ρ''_{max} , температура которого $T''_{\rho_{max}}$ увеличивается со скоростью $15 \text{ К/ат.}\% \text{ Si}$, а амплитуда уменьшается с увеличением x . Удельное сопротивление образцов данной группы составляет $\rho_{300 \text{ К}} \approx 250 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$. В EuCu_2Si_2 ($x = 1$) максимум ρ''_{max} отсутствует, а величина $\rho_{300 \text{ К}} = 80 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$.

Дифференциальная термоэдс EuCu_2Ge_2 отрицательна и слабо зависит от температуры (рис. 2). При замещении $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ на зависимости $\alpha(T)$ появляется положительный максимум α'_{max} ($x = 0,5$), амплитуда которого увеличивается с ростом x . Температура максимума $T_{\alpha'_{max}} = 15 \text{ K}$ и в интервале составов $0,5 \leq x \leq 0,7$ не изменяется. Максимальное значение $\alpha'_{max} = 38 \text{ мкВ/К}$ обнаружено при $x = 0,7$, причем пик термоэдс характеризуется очень малой по отношению к металлам с МКФ европия шириной: $\cong 30 \text{ K}$ на высоте $0,5\alpha'_{max}$, сравнимой с шириной $\cong 40 \text{ K}$ при амплитуде $\alpha_{min} = -32 \text{ мкВ/К}$ и температуре $T_{\alpha_{min}} = 20 \text{ K}$ в соединении CeCu_2Si_2 с кондо-

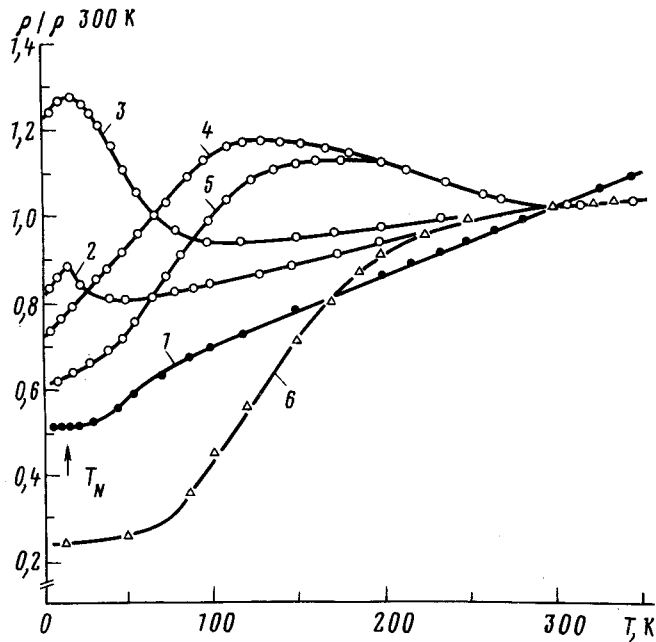


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления $\rho(T)$ (нормированного к $\rho_{300 \text{ K}}$) для системы $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ с $x = 0$ (1); 0,6 (2); 0,7 (3); 0,8 (4); 0,9 (5); 1,0 (6)

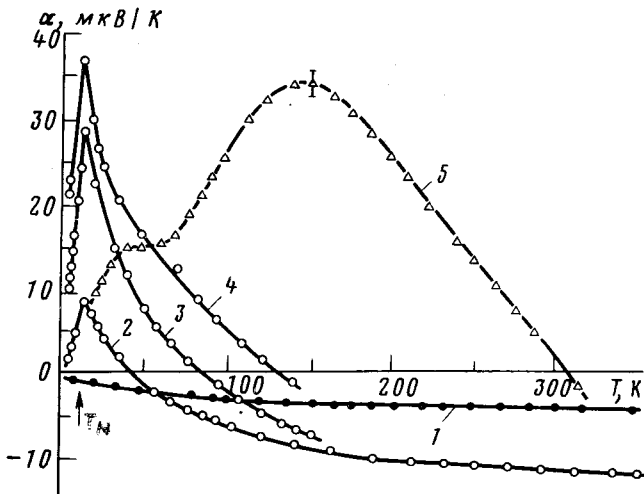


Рис. 2. Температурные зависимости дифференциальной термоэдс $\alpha(T)$ для системы $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ с $x = 0$ (1); 0,5 (2); 0,6 (3); 0,7 (4); 1,0 (5)

шеткой церия^{2,7}. При дальнейшем увеличении x зависимость $\alpha(T)$ трансформируется в зависимость с широким ($\cong 160 \text{ K}$) высокотемпературным пиком α''_{max} . В EuCu_2Si_2 величина $T_{\alpha''_{max}} = 150 \text{ K}$; низкотемпературный наплыв на кривой $\alpha(T)$ может быть обусловлен проявлением максимума α'_{max} .

Оценка эффективной валентности европия $v_{эфф}$ в образцах с $0,5 \leq x \leq 0,8$, проведенная с помощью рентгеновской L_{III} — абсорбционной спектроскопии при $T = 300$ К, дает с точностью $\pm 0,03$ одинаковое значение $v_{эфф} = 2,16$; для EuCu_2Si_2 ($x = 1$) $v_{эфф} = 2,41 \pm 0,03$. При $T \rightarrow 0$ по данным мессбауэровской спектроскопии эффективная валентность европия в EuCu_2Si_2 ⁴ увеличивается до $\cong 2,8$, т.е. основным состоянием европия является Eu^{3+} .

В рамках ионной модели МКФ величина $v_{эфф}$ определяется вероятностью $p_{3+} = 1 - p_{2+}$ нахождения ионов европия в состоянии Eu^{3+} , зависимость которой от температуры и энергии возбуждения $\epsilon_{ex}(\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+})$ из зоны проводимости на $4f$ -уровень ¹ может быть описана с помощью выражения ^{1,4}

$$\frac{1 - p_{3+}}{p_{3+}} = [8 \exp(-\epsilon_{ex}/kT)] / [1 + 3 \exp(-\epsilon_1/kT) + 5 \exp(-\epsilon_2/kT)],$$

где 8 — кратность основного состояния Eu^{2+} , 3 и 5 — кратности первого и второго возбужденных состояний Eu^{3+} , $\epsilon_1 = 0,041$, $\epsilon_2 = 0,114$ эВ — энергетические зазоры между основным и возбужденными состояниями. Рассчитанная с помощью данного выражения величина ϵ_{ex} для EuCu_2Si_2 составляет 33 мэВ ($v_{эфф} = 2,43$) или 50 мэВ ($v_{эфф} = 2,60$ ⁴). Для эффективной валентности европия $v_{эфф} = 2,16 \pm 0,03$ (образцы с $0,5 \leq x \leq 0,8$) величина энергии возбуждения ϵ_{ex} близка к нулю. Изменение ее величины в интервале $-1,3 \leq \epsilon_{ex} \leq 1,3$ мэВ соответствует изменению эффективной валентности европия в интервале $2,16 \leq v_{эфф} \leq 2,18$ при $T = 300$ К и $2,04 \leq v_{эфф} \leq 2,25$ при гелиевых температурах, т.е. в образцах с $x < 0,5$ основным состоянием европия является Eu^{2+} .

Резонансный характер зависимостей $\rho(T)$ и $\alpha(T)$ для образцов системы $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ с $0,5 \leq x \leq 0,8$ при $T = 15$ К (при температуре, близкой к температуре $T_N = 13$ К антиферромагнитного упорядочения подрешетки европия в EuCu_2Ge_2 ⁷) дает основание полагать, что в данном случае для европия впервые наблюдалось состояние типа кондо-решетки ². В отличие от результатов теоретических расчетов ³ температура Кондо $T_K^{\text{эксп}}$ на порядок больше $T_K^{\text{теор}}$, экспериментальное значение термоэдс ($\alpha_{\text{max}}^{\text{эксп}} = 38$ мкВ/К) существенно меньше теоретического ($\alpha_{\text{max}}^{\text{теор}} = -100$ мкВ/К) и противоположно по знаку.

Таким образом, переход европия из состояния Eu^{2+} в режим МКФ при "химическом" сжатии кристалла может происходить, как и для церия, через состояние типа кондо-решетки и, по-видимому, в системе $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ реализуется вблизи инверсии основного состояния европия с магнитного Eu^{2+} на немагнитное Eu^{3+} .

Автор выражает признательность Б.С.Морохивскому и И.Н.Стець за помощь в работе.

Литература

1. Nowik I. *Hiperfine Interactions*, 1983, 13, 89.
2. Алиев Ф.Г., Брандт Н.Б., Мошталков В.В., Петренко О.В., Чудинов С.М., Ясницкий Р.И. *ЖЭТФ*, 1984, 86, 255.
3. Lustfeld H. *Physika*, 1981, 106 В, 213.
4. Bauminger E.R., Froidlich D., Nowik I., Ofer S., Felner I., Mayer I. *Phys. Rev. Lett.*, 1973, 30, 1053.
5. Felner I., Nowik I. *J. Phys. Chem. Sol.*, 1978, 39, 763.
6. Левин Е.М., Стець И.Н., Бодак О.И., Онисковец Б.Д. *ФТТ*, 1984, 26, 2347.
7. Franz W., Grißell A., Steglich F., Wohllaben D. *Z. Phys. B*, 1978, № 1, 7.