ГІСТЕРЕЗИС ТЕМПЕРАТУРНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ТЕРМО-Е.Р.С. ТА ЕЛЕКТРООПОРУ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ НА ОСНОВІ ТЕРНАРНИХ СПОЛУК Eu

Б. С. Кужель
Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет
вул. Ген. Чупринки, 49, Львів, 79044, Україна

(Отримано 30 червня 1999 р.; в остаточному вигляді — 6 березня 2001 р.)

У твердих розчинах на основі тернарних сполук европію на температурних залежностях диференціяльної термо-е.р.с. та електроопору спостерігаємо гістерезис, який пояснено різним станом міжконфіґураційних флюктуацій йонів европію в локальних ділянках об'єму кристала.

Ключові слова: сильнокорельовані електронні системи, електронний транспорт, европій.

PACS number(s): 71.20.Lp, 71.27.+a, 75.20.H

I. ВСТУП (ЗАУВАЖЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ХАРАКТЕРУ)

Серед рідкісноземельних аномальних систем інтерметалічні сполуки европію особливі відмінністю зайнятості $4f$-оболонки европію від цілого числа. Експерименти показують, що тоді як у церії чи ітербії вона мало відрізняється від цілочисельної, в европію часто можна спостерігати будь-які проміжні значення зарядового стану (проміжної валентності) між 3^+ і 2^+. На початку сімдесятих явище температурно залежної проміжної валентности було переконливо показане в $EuCu_2Si_2$ і $EuPd_2Si_2$ за допомогою спектроскопії ^{151}Eu Месбауера [1–4].

Відомо також, що заміщення атомів компонентів у сполуках з йонами рідкісноземельного елемента в стані з проміжною валентністю може мати великий вплив на властивості цих сполук. Феноменологічно це пояснюють двома чинниками. По-перше, зміна найближчого оточення йона рідкісноземельного елемента (РЗЕ) впливає на його зарядовий стан. Подруге, зміна параметрів кристалічної ґратки (геометричний фактор), яка викликана заміною атомів з більшим йонним радіусом на атоми з меншим йонним радіусом, може мати такий самий ефект, як і термічний стиск (розширення) або прикладення гідростатичного стиску.

Ми досліджували електронно-транспортні властивості псевдотернарних сполук европію і твердих розчинів на їх основі — $EuCu_xSi_yGe_z$, $Eu(Pd_{1-x}Ag_x)_2Si_2$, $Eu(Cu_{1-x}Ag_x)_2Si_2$, $EuPd_{2-x}Si_{2+x}$ і інших — з кристалічною структурою $CeGa_2Al_2$. Результати досліджень уже частково опубліковано раніше [5]. У цій праці проаналізовано механізм виникнення гістерезису на температурних залежностях термо-е.р.с. та електричного опору вказаних сполук.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки для досліджень готували методом електродугового плавлення (синтез на мідному водоохолоджуваному поді, в середовищі очищеного арґону під тиском $1.5 \cdot 10^5$ Па, як гетер використано титан).

Вихідні компоненти шихти були такої чистоти: европій — 0.9981 мас. долі Eu; мідь, срібло, паладій, кремній, ґерманій — 0.9999 мас. долі основного компонента.

Усі отримані в результаті синтезу полікристалічні зливки проходили етап гомогенізуючого відпалу в евакуйованих кварцевих ампулах протягом 500 годин при температурі 670 K.

Рентґенівські фазовий і структурний аналізи дозволили використовувати для подальших досліджень лише атестовані з великою мірою достовірности зразки. Якісний склад зразків безпосередньо контролювали за допомогою рентґенівського мікроаналізатора (EDAX, SEM 515 Philips).

Вимірювання термо-е.р.с. і приведеного електроопору проводили за допомогою вимірювальнообчислювального комплексу як у режимі стабілізації за температурою, так і в динамічному режимі. При цьому в останньому випадку зміна температури за час вимірювання окремої точки не перевищувала 0.002 K. При вказаній швидкості вимірювань результати в обох випадках ідентичні.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ І ДИСКУСІЯ

Характерною ознакою сполук, у яких рідкісноземельний йон перебуває в стані міжконфіґураційних флюктуацій, є наявність на температурних залежностях термо-е.р.с. та електроопору характерних екстремумів при відповідних температурах. Уважається, що високотемпературний (120–300 K) максимум відповідає перебуванню йона рідкісноземельного елемента в стані проміжної валентности (не вступаємо в дискусію про трактування його як кондо-стан з високою температурою Кондо), тоді як низькотемпературний — це наслідок його перебування в стані типу Кондо. В усіх указаних матеріялах зміною складу зразка можна ініціювати перехід йона европію від стану проміжної валентности через стан типу Кондо в стабільний магнетний стан. Зауважимо, що тут ми проходимо валентний стан $v_{\rm eff} = 2.16 \pm 0.02$ [5], при якому енерґія збудження $\varepsilon_{\rm exc}$ між локалізованими станами Eu^{3+} і Eu^{2+} є дуже малою.

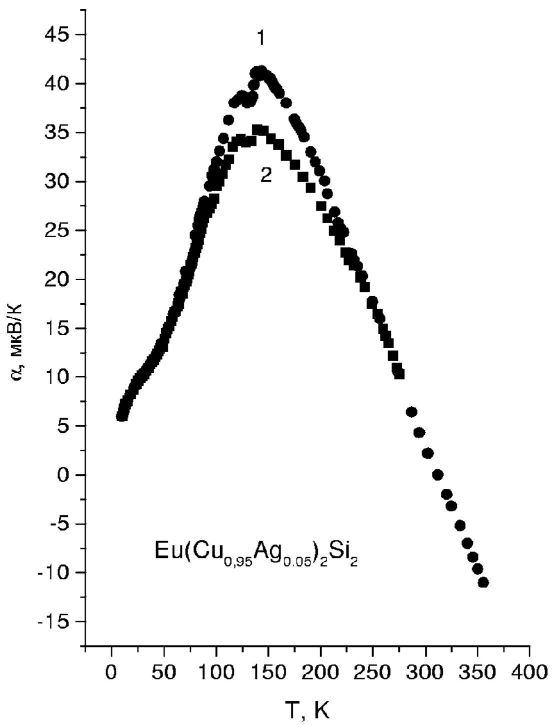

Рис. 1. Температурна залежність диференціяльної термо-е.р.с. $Eu(Cu_{0.95}Ag_{0.05})_2Si_2$; 1 — крива охолодження, 2 — крива нагрівання.

На рис. 1 показана термпературна залежність диференціяльної термо-е.р.с. $Eu(Cu_{0.95}Ag_{0.05})_2Si_2$, що отримана при охолодженні зразка і при його нагріванні. У ділянці високотемпературного максимуму чітко спостерігаємо температурний гістерезис. Ефективна валентність европію цього складу зразка становить, за даними рентґенівської L_{III}-абсорбційної спектроскопії, 2.4 (300 K). При заміщенні в системі міді на срібло, внаслідок розчинення атомів срібла в підґратці міді, відбувається зсування значення проміжної валентности европію в цих фазах у бік двовалентної конфіґурації і зменшення енергії збудження — $\varepsilon_{\rm exc}$. Згідно з Люстфельдом [6], це створює сприятливі умови для спостереження за кондоподібною взаємодією систем з Eu.

На рис. 2 подана температурна залежність диференціяльної термо-е.р.с. $Eu(Cu_{0.875}Ag_{0.125})_2Si_2$, (валентний стан европію $v_{\rm eff} = 2.32 \pm 0.1$ [5]). Спостерігаємо дещо несподівано велике стосовно до значення ефективної валентности зменшення амплітуди високотемпературного максимуму і виникнення низькотемпературного (кондівського). Відповідно й амплітуда гістерезису в ділянці високотемпературного максимуму значно менша. З цього можна припускати, що гістерезис температурних залежностей термо-е.р.с. пов'язаний власне з високотемпературним максимумом, а відтак — з тими параметрами зразка, які відповідальні за його виникнення. Зменшення термо-е.р.с. і збільшення опору при нагріванні зразка порівняно з кривою охолодження вказує на наявність додаткового механізму розсіювання носіїв заряду.

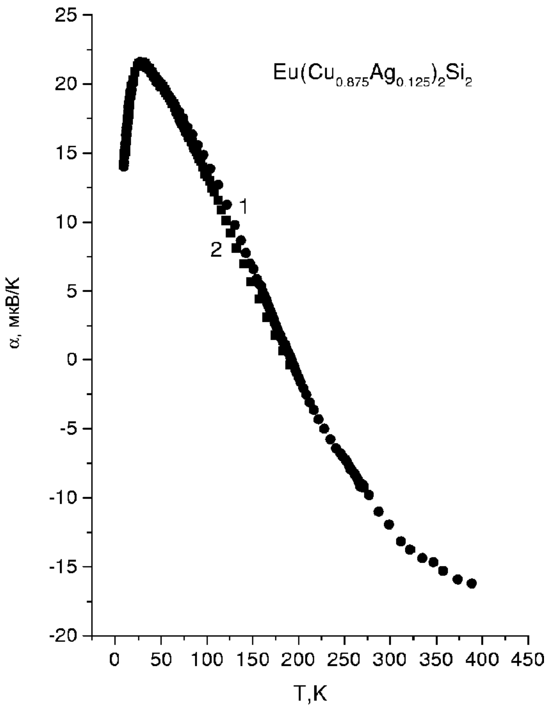

Рис. 2. Температурна залежність диференціяльної термо-е.р.с. $Eu(Cu_{0.875}Ag_{0.125})_2Si_2$; 1 — крива охолодження, 2 — крива нагрівання.

Описана властивість не є притаманною лише системі $Eu(Cu_{1-x}Ag_x)_2Si_2$, а спостерігається і в $Eu(Pd_{1-x}Ag_x)_2Si_2$, $EuPd_{2-x}Si_{2+x}$, $EuCu_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$ (рис. 3–5). Розглядаючи як приклад більшою мірою систему $Eu(Cu_{1-x}Ag_x)_2Si_2$, матимемо на увазі й інші системи, якщо не буде окремих зауважень.

Зі зростанням концентрації срібла усереднена в часі $4f$-електронна конфіґурація европію стає ближчою до двовалентного стану. Ураховуючи вплив прикладеного тиску [7], можна очікувати таку ж тенденцію, оскільки заміщення міді більшими йонами срібла еквівалентне прикладанню негативного тиску. Ґратка, що розширюється, дає більше місця для масивних двовалентних йонів европію.

Так само в $EuPd_2Si_2$ заміщення паладію сріблом (чи золотом) приводить, урешті-решт, до стабілізації двовалентного стану европію.

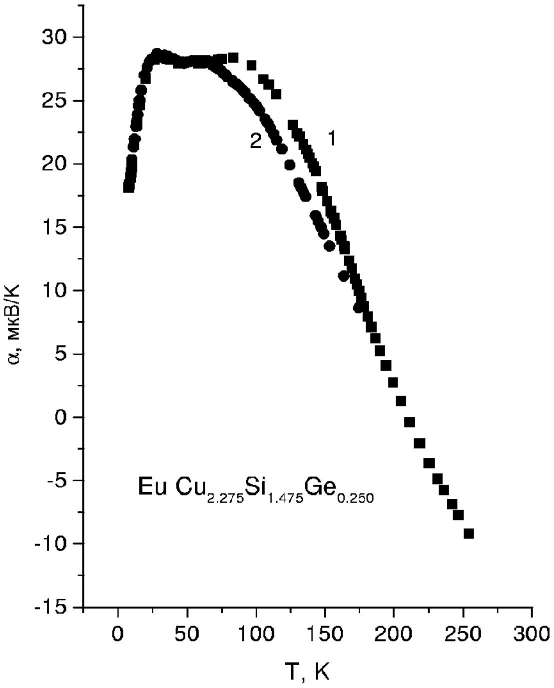

Рис. 3. Температурна залежність диференціальної термо-е.р.с. $Eu_{1.0}Cu_{2.275}Si_{1.475}Ge_{0.25}$; 1 — крива охолодження, 2 — крива нагрівання.

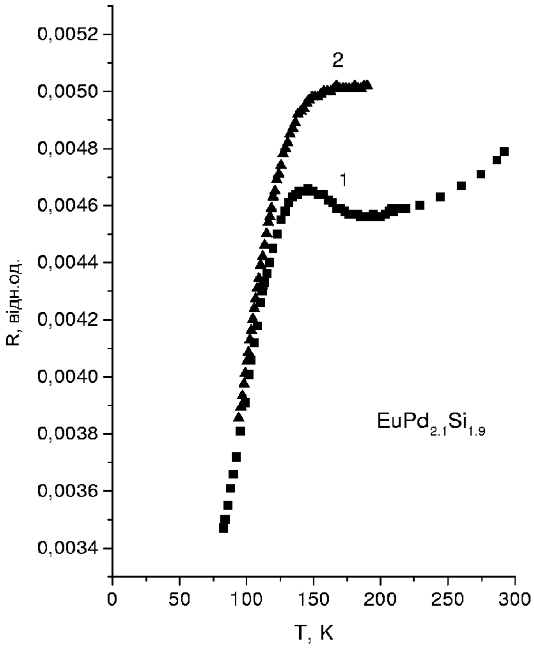

Рис. 5. Температурна залежність відносного електроопору $\rho/\rho_{300\ \mathrm{K}}$ $EuPd_{2.1}Si_{1.9}$; (фрагмент) 1 — крива охолодження, 2 — крива нагрівання.

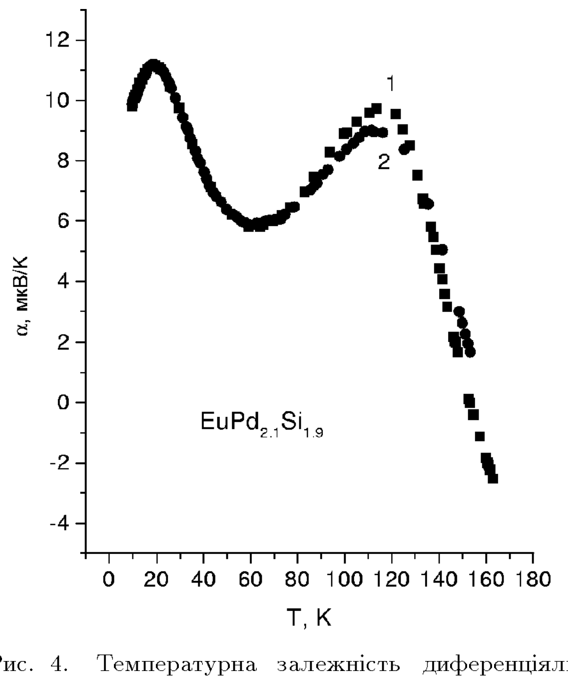

Рис. 4. Температурна залежність диференціальної термо-е.р.с. $EuPd_{2.1}Si_{1.9}$; 1 — крива охолодження, 2 — крива нагрівання.

Для можливого пояснення спостережуваних температурних залежностей термо-е.р.с. й опору згадаємо висновки дослідження системи $Eu(Cu_{1-x}Ag_x)_2Si_2$ в праці [8], у якій використано можливості методики Мессбауера проводити експерименти на мікролокальному рівні (зразки у вказаній праці і в нашій — одного складу).

Неоднорідності в мікроскопічному масштабі, що властиві псевдотернарним твердим розчинам, мають явно переважаючий вплив на поведінку цих систем. Саме кількість йонів срібла, що заміщають мідь, у близькому сусідстві з європієм визначає, чи цей вузол Eu має проміжну валентність, чи є (майже) двовалентним. В останньому випадку йони можуть брати участь у магнетному впорядкуванні. У процесі того, як зі зростанням вмісту срібла система прямує до усередненого в часі двовалентного стану, при низьких температурах з'являються магнетновпорядковані домени [8]. Зі зростанням вмісту срібла ця компонента стає домінуючою. Показано, що зразки з низьким умістом срібла (наприклад $Eu(Cu_{0.95}Ag_{0.05})_2Si_2$, $x = 0.05$) не мають магнетновпорядкованої фракції аж до 1.8 К. У багатших на срібло фазах (наприклад при $x = 0.75$), де вона наявна, погашення магнетної фази завершується до того, як надтонке поле B_{hf} ($T = 0$) стає рівним нулеві. Ця поведінка відрізняється від тої, що спостерігалася при заміщенні золотом у фазах $Eu(Pd_{1-x}Au_x)_2Si_2$ [9]. Імовірно, що в цій системі магнетне впорядкування одночасно поширюється на цілий об'єм зразка (за винятком, можливо, перехідної концентрації $x = 0.18$ між магнетним і з проміжною валентністю станами). Зроблено висновок, що магнетні процеси у фазах $Eu(Cu_{1-x}Ag_x)_2Si_2$ розвиваються через зростання й перколяцію між магнетновпорядкованими об'ємами. Тобто з мікроскопічного погляду, процес втрати магнетного порядку зі зростанням температури відбувається скоріше через поступове скорочення магнетних ділянок, ніж тільки шляхом руйнування просторових кореляцій моментів завдяки термічному збудженню.

На наш погляд, власне вказаний, "кластерний", механізм формування властивостей зразка відповідальний за спостережувані відмінності в температурних залежностях термо-е.р.с. й опору при охолодженні й нагріванні зразка. Можна припускати, що "заморожені" при низьких температурах стани в окремих "кластерах" "запізнюються" релаксувати відповідно до зміни температури, а час релаксації достатньо великий, що дозволяє спостерігати це явище на кінетичних властивостях зразка.

IV. ВИСНОВКИ

У досліджених твердих розчинах на базі тернарних сполук Eu експеримент виявив існування гістерезису на температурних залежностях термо-е.р.с. і опору при охолодженні й нагріванні зразка. Підтверджено наявність нееквівалентних $4f$-електронних конфіґурацій европію у твердому розчині $\mathrm{Eu(Cu_{1-x}Ag_x)_2Si_2}$ й інших квазітернарних сполуках Eu типу RM_2X_2. Одні з них пов'язані з неоднорідностями, що властиві псевдотернарним твердим розчинам. Вони мають переважаючий вплив на поведінку в мікроскопічному масштабі зазначених вище систем. Інші є динамічного типу, тобто не пов'язані з розділенням статичної фази, і сильно залежать від температури. "Кластерний" механізм формування властивостей зразка може бути відповідальним за спостережувані відмінності в температурних залежностях термо-е.р.с. і опору при охолодженні й нагріванні зразка. Припускаємо, що "заморожені" при низьких температурах стани в окремих "кластерах" "запізнюються" релаксувати відповідно до зміни температури.

[1] B. C. Sales, R. Vishwanathan, J. Low. Temp. Phys. **23**, 449 (1976).
[2] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, v. 17, ch. III*, edited by S. H. Liu, K. A. Gschneidner, Jr. L. Eyring, G. H. Lander, G. R. Choppin (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1993), p. 87.
[3] E. R. Bauminger, D. Froindlich, I. Nowik, S. Ofer, J. Felner I. Mauer, Phys. Lett. **30**, 1053 (1973).
[4] Ch. Sauer, G. Galinski, W. Zinn, Solid State Commun. **62**, 265 (1987).
[5] E. M. Levin, B. S. Kuzhel, O. I. Bodak, B. D. Belan, I. N. Stets, Phys. Status Solidi B **161**, 783 (1990).
[6] H. Lustfeld, Physica B **106**, 312 (1981).
[7] G. Schmiester, B. Perscheid, G. Kaindl, J. Zukrowski, in *Valence Instabilities*, edited by P. Wachter, H. Boppart (North-Holland, Amsterdam, 1982), p. 219.
[8] E. A. Gorlich, R. Kmiec, K. Latka, E. M. Levin, J. Magn. Mater. **140–144**, 1235 (1995).
[9] M. M. Abd-Elmeguid, Ch. Sauer, V. Kobler, W. Zinn, Z. Phys. B **60**, 239 (1985).

HYSTERESIS OF TEMPERATURE DEPENDENCES OF THERMOPOWER AND ELECTRICAL RESISTIVITY IN SOLID SOLUTIONS ON THE BASIS OF Eu TERNARY COMPOUNDS

B. S. Kuzhel
The Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physics
49 Gen. Chuprynka Str., Lviv, UA–79044, Ukraine

A hysteresis is observed in the temperature dependences of differential thermopower and electrical resistivity of solid solutions on the basis of europium ternary compounds. It can be explained by a varied interconfiguration fluctuation state of Eu ion in the local regions of the crystal volume.