

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕХОДА В СОСТОЯНИЕ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$

П.А.Алексеев, В.Н.Лазуков, И.П.Садиков,
И.А.Сергеева, М.Н.Хлопкин, О.Д.Чистяков

В низкотемпературной теплоемкости интерметаллидов $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ ($0 < x < 0,8$), измеренной в магнитных полях $B = 0 \div 8 \text{ Т}$, обнаружен пик от локализованных f -электронов ионов Се, положение которого зависит от x и B . При $x > 0,6$ пик не наблюдается, что интерпретируется как проявление перехода ионов Се в состояние с промежуточной валентностью.

Переход в состояние с промежуточной валентностью (СПВ) принято связывать с делокализацией f -электрона. Целью данной работы было изучение характера трансформации "магнитного" вклада в теплоемкость от $4f$ -электронных локализованных состояний ионов Ce^{3+} при таком переходе на примере $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$. Это соединение, как показано в ^{1,2}, претерпевает вблизи $x \approx 0,5$ электронный фазовый переход из состояния с целочисленной валентностью церия $+3$ ($x < 0,5$) в СПВ ($x > 0,5$).

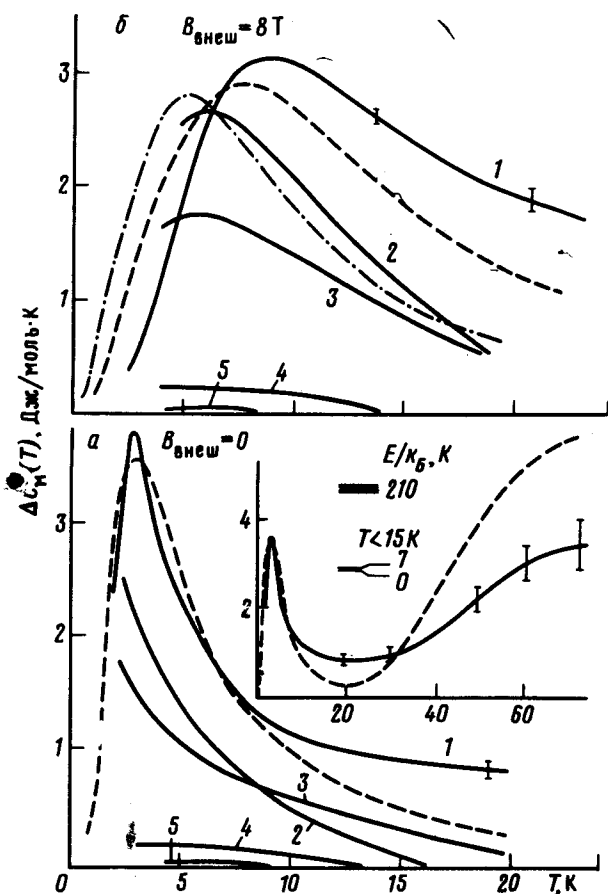
Измерения теплоемкости поликристаллических образцов LaCu_5 , LaNi_5 , $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ ($x = 0$; $x = 0,2$; $x = 0,4$; $x = 0,6$; $x = 0,8$) проводились в адиабатическом калориметре ³ ($T = 2 \div 70 \text{ К}$) во внешнем магнитном поле $B = 0 \div 8 \text{ Т}$. Образцы получались методом дуговой плавки ⁴. "Магнитный" вклад определялся как разность между удельными теплоемкостями образцов $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ и $\text{La}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$. Последняя определялась линейной интерполяцией значений, измеренных для LaCu_5 и LaNi_5 . Температурные зависимости "магнитных" вкладов в теплоемкость исследованных образцов в полях $B = 0$ и 8 Т приведены на рисунке.

Можно выделить следующие основные особенности полученных результатов для $T < 20 \text{ К}$:

- 1) "Магнитный" вклад в теплоемкость $\Delta C_M(T)$ наблюдается только для образцов с $x \leq 0,4$. Для CeCu_5 форма пика близка к аномалии типа Шоттли с температурой максимума $T_M \approx \approx 3 \text{ К}$ (рис. а). Для образцов с $x = 0,2$ и $x = 0,4$ в исследованном интервале температур наблюдается только "высокотемпературный хвост" аномалии, что указывает на понижение T_M с ростом x . Увеличение внешнего поля B приводит к возрастанию T_M .
- 2) Для одних и тех же полей значения T_M образца CeCu_5 превышают значения T_M для образцов с никелем. В образцах с $x = 0,2$ и $x = 0,4$ значения T_M в магнитном поле с $B = 8 \text{ Т}$ близки и кривые $\Delta C_M(T)$ отличаются лишь амплитудой (рис. б).³
- 3) Теплоемкости образцов с $x \geq \geq 0,6$ не содержат "магнитного" вклада и не зависят от внешнего поля. Качественное объяснение этих особенностей может быть дано на основе представлений, предложенных в ⁴. Предполагается, что для CeCu_5 выполняется неравенство: $E_{CF} \geq E_{ff} > E_{sf}$ где E_{CF} — энергия взаимодействия иона Ce^{3+} с кристаллическим электрическим полем (КЭП), E_{ff} — энергия межионного обменного взаимодействия типа РККИ, E_{sf} — энергия взаимодействия f -электрона иона Се с электронами проводимости. В этом случае основное состояние иона Ce^{3+} в КЭП CeCu_5 Γ_7 — дублет $|\pm 1/2\rangle$ расщепляется при низких температурах ($T \lesssim \lesssim 10 \div 20 \text{ К}$) (см. вставку на рисунке) под действием эффективного внутреннего поля $B_{\text{эфф}}$, связанного, по-видимому, с возникновением ближних корреляций магнитных моментов, обусловленных межионным обменным взаимодействием, что проявляется в теплоемкости в виде аномалии с $T_M \approx \approx 3 \text{ К}$ и с энтропией, равной $\approx R \ln 2$ ($T \lesssim \lesssim 20 \text{ К}$) при $B = 0$. Остальные уровни иона Ce^{3+} в КЭП (Γ_8, Γ_9), как следует из нейтронных данных¹⁾, нахо-

1) Параметры КЭП иона Ce^{3+} в CeCu_5 составляют: $B_2^0 = 10,3 \text{ К}$, $B_4^0 = -0,49 \text{ К}$.

дятся приблизительно на 200 К выше основного Γ_7 , и они начинают сказываться на теплоемкости лишь при $T > 25$ К (см. вставку на рисунке). Воздействие внешнего магнитного поля B увеличивает расщепление дублета Γ_7 , что приводит к росту T_M и изменению амплитуды аномалии. (Следует отметить, что аномалии кондовского типа имеют существенно большую ширину, чем аномалии типа Шоттки с той же T_M и подавляются внешним магнитным полем).



Магнитный вклад в теплоемкость $\Delta C_M(T)$ для образцов $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ в различных магнитных полях: 1 - $x = 0$; 2 - $x = 0,2$; 3 - $x = 0,4$; 4 - $x = 0,6$; 5 - $x = 0,8$. Пунктир - расчетная аномалия типа Шоттки, соответствующая расщеплению дублета $|\pm 1/2\rangle \Delta E = 7$ К в CeCu_5 с $B_{\text{эфф}} = 4$ Т, перпендикулярным кристаллографической оси z . Штрих-пунктир соответствует $\Delta C_M(T)$ от зеемановского расщепления дублета $|\pm 1/2\rangle$ ($B_{\text{эфф}} = 0$). На вставке показаны экспериментальная и расчетная (по схеме уровней⁴) кривые $\Delta C_M(T)$ для CeCu_5

Как известно,⁵ повышение концентрации Ni в $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ способствует возрастанию E_{sf} и переходу (при $x > 0,5$) в СПВ, т. е. $E_{sf} > E_{ff}$ при $0,5 < x < 1$. Это означает, что по мере роста x от 0 до 0,5 происходит ослабление эффективности обменного взаимодействия соседних ионов, т. е. уменьшение $B_{\text{эфф}}$ и соответствующее смещение T_M в сторону более низких температур (рис. а). Для образцов с $x = 0,2$; $x = 0,4$ поле $B = 8$ Т, по-видимому, достаточно для полного подавления межионного взаимодействия: значение T_M в этом случае в основном определяется зеемановским расщеплением дублета $|\pm 1/2\rangle$ во внешнем магнитном поле (см. рис. б). Это согласуется с предположением об антиферромагнитном характере межионного взаимодействия. Отсутствие вклада f -электронов в теплоемкость при $x \geq 0,6$ согласуется с представлением о переходе ионов Ce (при $0,4 < x < 0,6$) из состояния с достаточно хорошо локализованным f -электроном и целочисленной валентностью в состояние с частичной делокализацией, или СПВ. При этом подавляются степени свободы f -электрона, которые способны поглотить энергию $\sim k_B T$ в изучаемом диапазоне температур, и, соответственно, исчезает "магнитный" вклад в теплоемкость (энергия межконфигурационных флуктуаций в СПВ, как правило, ≥ 100 К⁶). Уменьшение амплитуды магнитного вклада в теплоемкость, а также некоторое размытие аномалии по мере приближения x к 0,5 можно связать с постепенным уменьшением времени жизни f -электро-

на в локализованном состоянии вследствие роста E_{sf} и локальными концентрационными флуктуациями в образце.

Проведенный качественный анализ экспериментальных данных не объясняет некоторые детали, например: кривая $\Delta C_M(T)$ в CeCu_5 несколько уже, чем соответствующая кривая типа аномалии Шоттки, имеются различия в расчетной и экспериментальной зависимостях T_M от B . Для выяснения природы этих особенностей требуются дополнительные исследования sf и ff взаимодействий, в частности, изучение вопроса о существовании магнитного упорядочения в отсутствие внешнего магнитного поля.

Авторы благодарны Г.В.Ласковой за помощь при рентгеноструктурном анализе образцов.

Литература

1. *Gignoux D., Givord F., et al.* J. Physique 1982, **43**, 173.
2. *Шабуров В.А., Совестьяков А.Е. и др.* ФТТ, 1981, **23**, 8, 2455.
3. *Хлопкин М.Н., Черноплеков Н.А., Черемных П.А.* ИАЭ 3549/10, 1982.
4. *Алексеев П.А., Лазуков В.Н., Садиков И.П., Сырых Г.Ф., Хлопкин М.Н.* 23-е Всесоюзное совещание по физике низких температур, Таллин, 23–25 октября 1984, ч. 3, 48.
5. *Брандт Н.Б., Мощалков В.В. и др.* ФТТ, 1984, **26**, 7, 2110.
6. *Хомский Д.И.* УФН, 1979, **129**, 3, 443.
7. *Culbert H. V., Edelstein A.S.* Solid State Comm., 1974, **15**, 1633.

Институт атомной энергии
им. И.В.Курчатова

Поступила в редакцию

18 марта 1985г.