ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 10, № 1 (2009) С. 36-40

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 10, № 1 (2009) P. 36-40

PACS NUMBERS: 72.20.LP, 72.10.FK, 75.30.MB

ISSN 1729-4428

М.Д. Котерлин[1], Б.С. Морохівський[2], Г.М. Котерлин[3]

Структура густини станів та електронні транспортні властивості CeNi

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна, koterlyn@mail.lviv.ua
[2]Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка,
вул. Івана Франка, 24, м. Дрогобич, 82100, Україна
[3]Західний науковий центр НАН України і МОН України, вул. Матейка, 4, м. Львів, 79000, Україна

Для сполуки CeNi з валентно нестабільним Ce наведені результати аналітичного опису електроопору, термо-ерс, магнітної сприйнятливості та коефіцієнта електронної складової теплоємності на основі моделі ефективної густини електронних станів у вигляді вузького піку лоренцівської форми, розташованого над рівнем Фермі. Показано, що залежності згаданих характеристик у широкому інтервалі температур добре описуються у припущенні температурної зміни параметрів піку. При низьких температурах (T < 20K) параметри піку узгоджуються з аналогічними параметрами резонансу Абрикосова-Сула для Кондо-домішки, що вказує на переважно спінову природу спектру квазічастинкових збурень і можливість аналізу електронних властивостей CeNi у рамках домішкової моделі Андерсона при врахуванні повного орбітального виродження f–станів. При цьому краща відповідність моделі експериментальним даним в області температур T > 20K досягається завдяки врахуванні температурної зміни тільки одного характеристичного параметра - температури Кондо.

Ключові слова: інтерметалічні сполуки, валентна нестабільність, електронні властивості, модель Андерсона.

Стаття поступила до редакції 16.01.08; прийнята до друку 15.12.08.

Вступ

Сполуку CeNi (орторомбічна структура типу CrB [1]), що містить Ce у стані валентної нестабільності (ВН), відносять до металічних систем з сильними електронними кореляціями, які інтенсивно досліджуються протягом кількох останніх десятиліть. Загальною особливістю поведінки транспортних, магнітних та теплофізичних властивостей CeNi є поява додаткових внесків, які приймають максимальні значення при так званих характеристичних температурах (спінових флуктуацій, T_{sf} чи Кондо, T_K) [1-3]. Особлива увага до CeNi зумовлена співмірністю параметра T_{sf} (T_K) ≈ 145K з температурою Дебая (θ_D = 115 (±10)K [3], що приводить до аномального підсилення взаємодії локалізованих f–станів Ce з коливаннями ґратки та формування складного спектру квазічастинкових збурень при енергіях Фермі (E_F) [4-6]. Дослідження розсіювання нейтронів [5, 6] вказують на утворення в енергетичному спектрі в області енергій E_F псевдощілини, зумовленої спіновими флуктуаціями, що виникають при гібридизації зонних електронів з локалізованими. Тобто, незважаючи на типовий металічний основний стан за поведінкою транспортних властивостей [1-3, 7, 8], CeNi нагадує так званий «Кондо-ізолятор» за спектроскопічними даними [5, 6]. Крім того, виявлена структура спектру квазічастинкових станів в CeNi має ряд особливостей, які не вдається навіть якісно описати в рамках існуючих моделей систем з ВН Ce. У зв'язку з цим особливу цікавість представляє вивчення структури квазічастинкових станів на основі досліджень електронних транспортних властивостей CeNi, які є найбільш чутливими до станів ВН Ce.

У даному повідомленні наведені результати опису основних транспортних властивостей CeNi в широкому температурному інтервалі на основі моделі локальної структури густини станів (ЛСГС), запропонованої нами раніше [9-11]. Показано, що особливості електронних станів в області енергій E_F добре описуються одним піком лоренцівської форми, параметри якого в області низьких температур (T < 20 K) узгоджуються з передбачуваними у домішковій моделі Андерсона (МА) для систем Кондо з повним орбітальним виродженням f – станів. При температурах T > 20 K пік густини станів суттєво звужується і зміщується до енергій E_F, що можна пояснити зменшенням T_K внаслідок стабілізації станів Ce^{3+} по мірі наближення температури до

значень θ_D.

I. Модель структури густини станів біля рівня Фермі

Добре відомо, що електронні транспортні властивості є особливо чутливими до деталей структури густини станів біля енергій E_F і їх вивчення можна розглядати одним з важливих «тонких інструментів» при дослідженні систем з ВН Ce. Для цієї мети часто використовують різні спрощені феноменологічні підходи, які дозволяють шляхом узгодження обчислених транспортних характеристик з експериментальними одержати значення основних параметрів, що описують ЛСГС біля E_F [9-14]. Особливо ефективною виявилась запропонована нами модель [9-11], яка добре описує основні транспортні властивості систем з ВН Ce при використанні мінімальної кількості варіаційних параметрів. Згідно з даним підходом основний внесок ВН Ce у транспортні коефіцієнти викликаний розсіянням електронів при переходах між широкою (*s*) та вузькою (*f*) зонами. Тоді процес розсіювання електронів *s*-зони можна описати у наближенні часу релаксації

$$\tau_{sf}(E,T)^{-1} \propto g_f(E,T)R_{ph}(T)\,, \qquad (1)$$

де $g_f(E,T)$ описує піки ефективної густини *f*-станів, параметри яких можуть залежати від температури; функція $R_{ph}(T)$ враховує вплив фононів на інтенсивність *s-f* переходів [10, 11]. Виходячи з відомих розв'язків рівняння Больцмана, внески до загального електроопору та термо-ерс, пов'язані з *f*-станами Ce, можна записати у вигляді

$$\rho_f(T) = \frac{1}{e^2}\frac{1}{L_0(T)}\,, \qquad S_f(T) = -\frac{1}{|e|}\frac{L_1(T)}{L_0(T)}\,,$$

$$L_n(T) = \int_{-\infty}^{\infty} E^n \tau_{sf}(E,T)(-\partial f(E)/\partial E)dE, \quad n = 0,1\,. \qquad (2)$$

Тут $\partial f(E)/\partial E$ означає похідну функції розподілу Фермі-Дірака, *e* – заряд електрона. У рамках даної моделі відповідні внески до магнітної сприйнятливості $\chi_f(T)$ та коефіцієнта електронної складової теплоємності $\gamma_f(T)$ можна обчислити за формулами

$$\chi_f(T) = \mu_{eff}^2 K_0(T)\,,$$

$$\gamma_f(T) = K_2(T) - K_1(T)^2/K_0(T)\,,$$

$$K_n(T) = \int_{-\infty}^{\infty} E^n g_f(E,T)(-\partial f(E)/\partial E)dE, \; n = 0,1,2\,, \qquad (3)$$

де μ_{eff} означає ефективний магнітний момент атому Ce.

II. Експериментальні дані

Спосіб приготування полікристалічних зразків CeNi і відповідного структурного аналога LaNi та дослідження їх транспортних властивостей описані нами раніше у [15]. З метою виділення внеску *f*-станів Ce в електронні коефіцієнти CeNi припускали, що LaNi є добрим аналогом для опису відповідних властивостей так званого «фону», тобто гіпотетичного CeNi без врахування участі *f*-електронів у формуванні резонансних станів біля рівня E_F. Тоді внесок *f*-станів Ce у загальні транспортні коефіцієнти можна записати у вигляді

$$X_f(T) \approx X_{Ce}(T) - X_{La}(T)\,, \qquad (4)$$

де X_{Ce} та X_{La} означають довільний транспортний коефіцієнт для CeNi та LaNi, відповідно. Для аналізу деталей тонкої структури густини станів CeNi на основі транспортних коефіцієнтів користувалися даними експерименту, наведеними у роботах [7, 8, 10, 15].

III. Обговорення результатів

На рис. 1 - 4 наведені температурні залежності внеску *f*-станів Ce у загальні значення електроопору ρ_f, термо-ерс S_f, магнітної сприйнятливості χ_f та коефіцієнта електронної складової теплоємності γ_f, знайдених з експериментальних даних [7, 8, 10, 15]. У випадку оцінок χ_f на основі даних для монокристалічних зразків CeNi [8] приймали, що загальна сприйнятливість χ(CeNi) = ($\chi_a + \chi_b + \chi_c$)/3, де $\chi_{a,b,c}$ – головні сприйнятливості монокристалу. Для всіх залежностей характерна наявність одного асиметричного максимуму, положення якого визначається значенням температури спінових флуктуацій (T_{sf}) чи Кондо (T_K). На підставі досліджень транспортних, магнітних та спектральних властивостей CeNi приймають, що T_K (T_{sf}) може знаходитися у межах 150 … 350 K [2, 3, 7, 10]. При $T \ll T_K$ система виявляє властивості фермі-рідини, а при $T > T_K$ - парамагнітний стан з локалізованими магнітними моментами [1, 7, 8, 16], що якісно узгоджується з теоретичними уявленнями про системи з ВН Ce [17, 18]. При цьому, максимуми ρ_f, S_f та χ_f розташовані приблизно при температурах $T \approx T_K$. Відповідний максимум на залежності $\gamma_f(T)$ суттєво зміщений в область низьких температур, $T_{\gamma f\,max} \approx 0.5T_K$. Такі особливості поведінки електронних характеристик CeNi дозволяють при апробації моделі ЛСГС скористатися відомими розв'язками МА для домішкових *f*-станів з повним орбітальним виродженням [18]. Згідно даної моделі в зоні провідності ЛСГС можна у першому наближенні представити у вигляді одного піку $g_f(E)$ лоренцівської форми. При низьких температурах ($T \to 0$) основні параметри піку $g_f(E)$ (ширина Γ_f та положення над рівнем Фермі ε_f) визначаються значеннями T_K ($\Gamma_f \approx \pi T_K / N_f$ (N_f -орбітальне виродження *f*-рівня) та $\varepsilon_f \approx T_K$). Зі зростанням температури параметри піку $g_f(E)$ можуть суттєво

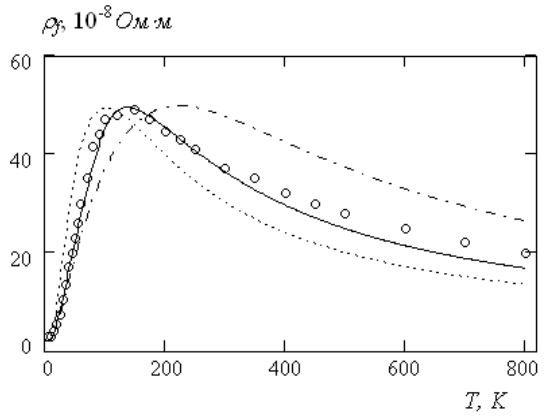

Рис. 1. Температурна залежність внеску ВН Се до питомого електроопору CeNi (ρ_f) [10]. Лініями наведені обчислені залежності $\rho_f(T)$ при T_K =150 К (пунктир), 360 К (штрих-пунктир) та для температурно-залежного параметра T_K (суцільна крива).

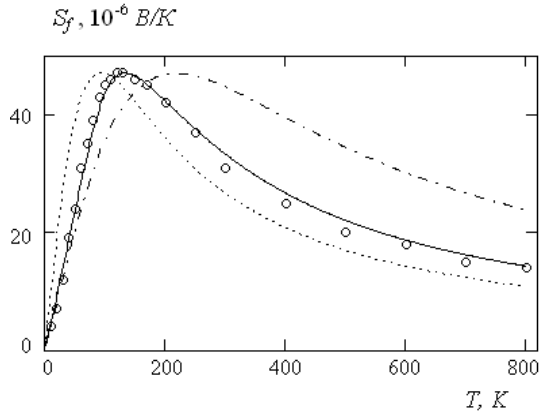

Рис. 2. Температурна залежність внеску ВН Се до термо-ерс CeNi (S_f) [10]. Лініями наведені обчислені залежності $S_f(T)$ при T_K =150 К (пунктир), 360 К (штрих-пунктир) та для температурно-залежного параметра T_K (суцільна крива).

трансформуватись. У загальному випадку температурні зміни ЛСГС мають складний характер і ще не є достатньо вивчені [18-20]. У даній роботі температурні зміни ЛСГС пов'язувались з можливою зміною T_K у припущенні збереження зв'язку з параметрами Γ_f та ε_f, які одержані в МА при $T \to 0$ [18]. При такому підході T_K розглядається як основний варіаційний параметр в процесі узгодження обчислених залежностей $\rho_f(T)$, $S_f(T)$, $\chi_f(T)$ та $\gamma_f(T)$ з експериментальними. З метою більш детального співставлення розрахунку з експериментом користувалися перенормованими значеннями обчислених коефіцієнтів, одержаними з умови їх рівності експериментальним в одній окремо взятій точці на шкалі температур. За такі точки були прийняті максимальні значення електроопору і термо-ерс та значення коефіцієнтів χ_f і γ_f при T = 300К.

На рис. 1 - 4 наведені результати обчислення транспортних коефіцієнтів для значень T_K = 150 і 360 К, які найбільш часто використовувалися при аналізі фізичних властивостей CeNi [2, 3, 7, 8, 11], та у припущенні температурної зміни T_K (рис. 4, вставка), отриманої за умови найкращого узгодження з експериментом. При обчисленнях у рівняннях (1)-(3) використовували тільки дві величини, взяті з експерименту: поправку на залишковий опір $\rho_f(0)$ = 5 μΩ·cm [11] та температуру Дебая θ_D = 115 К [3]. Обчислені криві $\rho_f(T)$ та $S_f(T)$ узгоджені з

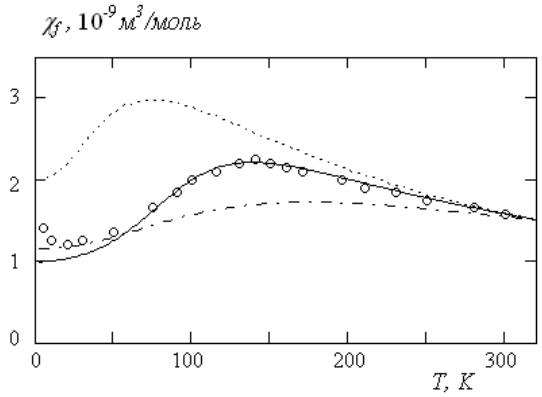

Рис. 3. Температурна залежність внеску ВН Се до магнітної сприйнятливості CeNi (χ_f), знайденого за даними [8]. Лініями наведені обчислені залежності $\chi_f(T)$ при T_K=150 К (пунктир), 360 К (штрих-пунктир) та для температурно-залежного параметра T_K (суцільна крива).

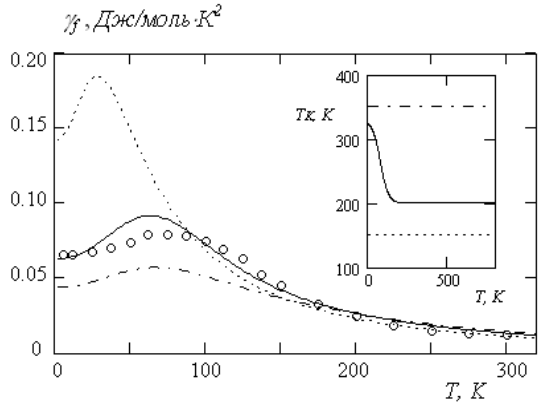

Рис. 4. Температурна залежність внеску ВН Се до коефіцієнта електронної складової теплоємності CeNi (γ_f) [7]. Лініями наведені обчислені залежності $\gamma_f(T)$ при T_K=150 К (пунктир), 360 К (штрих-пунктир) та для температурно-залежного параметра T_K (суцільна крива). На вставці відповідними типами ліній відображені значення параметра T_K, які використовувалися при обчисленні транспортних коефіцієнтів на всьому температурному інтервалі.

експериментальними при майже однакових значеннях коефіцієнтів перенормування (24.0±0.5 та 0.34 для електроопору та термо-ерс, відповідно), що вказує на відсутність помітного впливу вибору T_K на абсолютні значення ρ_f та S_f. Значення параметру T_K та його температурна зміна мають визначальний

вплив на характер температурних залежностей транспортних властивостей. У випадку залежностей $\chi_f(T)$ та $\gamma_f(T)$ коефіцієнти перенормування можуть мати фізичний зміст, так як рівняння (3) описують абсолютні внески станів ВН Се до магнітної сприйнятливості та коефіцієнта електронної складової теплоємності. В рамках підходу [9-11] узгодження обчислених значень χ_f з експериментальними можна досягнути підбором ефективного магнітного моменту μ_{eff}, який у випадку станів ВН Се приймає значення, суттєво менші від властивого вільному іону Ce^{3+} (~$2.54\,\mu_B$) [21]. У випадку внеску γ_f значення коефіцієнта перенормування λ можна розглядати як ступінь підсилення електронної складової теплоємності внаслідок орбітального виродження локальних *f*-станів [17, 18]. Узгодження з експериментом обчислених коефіцієнтів χ_f та γ_f при T = 300К отримані при значеннях μ_{eff} = 1.8, 2.1, $1.8\,\mu_B$ і λ = 3.0, 2.3, 2.7 для T_K = 150, 350 К та температурно-залежного T_K, відповідно. Значення μ_{eff} якісно узгоджуються з характерними для станів ВН Се у системах такого типу [20]. Параметр λ приймає значення близькі до передбачуваного в моделі локальної фермі-рідини (λ = 3.0) [17]. Як видно, використання температурно-залежного T_K дає можливість краще узгодити теоретичні криві з експериментальними за винятком двох особливостей, а саме: поведінки $\chi_f(T)$ в області низьких температур (T < 50 К) та температурного розташування максимуму на кривій $\gamma_f(T)$. Згідно даних для магнітної сприйнятливості CeNi [1, 7, 8] та модельних уявлень про фізичні властивості систем з ВН Се [19, 20] таке розходження обчислених значень χ_f з експериментальними слід пов'язувати з можливим частковим проявом когерентності спінових флуктуацій при *s-f* переходах та наявності магнітної домішки. У випадку коефіцієнта γ_f кращої узгодженості з експериментом можна досягнути врахуванням деякої асиметрії піку густини станів $g_f(E)$, яка має місце у системах такого типу [18, 19].

Параметри піку $g_f(E)$ при T < 20 К приймають значення (Γ_f = 170 К, ε_f = 325 К), які узгоджуються з відповідними параметрами резонансу Абрикосова-Сула, що спостерігається у системах Кондо з $T_K \approx$ 300-350 К [20]. Обчислені за даними значеннями T_K транспортні коефіцієнти при $T \to 0$ добре узгоджуються з експериментальними [10]. Таким чином, пік густини станів $g_f(E)$ має переважно спінову природу. Виявлена температурна трансформація піку якісно узгоджується з даними непружного розсіювання нейтронів [5, 6]. Один з трьох піків непружного розсіювання, виявлених при енергіях падаючих нейтронів E = 120 меВ, проявляє властивості подібні до виявлених для резонансного піку $g_f(E)$. При низьких температурах (T = 12 К) згаданий пік знаходиться при енергіях E = 34 меВ порядку величини T_K. Зі зростанням температури пік різко звужується та зміщується в область нижчих енергій, що якісно добре узгоджується з температурною поведінкою параметрів піку $g_f(E)$. Звуження піку (чи зменшення T_K) при наближенні температури до значень θ_D корелює зі стабілізацією станів Ce^{3+}, виявленою за даними вимірювань рентгенівських спектрів поглинання [21]. В зв'язку з тим, що у CeNi *f*–електрони порівняно сильно зв'язані з коливаннями ґратки [4], причиною стабілізації магнітного стану Ce^{3+} може бути так званий електронний поляронний ефект, який дозволяє пояснити ряд характерних особливостей фізичних властивостей систем з важкими ферміонами [22].

Висновки

1. Показано, що транспортні коефіцієнти сполуки CeNi з валентно нестабільним Се в широкому інтервалі температур добре описуються в рамках моделі локальної структури густини станів. При цьому, локальна структура добре описується вузьким піком лоренцівської форми, «закріпленим» над рівнем Фермі.

2. Параметри піку густини станів при низьких температурах (T < 20 К) узгоджуються із відповідними характеристиками резонансу Абрикосова-Сула, який має спінову природу.

3. Виявлене різке звуження резонансної структури при наближенні температури до значень температури Дебая може бути проявом так званого електронного поляронного ефекту, характерного для систем з важкими ферміонами.

Котерлин М.Д. – доктор фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник кафедри фізики напівпровідників;
Морохівський Б.С. – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики;
Котерлин Г.М. – науковий співробітник.

[1] Y. Isikawa, K. Mori, A. Fujii, K. Sato. Formation of Kondo Lattice in La1-xCexNi // J. Phys. Soc. Jpn., 55(9), pp. 3165-3173 (1986).

[2] Araki S., Settai R., Inada Y., Ōnuki Y., Yamagami H. de Haas-van Alphen Effect and RLAPW-Energy Band Calculations in CeNi // J. Phys. Soc. Jpn., 68(10), pp. 3334-3340 (1999).

[3] S. Takayanagi, S. Araki, R. Settai, Y. Onuki, N. Mori. Pressure Effect on the Specific Heat of CeNi Single Crystal // J. Phys. Soc. Jpn., 70(3), pp. 753-755 (2001).

[4] E.S. Clementyev, M. Braden, V.N. Lazukov, P.A. Alekseev, J.-M. Mignot, I.P. Sadikov, A. Hiess, G. Lapertot. Anomalous phonon softening in intermediate-valence CeNi // Physica B: Cond. Matter., 259-261(1-4), pp. 42-43 (1999).

[5] V.N. Lazukov, P.A. Alekseev, E.S. Clementyev, R. Osborn, B. Rainford, I.P. Sadikov, O.D. Chistyakov, N.B. Kolchugina. Evolution of Ce dynamic magnetic response in Ce1-xLaxNi compounds // Europhys. Lett., 33(2), pp.142-146 (1996).

[6] V.N. Lasukov, P.A. Alekseev, R. Bewley, R.S. Eccleston, K.S. Nemkowski, I.P. Sadikov, N.N. Tiden. Correlation between Ce unstable-valence ions in CeNi compound // Physica B: Cond. Matter., 359-361, pp. 245-247 (2005).

[7] D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire, F. Tasset. Intermediate valence state of cerium in CeNi // J. Less-Common Metals, 94(1), pp. 165-172 (1983).

[8] G. Fillion, D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire. 4f magnetism in CeNi, PrNi and NdNi single crystals // J. Magn. Magn. Mater., 44, pp. 173-180 (1984).

[9] M.D. Koterlyn, R.I. Jasnitskii, G.M. Koterlyn, B.S. Morokhivskii. Thermoelectric power in compounds with an intermediate valence of Ce: phenomenological description // J. Alloys and Compounds, 348(1-2), pp. 52-56 (2003).

[10] M.D. Koterlyn, G.M. Koterlyn, R.I. Yasnitskii. Electronic transport properties of compounds with temperature unstable intermediate valence of Ce // Physica B: Cond. Matter., 355, pp. 231-235 (2005).

[11] M.D. Koterlyn, R.I. Yasnitskii, B.S. Morokhivskii. Electronic transport properties of compounds with temperature unstable intermediate valence of Ce // Cond. Matter Phys., 7(2), pp. 265-274 (2004).

[12] U. Gottwick, K. Gloos, S. Horn, F. Steglich, N. Grewe. Transport coefficients of intermediate valent CeNix intermetallic compounds // J. Magn. Magn. Mater., 47&48, pp.536-538 (1985).

[13] A. Freimuth. Correlation Between Transport Properties and Quasielastic Linewidths of Cerium and Ytterbium Compounds with Unstable 4f-Shell // J. Magn. Magn. Mater., 68, pp.28-38 (1987).

[14] G.S. Garde, J. Ray. Thermopower and resistivity behavior in Ce-based Kondo-lattice systems: A phenomenological approach // Phys. Pev. B, 51(5), pp.2960-2965 (1995).

[15] Р.В. Луцив, М.Д. Котерлин, О.И. Бабич. Влияние состояний промежуточной валентности церия на термоэдс соединений системы Ce-Ni // Физ. Тв. Тела, 26(6), сс. 1781-1785 (1984).

[16] D. Gignoux, J.C. Gómez-Sal. Competition between the Kondo effect and exchange interactions in the CeNixPt1-x compounds // Phys. Rev. B., 30(7), pp. 3967-3973 (1984).

[17] D.M. Newns, A.C. Hewson. A local Fermi liquid theory of intermediate valence system // J. Phys. F: Metal Phys., 10(11), pp.2429-2445 (1980).

[18] N.E. Bickers, D.L. Cox, J.W. Wilkins. Self-consistent large-N expansion for normal-state properties of dilute magnetic alloys // Phys. Rev. B., 36(4), pp. 2036-2072 (1987).

[19] Th. Pruschke, R. Bulla, M. Jarrell. Low-energy scale of the periodic Anderson model // Phys. Rev. B., 61(19), pp. 12799-12809 (2000).

[20] N.B. Brandt, V.V. Moshchalkov. Concentrated Kondo systems // Adv. Phys., 33(5), pp.373-467 (1988).

[21] V.N. Lasukov, E.V. Nefeodova, V.V. Sikolenko, U. Staub, P.A. Alekseev, M. Braden, K.S. Nemkovski, C. Pradervand, I.P. Sadikov, L. Soderholm, N.N. Tiden. Lattice anomalies in CeNi unstable-valence compound // Appl. Phys. A, 74, pp. S559-S561 (2002).

[22] Ю. Каган, Н.В. Прокофьев. Электронный поляронный эффект и квантовая диффузия тяжелой частицы в металле // Журн. Эксп. Теорет. Физ., 90(6), сс. 2176-2195 (1986).

M. Koterlyn[1], B. Morokhivskii[2], G. Koterlyn[3]

The Structure of State Density and Electronic Transport Properties of CeNi

[1]Department of Electronics, Ivan Franko National University of L'viv, Dragomanova Str. 50, 79005 L'viv, Ukraine, koterlyn@mail.lviv.ua
[2]Ivan Franko Drohobych State Teacher Training University, Ivan Franko Str.24, 82100 Drohobych, Ukraine
[3]Western Scientific Center of National Academy of Sciences of Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine, Matejka Str. 4, 79000 L'viv, Ukraine

For CeNi compound with valence unstable Ce there are given results of analytic description of electrical resistivity, thermoelectric power, magnetic susceptibility, and the coefficient of the specific heat electronic constituent on the basis of a model of effective density of electronic states in the form of a narrow peak of Lorentzian shape under the Fermi level. It is shown that dependences of the above-mentioned characteristics in a wide temperature range are well described assuming temperature changes of the peak parameters. At low temperatures (T <20K) peak parameters correspond to analogous parameters of Abrikosov-Suhl resonance for Kondo impurity showing mainly the spin character of the spectrum of quasi-particle excitations and possibility of analysis of CeNi electronic properties within the frame-work of the Anderson impurity model allowing for complete orbital degeneracy of *f*-states. At that the best correspondence of the model to the experimental data in the range of temperatures T >20K is achieved owing to considering the temperature change of only one characteristic parameter – Kondo temperature.