

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.Ф.ИОФФЕ

На правах рукописи

БУРКОВ Александр Трофимович

**Электронный транспорт в проводниках вблизи
границы устойчивости металлического состояния**

специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург

2007

Оглавление

Введение	4
1 Методика и техника эксперимента.	23
1.1 Принципы измерения	23
1.1.1 Электрическое сопротивление	23
1.1.2 Термоэдс	36
1.1.3 Абсолютная термоэлектрическая шкала	39
1.2 Установки для измерения термоэдс и сопротивления	42
1.2.1 Установка для измерения термоэдс и сопротивления при 2 К – 300 К.	42
1.2.2 Установка для измерения термоэдс и сопротивления при 80 К – 1300 К.	48
1.2.3 Установка для измерения термоэдс и сопротивления при 300 К – 2000 К.	61
1.2.4 Автоматизированная система сбора и обработки ин- формации и управления экспериментом.	68
2 Металлы.	70
2.1 Переходные металлы.	71
2.1.1 Рений	71
2.1.2 Ниобий	75
2.2 Жидкие редкоземельные металлы.	77
2.2.1 Празеодим и Неодим	81

2.2.2	Самарий, Гадолиний и Тербий.	84
2.2.3	Диспрозий	85
2.2.4	Гольмий	87
2.2.5	Иттербий	88
2.3	Основные результаты главы	90
3	Соединения RAl_2	92
3.1	Структура и приготовление соединений RAl_2	93
3.2	Магнитные и транспортные свойства соединений RAl_2 . . .	95
3.2.1	Магнитные свойства.	95
3.2.2	Транспортные свойства	96
3.3	Транспортные свойства сплавов $La_xY_{1-x}Al_2$	117
3.3.1	Связь температурных зависимостей термоэдс и со- противления с электронной структурой.	117
3.3.2	Влияние примесного рассеяния.	127
3.4	Основные результаты главы	130
4	Соединения RCo_2 и сплавы на их основе.	134
4.1	Структура и магнитные свойства.	134
4.2	Транспорт в соединениях RCo_2	144
4.2.1	Парамагнитные соединения.	147
4.2.2	Магнитные соединения.	168
4.3	Гальвано – и термомагнитные свойства $TmCo_2$	182
4.3.1	Природа основного состояния $TmCo_2$	183
4.3.2	Гальваномагнитные свойства $TmCo_2$	186
4.4	Сопротивление и магнитосопротивление сплавов $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$	205
4.4.1	Экспериментальные результаты	208
4.4.2	Теоретическая модель.	219
4.4.3	Термоэдс сплавов $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$	235

4.5	Не Ферми–жидкостное поведение в сплавах на основе RCo_2 соединений.	243
4.6	Основные результаты главы	254
5	Шпинели	256
5.1	Соединения CuIr_2S_4 и CuIr_2Se_4	258
5.2	Сплавы $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ и $\text{Cu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{S}_4$	277
5.3	Основные результаты главы	284
	Заключение	286
	Литература	289

Введение.

Работа посвящена экспериментальному изучению электрических, термоэлектрических, гальвано– и термомагнитных свойств материалов, обладающих металлической проводимостью. Основной целью этой работы является экспериментальное изучение процессов переноса заряда в металлических материалах, в которых электрон - электронные корреляции играют существенную роль. Подавляющее число интересных с точки зрения современной физики и с точки зрения практического использования металлов относится именно к этой категории материалов.

Хотя исторически, именно изучение транспортных свойств проводников внесло важнейший вклад в создание современной теории твердого тела, электронный транспорт остается до сих пор одной из наиболее трудных областей для теоретической интерпретации. Причина этих трудностей заключается в том, что особенности электронной структуры и эффекты рассеяния носителей заряда зачастую одинаково важны для транспортных свойств. Теория строится исходя из предположения о возможности такого описания металла, в котором рассеяние вводится как возмущение распространения электронной волны в идеальном кристалле. Основные общие результаты современной теории электронного транспорта в конденсированных средах получены для идеализированной модели, в которой предполагается, что динамические свойства электронов проводимости в кристалле не сильно отличаются от свойств газа свободных электронов. Сейчас хорошо известно, что это приближение можно считать удовлетворительным только в случае нескольких

кристаллических металлов первой группы Периодической Таблицы элементов Д.И. Менделеева. Большинство металлов имеет весьма сложную электронную структуру [44, 134] и описание их свойств должно опираться на более реалистические модели.

Среди нерешенных проблем электронного транспорта в металлах одной из важнейших, как в научном, так и в прикладном аспекте, является проблема высокотемпературного транспорта. Мы определяем область высоких температур как температуры, удовлетворяющие условию: $T > \Theta$, где $\Theta = \max \{\Theta_i\}$, а Θ_i - характеристические температуры возбуждений в металле, ответственных за рассеяние электронов проводимости: это фононы и, соответственно, температура Дебая; магнитные флуктуации, и температура Кюри, и т.п. Как правило, эти характеристические температуры не превышают температур порядка комнатной температуры. Поскольку при высоких температурах возбужден весь фононный спектр (или спектр других возбуждений), максимальная энергия фонона, участвующего в процессе рассеяния с электроном проводимости, всегда меньше чем $k_B T$, поэтому рассеяние можно рассматривать как квазиупругое. Кроме того, из-за того, что возбужден весь спектр, установление равновесия внутри системы возбуждений происходит очень быстро и при рассмотрении электронного транспорта систему фононов можно рассматривать как равновесную. При рассмотрении транспортных свойств металлов при высоких – в указанном выше смысле – температурах, электронную систему традиционно рассматривают в приближении сильного вырождения. Применимость этого приближения обосновывается тем, что в металлах зоны проводимости заполнены примерно наполовину. Поэтому энергии Ферми велики, составляя порядка нескольких eV, в то время как тепловая энергия электронов при комнатной температуре составляет всего лишь 0.025 eV. С этой точки зрения систему электронов проводимости можно рассматривать как вырожденную при всех практических до-

ступных температурах [189,214]. В результате этих приближений теория электронного транспорта для высоких температур сильно упрощается. В частности, электрическое сопротивление и термоэдс, согласно этой теории должны быть линейными функциями температуры [13,147,214]. На самом деле такие простые зависимости являются для металлов редким исключением. Как правило, температурные зависимости электросопротивления имеют значительные отклонения от линейности, характеризуемые как положительной, так и отрицательной второй производной по температуре. А температурные зависимости термоэдс большинства металлов нельзя рассматривать линейными даже в нулевом приближении. С другой стороны, было обнаружено, что при большом многообразии типов температурных зависимостей сопротивления и термоэдс, имеются определенные закономерности [164]. Экспериментально было показано, что для обширной группы переходных металлов тип температурных зависимостей термоэдс и сопротивления, рассматриваемых в широком интервале высоких температур, определяется положением металла в Периодической Таблице элементов: металлы, принадлежащие к одной группе в Периодической Таблице (имеющие одинаковую конфигурацию валентной оболочки), имеют качественно подобные температурные зависимости этих свойств [164,165]. Это очень важное наблюдение, оно указывает на то, что характер зависимости термоэдс и сопротивления от температуры тесно связан с особенностями в электронной структуре металла.

В дальнейшем, результаты обширного исследования электронных транспортных свойств двойных непрерывных растворов переходных металлов добавили дополнительные аргументы в пользу этой гипотезы [31,166,170,223]. Было установлено, что известное правило Курнакова–Нордгейма [147], описывающее остаточное сопротивление двойных сплавов, выполняется только для сплавов, образованных металлами из одной группы Периодической Таблицы. В то время как сопротивление сплавов,

образованных металлами из разных групп, зависит от состава сплава, хотя и закономерным, но значительно более сложным образом. Особенно ярко различие между двумя типами сплавов проявляется в термоэдс. Эти результаты также указывают на важную роль эффектов электронной структуры в высокотемпературных транспортных свойствах.

Анализ экспериментальных результатов позволяет утверждать, что основной причиной неадекватности теории является игнорирование тонкой структуры электронного спектра в окрестности энергии Ферми. Наличие такой структуры, с масштабом по энергии порядка десятых долей электрон-вольта, в электронных спектрах переходных и редкоземельных металлов, их сплавов и соединений подтверждается как результатами теоретических расчетов, так и экспериментами по определению геометрии поверхности Ферми. Эта структура связана с вкладом d - и f - орбиталей в плотность делокализованных состояний на уровне Ферми. Из-за малой ширины соответствующих зон, эффекты электрон-электронного взаимодействия в таких системах играют важную роль в определении типа основного состояния и приводят к сильным перенормировкам электронного спектра. Приближение почти свободных электронов (ПСЭ) оказывается плохой исходной точкой для описания электронной структуры таких металлов. Критерием важности электронных корреляций является отношение кулоновской энергии к ширине зоны: $\frac{U}{\Delta}$. Корреляционные эффекты важны при условии $\frac{U}{\Delta} > 1$. При металлических плотностях типичное значение кулоновской энергии составляет порядка 1 eV. Поэтому в металлах с существенным вкладом узких зон d и f состояний в плотность состояний на уровне Ферми, именно электрон-электронное взаимодействие определяет тип основного состояния, в частности тип магнитных структур [115, 207, 212].

Таким образом, в металлах со сложной электронной структурой затравочные особенности электронного спектра, определяющие тип основ-

ного состояния (немагнитный металл, магнитный металл, изолятор, и т.д.) имеют масштаб энергий порядка 1 eV или меньше и могут существенно влиять на свойства при конечных температурах, в частности на высокотемпературный электронный транспорт. Это утверждение можно сформулировать и в другом виде: металлы, высокотемпературный транспорт которых имеет особенности, связанные с тонкой структурой электронного спектра вблизи энергии Ферми, с высокой вероятностью имеют основное состояние, отличное от высокотемпературной фазы, или близки к границе устойчивости основного состояния (например являются магнитными или почти магнитными).

Соответствие энергетических масштабов электронной структуры, важных для высокотемпературного электронного транспорта и электрон-электронных корреляций определяет круг материалов, наиболее подходящих для изучения связи между тонкой структурой электронного спектра и особенностями высокотемпературного транспорта. К этому кругу относятся проводники с сильными электрон-электронными корреляциями и, в особенности, проводники находящиеся на фазовой диаграмме вблизи границы устойчивости основного состояния. В данной работе мы исследуем металлические системы близкие к магнитной границе или к переходу металл-изолятор. Критерием близости к фазовой границе является возможность изменения типа основного состояния при относительно небольшом — экспериментально доступном — изменении внешних параметров, таких как магнитное поле, давление, температура или легирование. Близость системы к фазовой границе приводит к увеличению восприимчивости к внешним воздействиям, существенной перенормировке параметров электронной структуры и сильно изменяет макроскопические свойства, такие как электронный транспорт. В таких системах влияние взаимодействия проявляется наиболее ярко, а транспорт часто имеет необычные особенности. В качестве примера можно

отметить концентрированные Кондо системы [8, 17, 104, 105, 218], другим примером является возникновение *не Ферми-жидкостного* поведения в системах вблизи от границы магнитного и немагнитного основного состояния [152, 153, 163, 194, 221].

Особый интерес представляет сочетание близости к фазовой границе и структурного беспорядка [10, 48, 148]. С одной стороны, сплавление является одним из широко применяемых методов контроля близости системы к фазовой границе [152, 163]. Поэтому беспорядок в этом случае является хоть и не всегда желательным, но обязательным свойством системы. Понимание влияния беспорядка на свойства, такие как электронный транспорт, в такой ситуации является очевидной необходимостью [146]. С другой стороны, беспорядок может играть и более фундаментальную роль, связанную например, с нарушением трансляционной симметрии. В последние годы активно обсуждается возможность существования нового основного состояния в металлах, а именно – частично упорядоченного магнитного состояния [135]. Наличие структурного беспорядка может инициировать такое основное состояние, хотя по-видимому не является необходимым условием для его реализации. Свойства основного состояния и неустойчивость, связанная с близостью к фазовой границе безусловно существенно влияют на электронный транспорт. В частности, одним из наиболее важных критериев, определяющих *не Ферми-жидкостную* фазу (или сингулярную Ферми-жидкость по терминологии Вармы [163]), является температурная зависимость сопротивления. Как известно, электросопротивление Ферми-жидкости зависит от температуры как $\rho = AT^n$, где $n = 2$ [214]. *Не Ферми-жидкостные* фазы характеризуются параметром $n < 2$, как правило n находится в интервале от 1 до 1.5 [152, 153]. До сих пор сопротивление является единственным транспортным коэффициентом металлов, который исследовался экспериментально в области, где эффекты близости к фазовой границе важны.

Между тем другие транспортные коэффициенты могут нести важную дополнительную информацию о физике явлений, связанных с близостью к неустойчивости. Термоэдс, в частности, определяется степенью нарушения симметрии подвижности носителей тока в окрестности энергии Ферми и содержит таким образом информацию об энергетической зависимости параметров электронной структуры вблизи энергии Ферми.

Актуальность именно экспериментального исследования определяется тем, что хотя теория электронной структуры в настоящее время достигла уровня, обеспечивающего высокую точность расчета электронных спектров и геометрии поверхности Ферми, задача расчета электронных транспортных свойств исходя из “первых” принципов до сих пор не решена. Хотя теория Ферми–жидкости Ландау [214] создает необходимую теоретическую платформу для построения теории свойств сильно взаимодействующих электронов, она, не являясь микроскопической теорией, не дает рецепта вычисления многих свойств реальных металлов. С другой стороны, сложность многочастичных микроскопических теорий не позволяет использовать их для интерпретации, а тем более для расчета в большинстве экспериментальных ситуаций. Поэтому, весьма актуальной остается задача поиска эмпирических закономерностей и построения качественных, упрощенных моделей транспорта.

Обобщая сказанное, задачу данной работы можно обозначить как исследование транспортных свойств металлических систем, которые близки к фазовой границе, на которой происходит изменение типа основного состояния при изменении таких внешних параметров как температура, давление, магнитное поле или состав сплава.

Для успешного выполнения экспериментальной задачи важнейшее значение имеет выбор объектов исследования. Задача была сформулирована на основе изучения и анализа свойств переходных и редкоземельных металлов и сплавов. Для более конкретного и детального изучения

были выбраны системы интерметаллических соединений, это соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) с алюминием RAl_2 и соединения РЗЭ с кобальтом RCo_2 и их сплавы, а также шпинели $CuIr_2X_4$ ($X = Se, S$) и некоторые сплавы на их основе.

Соединения RAl_2 и RCo_2 это семейства изоструктурных соединений, имеющих структуру кубических фаз Лавеса. Соединения RCo_2 характеризуется наличием двух фундаментально разных взаимодействующих магнитных систем. Первая – локализованные 4f магнитные моменты РЗЭ, соответствующие состояния лежат глубоко под уровнем Ферми и не дают непосредственного вклада в плотность состояний вблизи энергии Ферми. Вторая магнитная система это делокализованные почти магнитные 3d электроны кобальта. Они дают основной вклад в плотность электронных состояний соединений RCo_2 вблизи энергии Ферми. Основное состояние этой делокализованной системы парамагнитное, однако она находится близко к ферромагнитной фазовой границе – критерий Стонера для зонного магнетизма почти выполнен. Во внешнем магнитном поле эта система переходит в ферромагнитное основное состояние (т.н. электронный зонный метамагнетизм). Эта метамагнитная неустойчивость связана с наличием узкого пика (с характерной шириной порядка 0.1 eV) в плотности 3d электронных состояний на уровне Ферми. Таким образом соединения RCo_2 удовлетворяют критериям для выполнения задачи данного исследования:

1. Система делокализованных 3d электронов близка к границе устойчивости немагнитного состояния.
2. Электронная структура в окрестности энергии Ферми имеет масштаб сравнимый с комнатной температурой.
3. Важное значение имеет возможность целенаправленного изменения параметров системы. Поскольку основной вклад в плотность элект-

тронных состояний на уровне Ферми связан с 3d электронами кобальта, в первом приближении электронная структура всех RCo_2 одинакова. В тоже время, величина магнитного момента, локализованного на узлах редкоземельной подрешетки, и величина обменного поля, действующего на 3d электроны, меняются при изменении редкоземельного элемента сильно.

В сплавах типа $(\text{R}^1\text{-R}^2)\text{Co}_2$ можно изучать влияние статического магнитного и потенциального беспорядка на свойства в условиях, когда электронная структура не зависит от состава сплава. В тоже время в сплавах типа $\text{R}(\text{Co-M})_2$ можно менять параметры электронной структуры.

Соединения RAl_2 имеют такую же кристаллическую структуру, как RCo_2 соединения и похожую структуру плотности электронных состояний, однако делокализованные электроны этих соединений немагнитны. Поэтому эти соединения можно рассматривать как своеобразный немагнитный эталон для сравнения с RCo_2 соединениями.

Основное состояние соединений CuIr_2X_4 , где $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ определяется балансом кулоновского взаимодействия, геометрической магнитной фрустрации и сильной электрон–решеточной связи. Поэтому в соединениях этого типа и сплавах на их основе обнаруживается большое разнообразие основных состояний, включающих нормальные металлы, изоляторы, ферро – и антиферромагнетики и сверхпроводники. Мы исследовали соединения CuIr_2S_4 и CuIr_2Se_4 для изучения влияния близости к переходу металл–изолятор.

Исходя из сказанного выше, в настоящей работе решаются следующие конкретные задачи.

1. Экспериментальное изучение электросопротивления и термоэдс переходных и редкоземельных металлов, сплавов и соединений на их

основе в экстремально широком диапазоне температур, включая жидкое состояние.

2. Изучение транспортных свойств семейства интерметаллических соединений RAl_2 , где R – редкоземельные элементы, при температурах от 4 К до 1000 К.
3. Построение феноменологической модели, связывающей высокотемпературные транспортные свойства этих соединений с особенностями их электронной структуры.
4. Изучение транспортных свойств системы квазибинарных сплавов парамагнитных RAl_2 соединений с целью определения поведения примесного вклада в транспортные свойства металлов со сложным электронным спектром.
5. Изучение транспортных свойств семейства интерметаллических соединений RCo_2 , которые характеризуются наличием двух фундаментально разных магнитных подсистем: локализованных 4f магнитных моментов РЗЭ и делокализованной 3d системы кобальта, близкой к метамагнитной неустойчивости. Определение связи транспортных свойств с магнетизмом в этих соединениях.
6. Изучение гальвано- и термомагнитных свойств некоторых соединений RCo_2 и сплавов на их основе. Развитие теоретической модели электронного транспорта в квази-двойных сплавах типа $(Y_{1-x}R_x)Co_2$ и $Y(Al_xCo_{1-x})_2$ в области составов вблизи магнитной фазовой границы.
7. Изучение транспортных свойств соединений $CuIr_2X_4$, где $X = S, Se$ и сплавов $Cu_{1-x}Zn_xIr_2S_4$. В основном состоянии ($T < 230$ К) $CuIr_2S_4$ является изолятором, а $CuIr_2Se_4$ – металл. В сплавах $Cu_{1-x}Zn_xIr_2S_4$ имеется широкая область сверхпроводящих

составов. Основной целью этого исследования является выявление корреляции между транспортными свойствами металлической фазы и близостью системы к фазовой границе металл–изолятор и сильной электрон–решеточной связью.

Научная новизна

Большая часть экспериментальных результатов получена впервые.

Впервые экспериментально показана связь между высокотемпературным транспортом и тонкой структурой плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми.

Обнаружено новое явление – большое положительное магнитосопротивление в ферромагнитном состоянии металлического сплава. Разработана теоретическая модель этого явления.

Впервые обнаружено не ферми–жидкостное поведение электросопротивления в метамагнитных сплавах на основе соединений RCo_2 .

Научная и практическая ценность

Получен большой объем новых экспериментальных данных о транспортных свойствах ряда элементарных металлов, сплавов и интерметаллических соединений. Эти результаты важны как основа полной феноменологической картины электронного транспорта в металлах, а также могут быть использованы при практическом применении этих материалов. Обобщение этих данных позволило сформулировать новую теоретическую модель, связывающую электронную структуру металла и высокотемпературный транспорт.

Обнаружено новое явление – большое положительное магнитосопротивление в ферромагнитном состоянии металлического сплава. Предложена физическая модель этого явления, которая указывает, что это явление должно наблюдаться в широком классе зонных метамагнетиков.

Разработан ряд надежных, автоматизированных методик для измерения транспортных свойств металлов при температурах от 2 К до 2000 К. Эти методики успешно применяются в ряде лабораторий.

Структура диссертации

Диссертация состоит из Введения, 5 глав, Заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 315 страниц машинописного текста, включая 142 рисунка и 6 таблиц. Список литературы содержит 225 наименований.

Первая глава посвящена изложению принципов измерения транспортных свойств металлов, анализу источников ошибок. В ходе работы был создан ряд оригинальных экспериментальных методик для измерения сопротивления и термоэдс металлов при температурах от 1.5 К до 2000 К. Описаны наиболее принципиальные компоненты установок. Приведены данные о калибровочных зависимостях термопар и электродов сравнения. Важный вклад был сделан в развитие автоматизации эксперимента с использованием персональных компьютеров. В частности мы создали первую полностью автоматизированную установку для измерения термоэдс.

Вторая глава носит вводный характер. В ней излагаются результаты исследования свойств переходных, а также редкоземельных металлов, на основании которых формулируется задача исследования. Приведены результаты измерений термоэдс и сопротивления некоторых переходных металлов и сплавов, в частности – монокристаллического рения очень высокой чистоты при температурах от 1.5 К до 2000 К. Они иллюстрируют вывод, сделанный на основе анализа экспериментальных данных о высокотемпературных свойствах большого числа переходных и редкоземельных металлов о том, что высокотемпературный транспорт не может быть понят на основе приближения сильного вырождения, которое

игнорирует структуру электронного спектра в окрестности энергии Ферми. Показано, что сложные температурные зависимости транспортных свойств Re и их большая анизотропия связаны со структурой плотности электронных состояний и геометрией поверхности Ферми. Сопротивление и термоэдс ряда редкоземельных металлов измерены при высоких температурах, включая жидкое состояние. Температурные зависимости сопротивления в жидкой фазе РЗМ определяются релаксацией ближнего порядка. Термоэдс имеет заметно более сильную зависимость от температуры, чем зависимость, следующая из теории, основанной на приближениях ПСЭ и сильного вырождения. Это указывает на ограниченность применимости этих приближений и в случае жидких РЗМ.

Третья глава посвящена свойствам интерметаллических соединений RAl_2 и сплавов $(\text{La}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Al}_2$. Выполнены измерения сопротивления и термоэдс всех соединений RAl_2 при температурах до 1000 К. Определены фононные и магнитные вклады в сопротивление. Показано, что высокотемпературные транспортные свойства соединений определяются особенностями их электронной структуры. Развита метод анализа температурных зависимостей сопротивления и термоэдс, позволяющий получить информацию о зависимости плотности электронных состояний от энергии вблизи энергии Ферми.

В четвертой главе описываются результаты исследования свойств соединений RCO_2 и сплавов на их основе. Обсуждается связь транспортных свойств с магнитным состоянием соединений и механизм магнитного вклада в сопротивление, связанный с рассеянием на локальных флуктуациях намагниченности делокализованных 3d электронов. Рассмотрены механизмы, которые могут приводить к сложным зависимостям термоэдс от температуры, как при низких, так и при высоких температурах.

Изложены результаты изучения системы сплавов $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Co}_2$. По данным о магнитных и транспортных свойствах построена фазовая диа-

грамма системы. Обнаружено новое явление: в магнитной области фазовой диаграммы, вблизи от магнитной границы, сплавы имеют большое положительное магнитосопротивление. В парамагнитной области фазовой диаграммы наблюдается не ферми–жидкостное поведение сопротивления во внешнем магнитном поле. На основе анализа данных о сопротивлении и магнитосопротивлении других систем сплавов типа $(Y_{1-x}R_x)Co_2$, где R – магнитные РЗЭ, показано, что положительное магнитосопротивление является общей чертой для этого типа сплавов. Развита теоретическая модель этого явления.

Рассмотрены свойства системы сплавов $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$. В этой системе сплавов также наблюдается не ферми–жидкостное поведение при приближении к критической концентрации алюминия, при которой появляется слабо ферромагнитное основное состояние.

Пятая глава посвящена свойствам соединений $CuIr_2X_4$, где $X = S, Se$, и сплавов $Cu_{1-x}Zn_xIr_2X_4$. Эти соединения имеют структуру шпинелей и интересны тем, что в соединении с серой основное состояние – изолятор, а выше 230 К оно является металлом. Соединение с селеном является металлом, но под давлением претерпевает переход металл–изолятор. Это значит, что оба соединения находятся вблизи границы устойчивости металлического состояния. Приводятся результаты экспериментального изучения сопротивления и термоэдс соединений и сплавов $Cu_{1-x}Zn_xIr_2X_4$ при температурах от 2 К до 1000 К. Анализ этих результатов показал, что температурные зависимости свойств в металлической фазе имеют активационный характер и не могут быть описаны ни одним из известных для металлов механизмом.

В **Заключении** кратко сформулированы основные результаты диссертации.

На защиту выносятся следующие положения:

1. В результате обширного экспериментального исследования показа-

но, что высокотемпературный транспорт в магнитных, почти магнитных и других проводниках с сильными электрон–электронными корреляциями определяется тонкой структурой электронного энергетического спектра в окрестности энергии Ферми. Развита процедура, позволяющая извлечь из температурных зависимостей термоэдс и электрического сопротивления информацию о структуре плотности электронных состояния вблизи энергии Ферми.

2. Обнаружено большое положительное магнитосопротивление в ферромагнитной фазе в структурно неупорядоченных металлических системах с зонным метамагнетизмом. На примере сплавов $(Y_{1-x}R_x)Co_2$, где R – магнитные РЗЭ, и сплавов $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ показано, что сочетание пространственных флуктуаций обменного поля или локальных восприимчивостей с зонным метамагнетизмом приводит к формированию частично упорядоченного магнитного состояния системы делокализованных электронов, которое характеризуется статическими флуктуациями амплитуды локальной намагниченности. Рассеяние на этих флуктуациях дает большой дополнительный вклад в сопротивление при низких температурах. Внешнее магнитное поле или давление изменяют объемное соотношение фаз с высокой и низкой локальной намагниченностью и приводят, в зависимости от состава сплава, к росту или падению сопротивления. Развита теоретическая модель этого явления.
3. Установлено, что термоэдс в сплавах с частичным магнитным порядком определяется рассеянием электронов проводимости на границах фаз с высокой и низкой намагниченностью делокализованных электронов, а изменение термоэдс в магнитном поле – изменением объемной доли этих фаз.
4. Обнаружено не ферми–жидкостное поведение электрического со-

противления в сплавах $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$ и $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ вблизи ферромагнитной фазовой границы. В парамагнитных сплавах $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$ ($x = 0.1 - 0.15$) во внешнем магнитном поле выше 8 тесла сопротивление при низких температурах меняется с температурой по закону: $\rho \propto T^{1.2}$ в то время как фундаментальным результатом теории Ферми–жидкости является зависимость $\rho \propto T^2$. В парамагнитных сплавах $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ ($x=0.1 - 0.12$) сопротивление является почти линейной функцией температуры. Внешнее магнитное поле восстанавливает ферми–жидкостное поведение в этих сплавах.

5. Экспериментально доказан аномальный характер электронного транспорта в металлической фазе соединений $CuIr_2S_4$ и $CuIr_2Se_4$. Электрическое сопротивление $CuIr_2Se_4$ в широком диапазоне температур от 2 К до (по крайней мере) 1000 К с высокой точностью описывается зависимостью $\rho - \rho_0 = a \exp \left[- \left(\frac{T^*}{T} \right)^n \right]$, где $n = 0.5$ или 1. Аналогичная зависимость наблюдается в соединении $CuIr_2S_4$ при температурах выше температуры перехода металл–изолятор (230 К). Показано, что такой аномальный тип зависимости электрического сопротивления наблюдается и в других проводниках с сильной электрон–решеточной связью.

Полученные в работе результаты представляют основу нового научного направления, которое может быть сформулировано как “Электронный транспорт в проводниках вблизи границы устойчивости металлического состояния”

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов основывается на использовании проверенных экспериментальных методик, часть экспериментальных

данных подтверждены результатами независимых исследований. Интерпретация экспериментальных данных базируется на хорошо обоснованных современных теоретических моделях.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на:

1. Международной конференции по электронной структуре и свойствам соединений редких земель и актинидов. Санкт-Пёлтен, Австрия. 3–6 сентября 1984 г.
2. Международном симпозиуме “Высокочистые материалы в науке и технологии”, Дрезден, ГДР, 6–10 мая 1985 г.
3. 8 Международной конференции по термоэлектрическому преобразованию энергии. 10–13 июля, 1989 г. Нанси, Франция.
4. Международной конференции по физике переходных металлов. 31 мая – 3 июня 1988 г. Киев, СССР.
5. VIII Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ. 20–22 сентября 1988 г. Новосибирск.
6. 11 Международной конференции по термоэлектрикам. 7–9 октября 1992 г. Арлингтон, США.
7. 13 Международной конференции по термоэлектрикам. 30 августа – 1 сентября 1995 г. Канзас Сити, США.
8. 59 конференции Немецкого Физического Общества. 1995 г. Берлин, Германия.
9. 14 Международной конференции по термоэлектрикам. 1995 г. Санкт-Петербург.

10. 9 Международной конференции по жидким и аморфным металлам. 27 августа–1 сентября 1995 г. Чикаго, США.
11. Международной конференции по магнетизму. 27 июля–1 августа 1997 г. Каирнс, Австралия.
12. 16 Международной конференции по термоэлектрикам. 24–28 мая 1998 г. Нагоя, Япония.
13. Международной конференции по сильно коррелированным электронным системам. 24–28 августа 1999 г. Нагано, Япония.
14. Международной конференции по магнетизму. 6–11 августа 2000 г. Ресифе, Бразилия.
15. Международной конференции по сильно коррелированным электронным системам. 6–10 августа 2001 г. Анн Арбор, США.
16. XVIII Международной школе “Новые Магнитные Материалы Микроэлектроники”. 24–28 июня 2002 г. Москва.
17. 23 Международной конференции по физике низких температур. 20–27 августа 2002 г. Хиросима, Япония.
18. Международной конференции по магнетизму. 27 июля–1 августа 2003 г. Рим, Италия.
19. Международной конференции по сильно коррелированным электронным системам. 26–30 июля 2005 г. Вена, Австрия.
20. Международной конференции по магнетизму. 20–25 августа 2006 г. Киото, Япония.

Результаты неоднократно докладывались на семинарах ФТИ им.А.Ф. Иоффе, в Институте Физики Твердого Тела Токийского Университета,

Япония; в Институте Физики Твердого Тела и Материаловедения, Дрезден, Германия; в Институте Экспериментальной Физики Венского Технического Университета, г. Вена, Австрия; на физическом факультете университета Тохоку, Сендаи, Япония и университета Рюкю, Япония. Часть материала вошла в курс лекций по электронному транспорту в металлах, прочитанному автором в университете Рюкю, Япония.

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 65 статьях, из которых 2 опубликованы в энциклопедии, 4 – в монографиях, 51 – в отечественных и международных научных журналах, 8 – в трудах конференций. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Глава 1

Методика и техника эксперимента.

Особенностью эксперимента в данной работе является комплексное исследование свойств материалов в очень широком диапазоне температур: нижняя граница измерений составляет 1.5 К, а верхняя достигает 2000 К. Кроме того измерения транспортных свойств – электрического сопротивления и термоэдс проводились в магнитных полях до 15 Т и в условиях гидростатического давления до 2 ГПа. В большинстве случаев мы использовали оригинальную измерительную аппаратуру, которая была разработана и изготовлена нами. Некоторые устройства сейчас успешно используются в лабораториях Германии и Японии.

Ниже будут изложены основные принципы измерения термоэдс и сопротивления и приведено краткое описание принципиальных узлов измерительных установок.

1.1 Принципы измерения

1.1.1 Электрическое сопротивление

Принципиальная схема измерения электрического сопротивления следует из феноменологического определения электрического сопротивления:

$$j = \frac{1}{\rho} \cdot E.$$

Или,

$$\rho = \frac{E}{j}.$$

Здесь ρ обозначает удельное электрическое сопротивление, которое зависит от свойств проводника, от температуры, но не зависит от геометрической формы и размеров проводника. j - обозначает плотность электрического тока, E - электрическое поле внутри проводника. Поэтому, для того, чтобы определить ρ , необходимо измерить электрическое поле E в проводнике, когда по нему протекает ток с плотностью j . Однако на практике эти величины не измеряются. Практически измеряемыми величинами являются полный ток через образец (J), и падение напряжения между двумя точками “1” и “2” на поверхности образца (ΔU), (Рис. 1.1). В общем случае существуют следующие соотношения между J и j , ΔU и E :

$$\Delta U = \int_1^2 E dl$$
$$J = \int_A j dA,$$

где A – сечение образца, перпендикулярное вектору тока. При определенных условиях эти выражения можно упростить:

1. Образец однороден в том смысле, что электропроводность одинакова везде внутри образца.
2. распределение тока внутри образца также однородно.

При этих условиях электрическое поле $E = \rho \cdot j$ внутри образца постоянно, и мы имеем:

$$\Delta U = E \cdot l$$

$$J = j \cdot A,$$

где l - расстояние между потенциальными зондами. Поэтому, $E = \frac{\Delta U}{l}$ и $j = \frac{J}{A}$, и сопротивление можно определить по измеряемым величинам

ΔU и J :

$$\rho = \frac{\Delta U A}{J l}.$$

Кроме этого нужно учитывать, что сопротивление, как правило, сильно зависит от температуры. Если температура не постоянна внутри образца, то даже для однородного материала сопротивление будет различным в разных местах образца и определение сопротивления по измеренным ΔU и J может приводить к значительным ошибкам. Это довольно важное замечание, поскольку при измерении сопротивления в объеме образца всегда выделяется энергия (тепло Джоуля). В единице объема образца благодаря этому эффекту генерируется количество теплоты, определяемое законом Джоуля-Ленца:

$$Q_j = j \cdot E = j^2 \cdot \rho.$$

Чтобы уменьшить влияние теплоты Джоуля на измерения сопротивления нужно использовать по возможности меньшие плотности тока и обеспечивать хороший тепловой контакт образца с теплоотводом.

Из этого обсуждения становится понятным классический вариант метода измерения электрического сопротивления. Он показан на рисунке 1.1. В этом методе образец должен быть приготовлен в виде длинной, тонкой и однородной проволоки. Проволока должна находиться в электрически непроводящей среде, обладающей достаточно высокой теплопроводностью, которая поглощает тепло, выделяющееся в образце и сводит к минимуму градиент температуры в образце. Когда образец приготовлен в виде тонкой длинной проволоки можно использовать низкую плотность измерительного тока j , сокращая таким образом количество теплоты Джоуля, в тоже время можно поддерживать достаточно большое для точных измерений падение напряжения ΔU за счет увеличения расстояния l между потенциальными зондами. Однако этот метод практически используется редко. Во-первых, образцы в виде длинных проволок неудобны, когда измерения проводятся в камерах с ограниченным

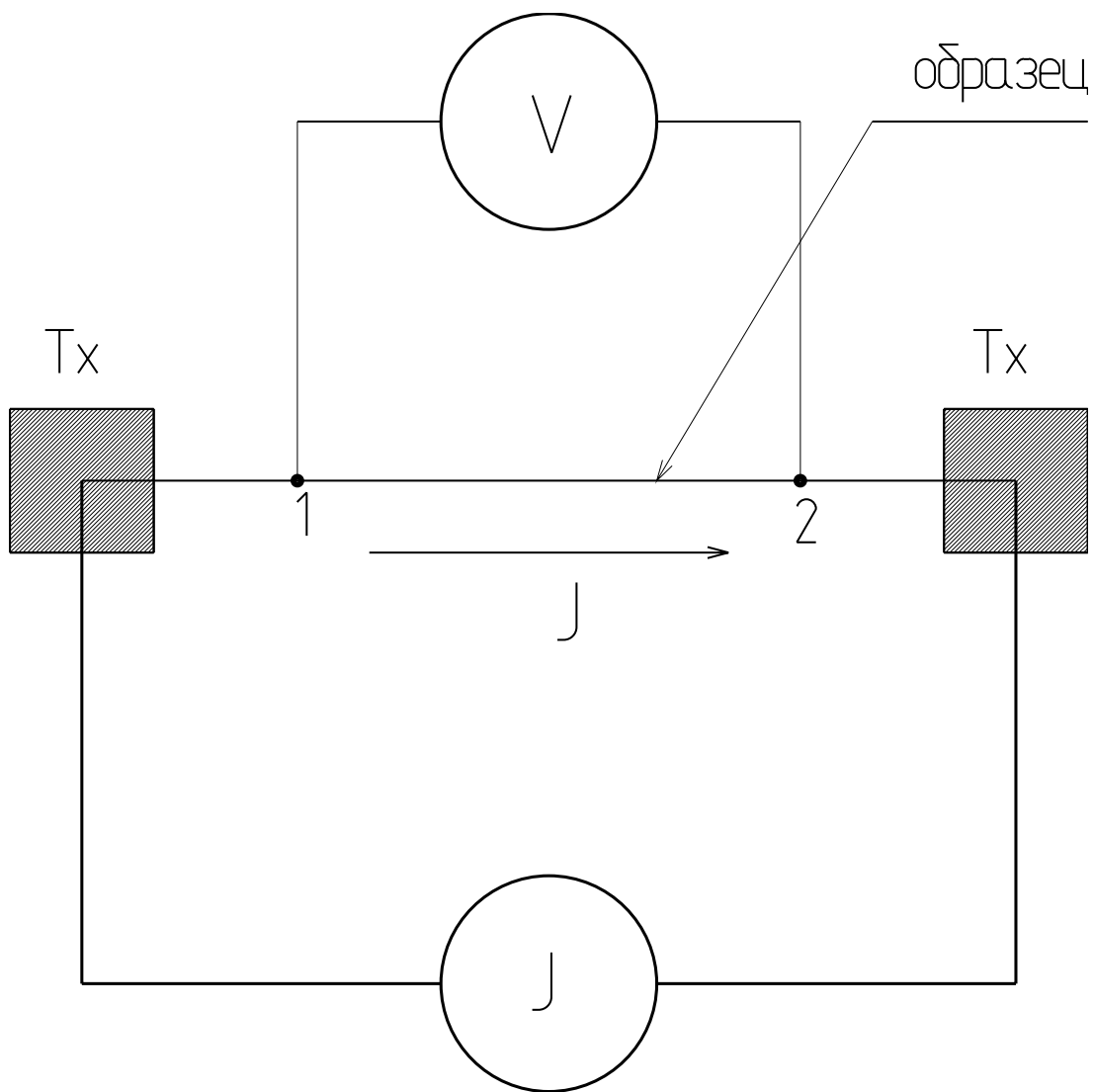


Рис. 1.1: Схема классического метода измерения электрического сопротивления.

объемом, таких как криостаты при измерениях при низких температурах, или вакуумные камеры, при высокотемпературных измерениях. Еще более важным является то, что большинство материалов, представляющих интерес для экспериментального изучения, трудно, а часто и невозможно, приготовить в виде длинных и достаточно однородных проволок. Поэтому обычно используются короткие образцы в форме цилиндра или параллелепипеда, или тонкие пленки. Точность измерения сопротивления таких образцов обычно ниже, чем при классической конфигурации.

Схема измерения электрического сопротивления коротких образцов показана на Рис. 1.2. Образец для таких измерений должен иметь как

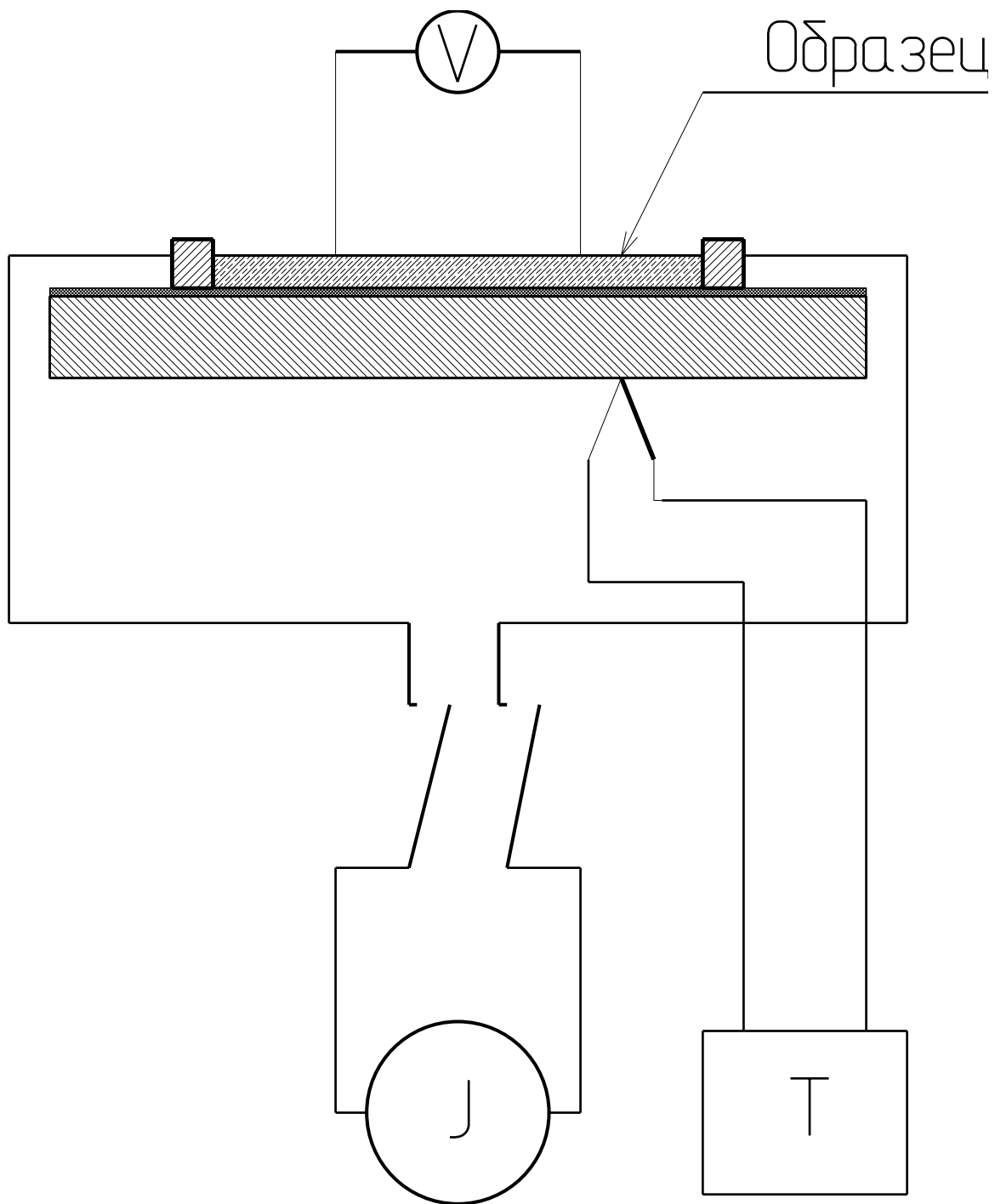


Рис. 1.2: Схема измерения сопротивления коротких образцов.

правило простую геометрическую форму, позволяющую точно определить плотность тока и градиент потенциала в образце. Конечно для точ-

ного измерения образец должен быть однородным, а токовые контакты должны обеспечивать равномерное распределение тока в образце. Обычно сопротивление сильно меняется с температурой, поэтому при измерении сопротивления необходимо также точно задавать и определять температуру образца.

Анализ погрешностей

Погрешности в измерениях электрического сопротивления можно разделить на 3 категории. Во-первых, это ошибки измерения электрических сигналов, т.е. разности потенциалов, величины тока. Во-вторых, это ошибки связанные с геометрией образца и измерительных электродов. И наконец, в третьих, есть ошибки связанные с изменением температурного режима образца в процессе измерения.

Ошибки первого рода присущи всем измерениям электрических сигналов и не являются специфическими для измерения электронных транспортных свойств. При использовании современного измерительного оборудования и правильной организации измерительной схемы эти ошибки как правило не являются фактором, ограничивающим точность измерений. Исключение составляют пожалуй очень низкие температуры и очень чистые вещества, когда холодопроизводительность криостата ограничивает величину измерительного тока, а при малом сопротивлении образца соответствующая разность потенциалов очень мала. Эти случаи однако не характерны для настоящей работы, поэтому они не анализируются здесь отдельно.

Ошибки, связанные с геометрией образца и электродов представляют пожалуй основную проблему в большинстве случаев. При измерении сопротивления реально измеряемой величиной является полное сопротивление образца между потенциальными зондами:

$$R = \frac{\Delta U}{J}.$$

Чтобы получить удельное сопротивление образца необходимо знать сечение образца (A) и расстояние между потенциальными зондами (l):

$$\rho = R \frac{A}{l}.$$

Можно выделить четыре варианта ошибок связанных с геометрическим фактором.

1. Самый простой – неточности в определении размеров и формы образца. Пусть образец имеет например форму параллелепипеда с типичными размерами $2 \times 2 \times 10$ мм³. При обычных методах обработки образца и измерений длин, типичная ошибка определения размера составляет порядка 0.01 мм. Эта ошибка включает в себя как собственно неточность измерения расстояния, так и несовершенство формы и поверхности образца. Такая погрешность приводит к ошибке определения сечения $\frac{\Delta A}{A}$ в 1%.

Погрешность в определении l , которая включает в себя как ошибку в измерении длины, так и конечный размер потенциального контакта, составляет порядка 0.1 мм.

Таким образом полная ошибка в определении геометрического фактора составляет

$$\frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta l}{l} = 0.02,$$

т.е. 2%. Это предел точности измерения сопротивления обычным 4-зондовым методом с использованием массивных образцов. Эту точность можно несколько повысить, при использовании специальной прецизионной технологии изготовления образца и измерения его размеров. Однако такие методы не применимы при относительно массовых измерениях.

2. Вторым важным фактором, определяющим точность определения геометрического фактора, а значит и точность определения удельного сопротивления является распределение тока в образце. В идеале

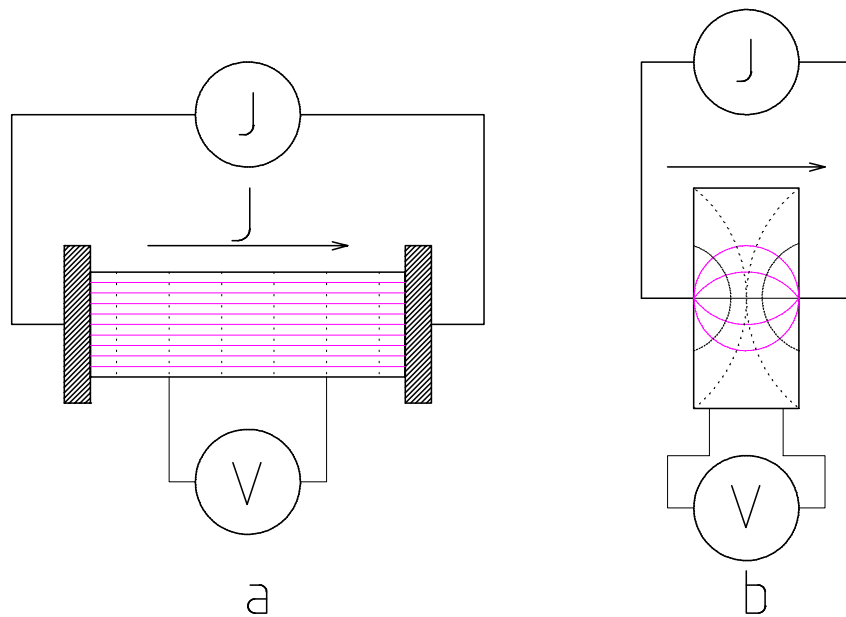


Рис. 1.3: Распределение тока в образце при измерении сопротивления, сплошные линии показывают распределение тока, а пунктирные – эквипотенциальные линии. **а.** Однородное распределение тока, при этом распределение потенциала на поверхности образца совпадает с распределением потенциала внутри образца. **б.** Распределение тока сильно неоднородно. Распределение потенциала на поверхности образца и в объеме сильно различаются. Это приводит к ошибкам при измерении сопротивления.

распределение тока в образце при измерении сопротивления должно быть однородным, Рис. 1.3а. В этом случае токовые линии параллельны оси образца, а распределение потенциала на поверхности образца, где оно может быть измерено, такое же как и в объеме. Однако, в большинстве случаев при измерении сопротивления используются точечные токовые контакты, в этом случае распределение тока в образце вообще говоря не однородно, Рис. 1.3б. В результате распределение потенциала на поверхности образца может существенно отличаться от распределения в объеме. Чтобы минимизировать эту ошибку необходимо, чтобы расстояние между ближайшими токовыми и потенциальными контактами было (для хорошо проводящих образцов) больше, чем наибольший поперечный размер образца. При увеличении сопротивления материала это расстояние

должно также увеличиваться. Кроме того полезно иметь токовые контакты выполненные в виде нескольких точечных контактов.

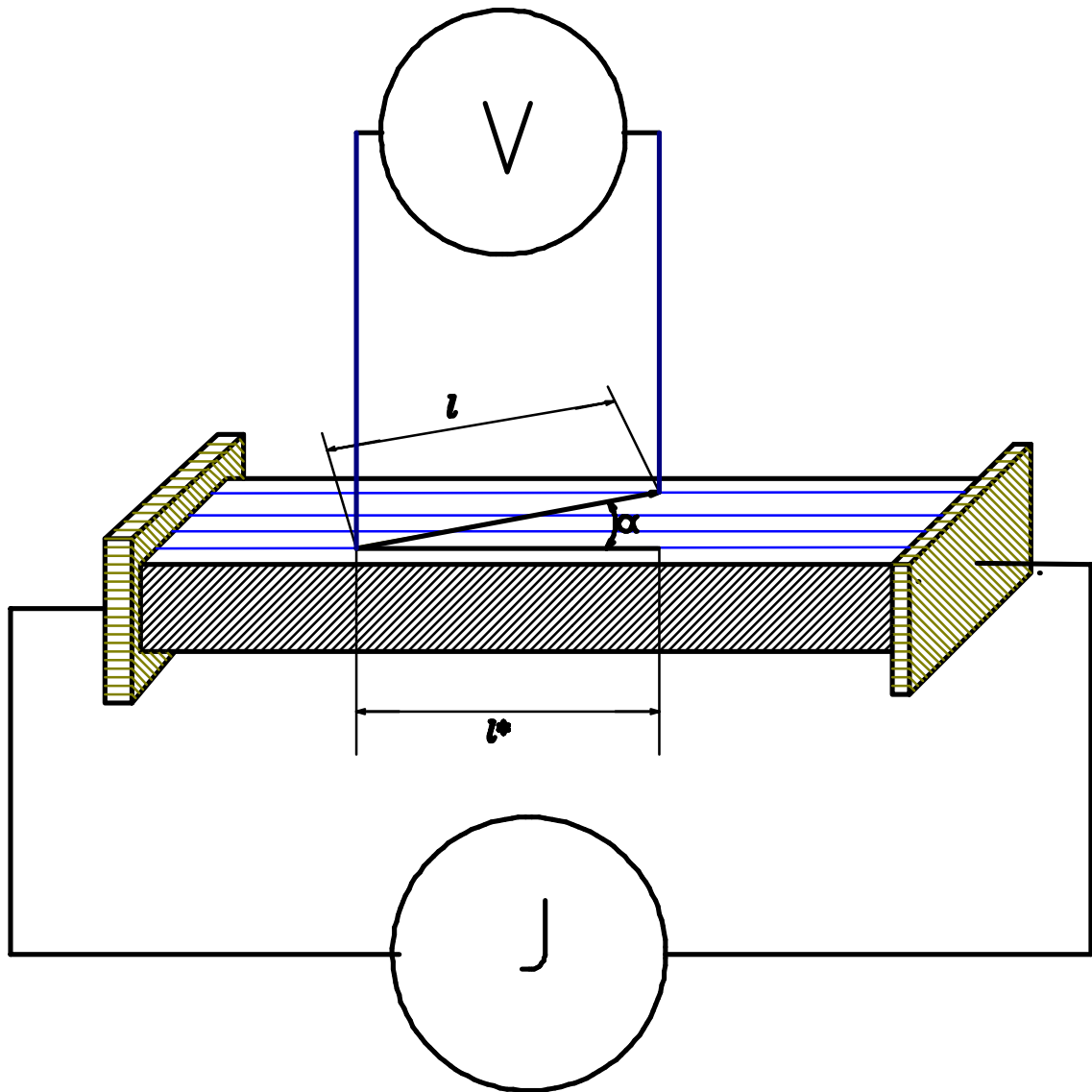


Рис. 1.4: Схема возникновения ошибки в измерении сопротивления из-за неправильного расположения потенциальных зондов относительно токовых линий.

3. Потенциальные зонды должны быть расположены вдоль линий тока, Рис. 1.4. Если потенциальные зонды расположены вдоль линии, направленной под углом α относительно токовых линий, эффективная длина будет $l^* = l \cos(\alpha)$. При небольших углах ошибку можно

выразить следующим образом:

$$\Delta l = |l^* - l| = l(1 - \cos \alpha) \simeq l \cdot \alpha^2,$$

и

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha^2.$$

Ошибка в расположении зондов в 6° приводит к ошибке в определении сопротивления в 1%.

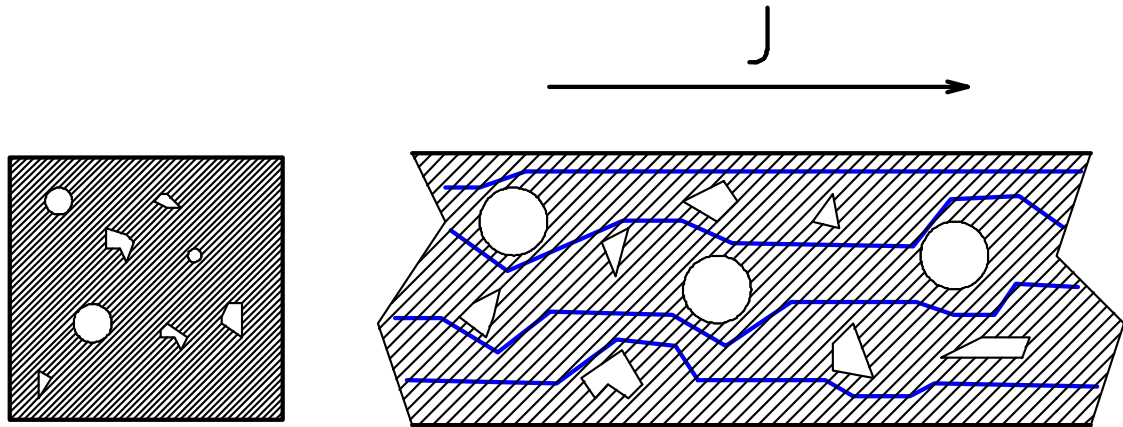


Рис. 1.5: Схема возникновения ошибки в измерении сопротивления из-за механических дефектов образца.

4. Наиболее часто встречающимися и приносящими наибольшие неприятности являются ошибки, связанные с механическим несовершенством образцов, Рис. 1.5. Это могут быть поры, трещины, неоднородности по составу и т.д. Нет общего рецепта по минимизации такого рода ошибок. До некоторой степени ошибки, связанные с наличием пор, можно сократить вводя поправки, пропорциональные отклонению фактической плотности образца от теоретической, вычисленной исходя из структурных данных.

Нужно также отметить, что геометрический фактор приводит к ошибкам и в определении температурного коэффициента сопротивления $\frac{d\rho}{dT}$.

Ошибки, связанные с изменением теплового режима образца в процессе измерения. Можно выделить два типа явлений, приводящих к таким ошибкам. Во-первых, это изменение температуры образца из-за нагрева током при измерении. Поскольку теплота, выделяемая в образце, равна $J^2 R$, то уменьшение тока при измерениях позволяет решить эту проблему. Исключение опять могут представлять очень низкие (ниже 1 К) температуры. Второй тип представляют ошибки, связанные с изменением распределения температуры в образце из-за термоэлектрических эффектов, главным образом из-за влияния эффекта **Пельтье**. Поскольку система токовых контактов и образец представляют собой неоднородную электрическую цепь, при пропускании тока на одном контакте с образцом будет выделяться тепло Пельтье, а на другом – поглощаться, приводя в возникновению в образце градиента температуры. На Рис. 1.6 представлена временная диаграмма изменения разности потенциалов на образце в процессе измерения сопротивления с учетом эффекта Пельтье. Мы считаем, что в исходном состоянии, при выключенном токе в образце

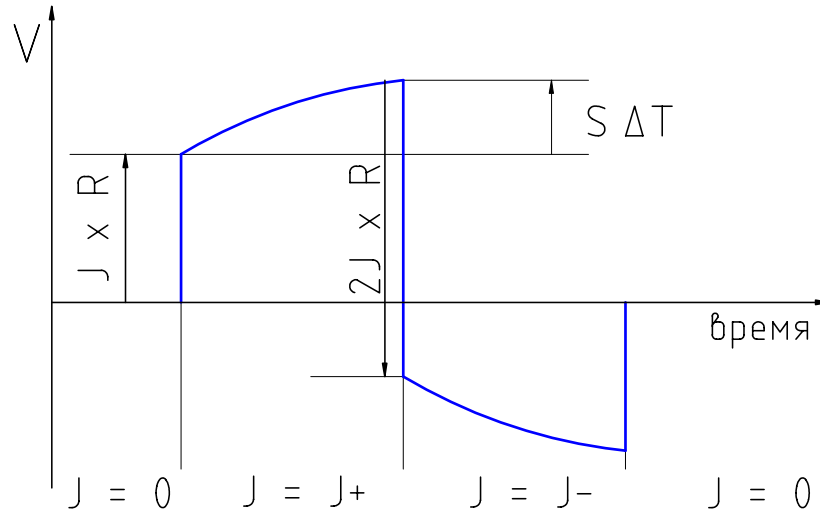


Рис. 1.6: Временная диаграмма изменения разности потенциалов на образце при измерении сопротивления.

нет градиента температуры, поэтому сигнал $\Delta U_0 = 0$. При включении тока J^+ из-за конечной теплоемкости образца и контактов, температура

контакта в первый момент не изменяется и сразу после включения тока выходной сигнал равен:

$$\Delta U^+ = R \cdot J^+.$$

Однако благодаря эффекту Пельтье в образце создается поток тепла от одного токового контакта к другому, и возникает градиент температуры. Поэтому возникает дополнительная разность потенциалов, так что полная разность потенциалов между зондами равна:

$$\Delta U^+ = R \cdot J + S \cdot \Delta T(t),$$

здесь S – относительная термоэдс пары **образец - потенциальный контакт**, а ΔT – разность температур между потенциальными контактами. Эта разность растет со временем со скоростью, зависящей от теплоемкости системы и стабилизируется на уровне, который определяется балансом между скоростью генерации тепла на контактах, теплопроводностью образца и условиями его теплообмена со средой. Предположим, для оценки максимальной величины эффекта, что теплообмен образца со средой отсутствует, так что, в стационарных условиях, все тепло, создаваемое на одном контакте образца с токоподводом, проходит через образец и поглощается на другом контакте. При прохождении тока с плотностью j на контакте токоподвода с образцом генерируется тепловой поток

$$q_P = \pi \cdot j,$$

где π – коэффициент Пельтье пары **токоподвод–образец** [6]. В стационарных условиях и при отсутствии теплообмена со средой весь этот поток проходит через образец благодаря теплопроводности:

$$q = -\kappa \cdot \nabla T,$$

здесь κ – коэффициент теплопроводности образца. Из условия баланса потоков можно определить градиент температуры:

$$q_P = -q,$$

$$\nabla T = \frac{\pi \cdot J}{\kappa}.$$

Нас интересует отношение падения напряжения на образце, возникающего при прохождении тока: $\Delta U_\rho = J \cdot R = j \cdot A \cdot \rho \frac{l}{A} = j \cdot l \cdot \rho$, к разности потенциалов, связанной с градиентом температуры $\Delta U_{\text{thermo}} = \nabla T \cdot S \cdot l$:

$$\frac{\Delta U_{\text{thermo}}}{\Delta U_\rho} = \frac{\pi \cdot j \cdot S \cdot l}{\rho \cdot j \cdot \kappa \cdot l} = T \frac{S^2}{\rho \cdot \kappa}.$$

При выводе последнего выражения было использовано соотношение Онзагера [6]:

$$\pi = T \cdot S.$$

Как видно отношение $\frac{\Delta U_{\text{thermo}}}{\Delta U_\rho}$ определяется безразмерной величиной $T \frac{S^2}{\rho \cdot \kappa}$, которая в термоэлектрическом преобразовании энергии носит название коэффициента термоэлектрической эффективности материала. Для хороших термоэлектрических материалов эта величина может быть порядка единицы. Однако для металлов она не превышает величины порядка 0.01. Важно, что погрешность связанная с эффектом Пельтье не зависит от направления или величины тока или геометрии образца. Поэтому ее невозможно устранить меняя эти параметры эксперимента. Погрешность можно существенно уменьшить двумя способами:

1. Правильная конструкция держателя образца должна обеспечивать хорошую тепловую связь образца с окружающей средой, которая абсорбирует выделяющееся в образце тепло и обеспечивает однородное распределение температуры в образце. Очень эффективна в этом смысле газовая среда с высокой теплопроводностью, по совокупности свойств гелий является видимо лучшей средой.
2. Сам процесс измерения сигналов должен быть правильно организован. Из диаграммы 1.6 понятно, что измерения падения напряжения необходимо производить как можно быстрее, непосредственно перед и сразу после переключения тока (включения, выключения или изменения направления).

1.1.2 Термоэдс

Принцип измерения термоэдс показан на Рис. 1.7. Он основан на определении коэффициента термоэдс \hat{S} из феноменологического соотношения, связывающего градиент температуры с возникающим в проводнике электрическим полем:

$$\vec{E} = \hat{S} \nabla T \quad (1.1)$$

Разность потенциалов ΔU , измеряемая вольтметром между точками “1”

$$\begin{aligned} J &= 0 \\ T_1 &< T_2 \end{aligned}$$

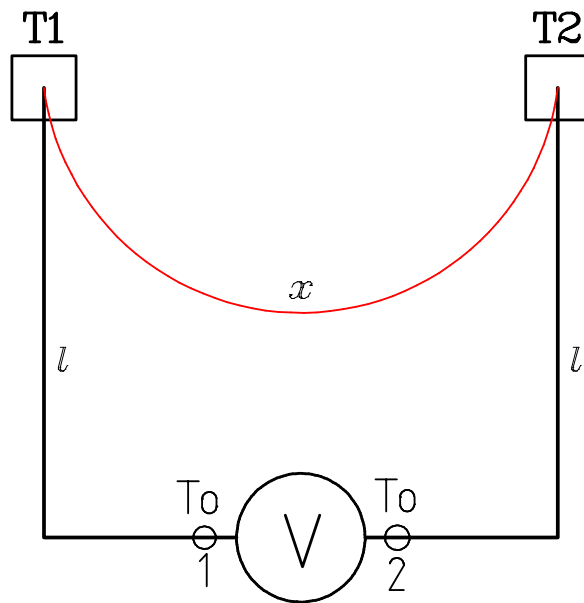


Рис. 1.7: Схема измерения термоэдс.

и “2”, находящимися при одинаковой температуре T_0 , равна:

$$\Delta U = - \int_1^2 \vec{E} \cdot d\vec{l} = - \int_1^2 (\hat{S} \cdot \nabla T) \cdot d\vec{l} \quad (1.2)$$

В случае когда материалы “l” и “x” изотропны и однородны это выражение можно существенно упростить:

$$\begin{aligned} & (\hat{S} \cdot \nabla T) \cdot d\vec{l} \longrightarrow S \cdot dT \\ \Delta U = & - \left(\int_{T_0}^{T_1} S_l dT + \int_{T_1}^{T_2} S_x dT + \int_{T_2}^{T_0} S_l dT \right) = - \int_{T_1}^{T_2} (S_x - S_l) \cdot dT. \quad (1.3) \end{aligned}$$

Существует два прямых метода измерения термоэдс: исторически первый и концептуально наиболее простой **интегральный метод**; и практически наиболее часто используемый **дифференциальный метод**.

Интегральный метод

Это наиболее простой и надежный метод для измерения термоэдс. Он реализуется когда, допустим температура T_1 фиксирована, а температура T_2 изменяется, и разность потенциалов измеряется как функция этой температуры:

$$\Delta U = - \int_{T_1}^T (S_x - S_l) \cdot dT, \quad (1.4)$$

Отсюда

$$S_x(T) - S_l(T) = - \frac{d\Delta U}{dT}. \quad (1.5)$$

Эксперимент состоит в сущности в измерении эдс термопары, образованной исследуемым материалом с термоэдс S_x и материалом с известной термоэдс S_l . Этот второй материал принято называть электродом сравнения. Помимо разности потенциалов в этом методе необходимо измерять температуру (T) контакта исследуемого материала и электрода сравнения. Экспериментальная схема для измерения термоэдс интегральным методом показана на Рис. 1.8. Практически важным недостатком этого метода является то, что образцы должны приготавливаться в виде однородных проволок. Многие материалы, которые представляют интерес с точки зрения исследования термоэлектрических свойств, приготовить в

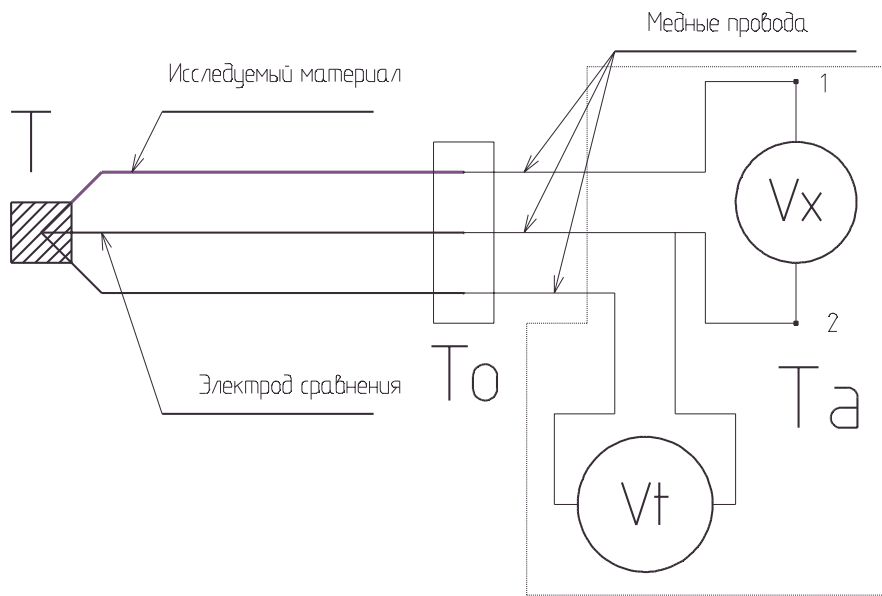


Рис. 1.8: Схема интегрального метода для измерения термоэдс.

таким виде очень трудно или невозможно. Поэтому этот метод измерения термоэдс используется сейчас очень редко.

Дифференциальный метод измерения термоэдс

В отличие от интегрального метода, дифференциальный метод предназначен для измерения термоэдс с использованием коротких образцов произвольной формы, включая тонкие пленки. Поэтому подавляющее число измерений термоэдс выполняется с использованием этого метода. Схема дифференциального метода измерения термоэдс показана на Рис. 1.9. Измеряемая разность потенциалов равна:

$$\Delta U = - \int_{T_1}^{T_2} (S_x - S_l) \cdot dT. \quad (1.6)$$

При условии, что

$$\Delta T = T_2 - T_1 \ll T_1 + T_2$$

это выражение можно представить как

$$\Delta U = - (S_x - S_{\text{ref}})_T \cdot \Delta T, \quad (1.7)$$

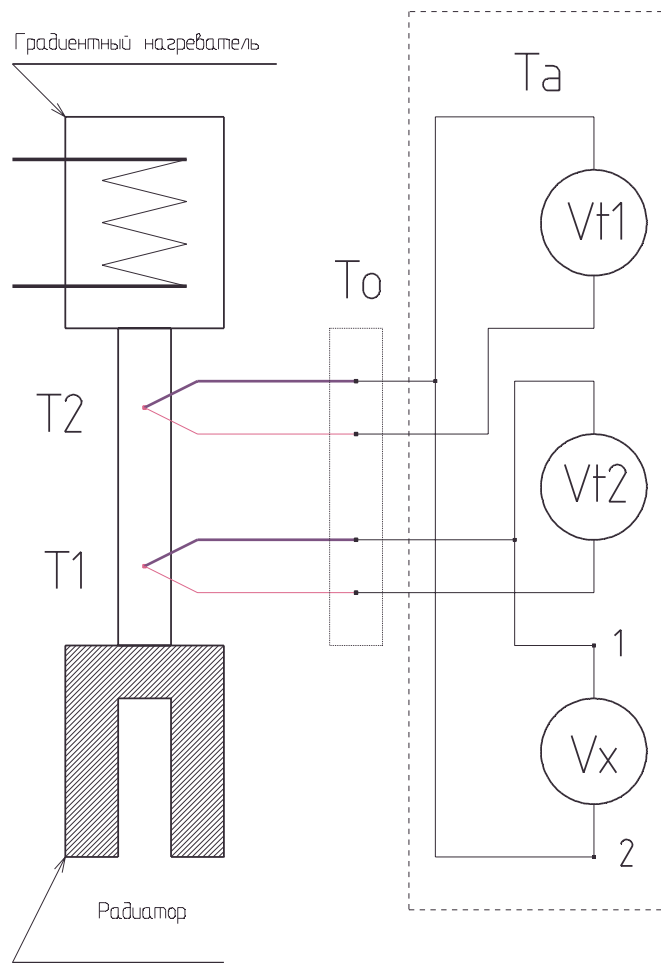


Рис. 1.9: Схема дифференциального метода измерения термоэдс. Тепловой поток, генерируемый градиентным нагревателем, проходит сквозь образец и создает в нем градиент температуры. Разность температур между двумя точками на поверхности образца измеряется с помощью термопар. Одноименные ветви термопар используются для измерения разности потенциалов между этими точками образца.

здесь $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$, а S_{ref} – термоэдс электрода сравнения. Отсюда следует формула, которая используется в экспериментальной практике:

$$S_x = -\frac{\Delta U}{\Delta T} + S_{\text{ref}}. \quad (1.8)$$

1.1.3 Абсолютная термоэлектрическая шкала

Чтобы определить абсолютную термоэдс исследуемого материала S_x необходимо знать абсолютную термоэдс электрода сравнения S_{ref} . Это принципиальный момент в измерениях термоэдс. Не существует прямо-

го метода измерения абсолютной термоэдс. Возможность определения абсолютной термоэдс основана на двух физических явлениях:

1. Соотношениях симметрии кинетических коэффициентов Онзагера и следующих из них соотношениях между коэффициентом термоэдс и коэффициентом Томсона.
2. На свойстве сверхпроводников: $E = 0$ внутри сверхпроводника. Отсюда в частности следует, что термоэдс сверхпроводника равна нулю.

На основе этих двух явлений была определена абсолютная термоэдс ряда материалов. Свинец, медь и платина являются в настоящее время основными материалами электродов сравнения. Набор этих данных образует **абсолютную термоэлектрическую шкалу**. Эта шкала была создана на основе экспериментальных данных о коэффициенте Томсона μ_T . Коэффициент Томсона определяет количество дополнительного (к теплоте Джоуля) тепла q_T , выделяющееся при прохождении тока через однородный проводник при наличии градиента температуры: $q_T = \mu_T j \nabla T$. Абсолютная термоэдс может быть вычислена из коэффициента Томсона согласно соотношению Онзагера:

$$S = \int_0^T \frac{\mu_T}{t} dt. \quad (1.9)$$

Само по себе это соотношение также не позволяет определить абсолютную термоэдс материала, поскольку требует информации о коэффициенте Томсона в интервале температур от нуля до T , что принципиально невозможно. Однако положение спасают сверхпроводники, для которых в сверхпроводящем состоянии, т.е. при $T < T_c$, $S = 0$. Поэтому для таких материалов достаточно знать коэффициент Томсона только при температурах $T > T_c$.

Первая термоэлектрическая шкала была создана Ништремом (Nyström) [131], она основана на его измерениях коэффициента Томсона меди при температурах от 723 К до 1023 К и на низкотемпературных данных Борелиуса [16]. Основываясь на данных об абсолютной термоэдс меди, Ништрем, также впервые, определил абсолютную термоэдс платины. Позднее Рудницкий [220] экстраполировал данные Ништрема для платины до 1473 К. Кьюсак и Кендалл [45] проделали большую работу по компиляции данных о коэффициенте Томсона и вычислили абсолютную термоэдс ряда металлов в широком диапазоне температур, в том числе для платины до 2000 К, а для молибдена и вольфрама до 2400 К (с использованием данных о коэффициенте Томсона, полученных Ландером [107]). Наиболее точная термоэлектрическая шкала была построена Робертсом в результате многолетней работы по измерениям коэффициента Томсона свинца, меди и платины [143–145]. Были выполнены измерения коэффициента Томсона для свинца при температурах от 7 К (т.е. от температуры сверхпроводящего перехода) до 600 К (практически до температуры плавления). Коэффициент Томсона меди был измерен до 873 К, а для платины и вольфрама до 1600 К. На основе этих данных была создана термоэлектрическая шкала, перекрывающая интервал температур от 0 К до 1600 К. Согласно оценкам Робертса его термоэлектрическая шкала имеет погрешность не более $\pm 0.01 \mu\text{V}/\text{K}$ при комнатной температуре, $\pm 0.02 \mu\text{V}/\text{K}$ при 600 К, $\pm 0.05 \mu\text{V}/\text{K}$ при 900 К и $\pm 0.2 \mu\text{V}/\text{K}$ при 1600 К. При более высоких температурах данные об абсолютной термоэдс гораздо менее точны. Это результаты расчета Кьюсака и Кендалла для платины, молибдена и вольфрама на основе данных Ландера о коэффициенте Томсона этих металлов. Погрешность этих данных при температуре 2000 К составляет порядка $\pm 2 \mu\text{V}/\text{K}$.

1.2 Установки для измерения термоэдс и сопротивления

Для выполнения экспериментальных задач в ходе работы был создан ряд оригинальных экспериментальных установок для измерения термоэдс и сопротивления. С помощью этих установок оба свойства можно измерять в уникально широком диапазоне температур: от 2 К до 2000 К.

1.2.1 Установка для измерения термоэдс и сопротивления при 2 К – 300 К.

Измерения термоэдс при низких температурах имеют специфику связанную с двумя обстоятельствами:

1. В дифференциальном методе измерения термоэдс перепад температуры на образце должен удовлетворять условию:

$$\Delta T \ll T.$$

2. Теплоемкость и холодопроизводительность криостата при низких температурах стремятся к нулю.

Поэтому при низких температурах необходимо выполнять измерения при очень маленьких перепадах температуры. В обычном дифференциальном методе измерения термоэдс уменьшение перепада приводит к увеличению ошибки в определении термоэдс, связанной с неоднородностью электрода сравнения. Поэтому при низких температурах необходимо использовать специальные варианты дифференциального метода. Классическим вариантом является метод измерения с переменным перепадом температуры. В этом методе при каждой температуре производится измерение зависимости разности потенциалов между двумя точками на образце от перепада температуры между этими точками. При условии, что

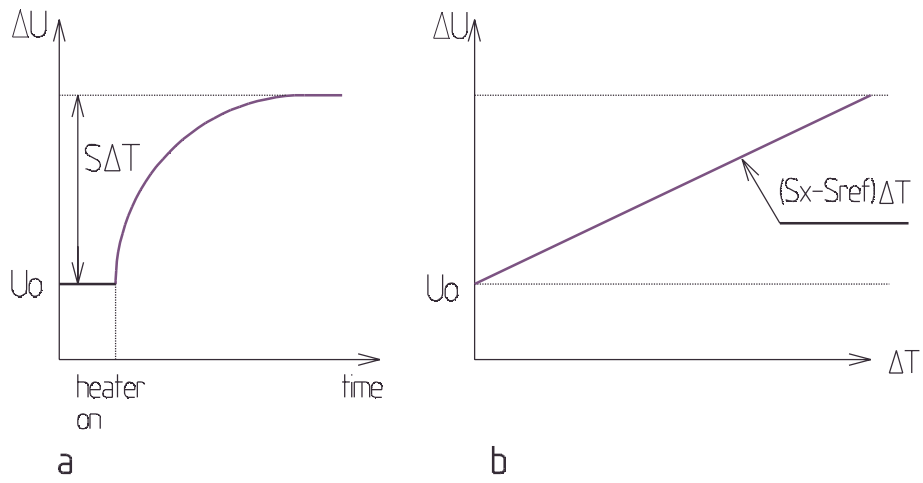


Рис. 1.10: **a**: зависимость перепада температуры в образце от времени после включения градиентного нагревателя (схематически). **b**: Зависимость разности потенциалов между двумя точками на образце от разности температур между этими же точками. При малых перепадах температуры и постоянной средней температуре образца эта зависимость линейна и наклон ее дает относительную термоэдс образца.

средняя температура образца постоянна, и при небольших перепадах, соотношение между разностью потенциалов и перепадом линейно:

$$\Delta U = - (S_x - S_{ref})_T \cdot \Delta T + U_0,$$

здесь U_0 – разность потенциалов связанная с неоднородностью электрода сравнения. Наклон этой зависимости дает истинную относительную термоэдс образца, Рис. 1.10**b**. Недостатком этого метода является необходимость поддержания постоянной средней температуры образца в условиях изменяющегося теплового потока через образец. Из-за этого эти измерения чрезвычайно трудоемки. Мы модифицировали этот метод, сохранив его главный признак: переменный перепад температуры. Основным отличием нашего метода является применение модуляции температурного градиента в образце с помощью двух одинаковых градиентных нагревателей, которые включаются попеременно. При этом средняя тепловая мощность, подводимая к образцу, и, соответственно, средняя температура образца остаются постоянными. Этот метод легко поддается автома-

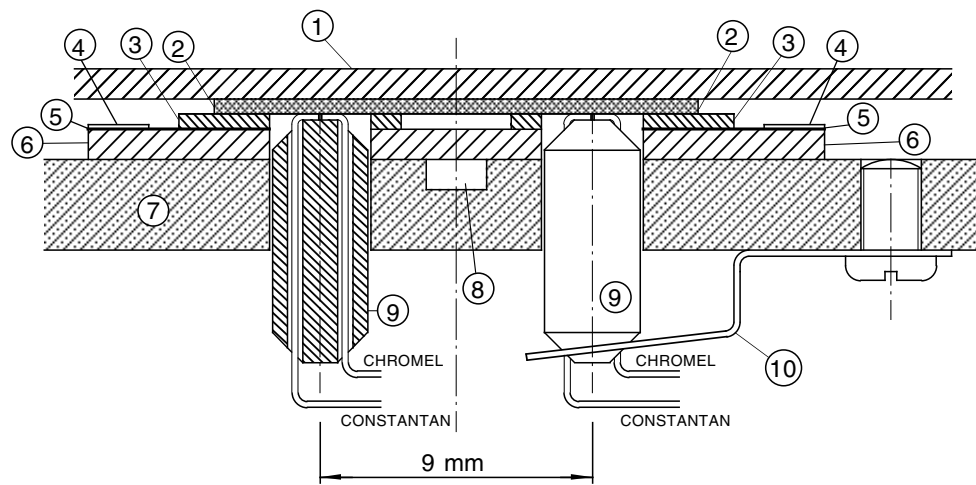


Рис. 1.11: Схема держателя образцов для измерения термоэдс при низких температурах (2 К – 300 К).

тизации и может применяться в динамическом режиме измерения температурных зависимостей термоэдс, т.е. без стабилизации температуры в каждой точке.

Схема наиболее важной части держателя образца показана на Рис. 1.11 [140, 141, 175, 180]. Образец (2) в виде пластины или пленки на подложке располагается на поддерживающей пластине (6) изготовленной из фольгированного стеклотекстолита. Тепловой контакт образца с пластиной осуществляется через тонкие пластинки из нитрида алюминия (3), которые приклеены эпоксидной композицией к медной фольге стеклотекстолитовой пластины (6). Рядом с AlN пластинками на фольге располагаются миниатюрные градиентные нагреватели (5). Вся эта конструкция смонтирована (приклеена эпоксидной композицией) на массивной пластине из бериллиевой бронзы (7), которая придает жесткость всей системе и выполняет роль стока тепла. Две хромель – константановых термопары смонтированы в двухканальных трубках из Al_2O_3 (9), проходящих через пластины (6) и (7). Термопары поджимаются к образцу пружинами (10) из бериллиевой бронзы. Сверху образец удерживается пластиной (1) из стеклотекстолита. Держатель помещается в медную ва-

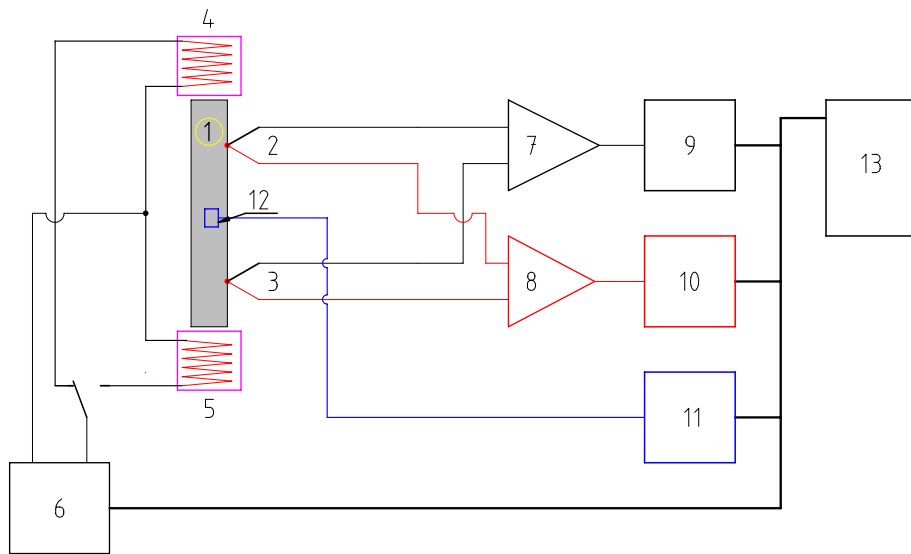


Рис. 1.12: Электрическая схема установки для измерения термоэдс при низких температурах. 1–образец; 2, 3 – термопары; 4, 5–градиентные нагреватели ; 6 – управляемый источник тока; 7, 8 – усилители постоянного тока; 9–11 – цифровые вольтметры; 12 – терморезистор; 13 – компьютер.

куумную камеру.

Электрическая схема установки показана на Рис. 1.12. Для определения термоэдс необходима информация о трех величинах:

- Температуре образца (T).
- Перепаде температуры между точками контакта электрода сравнения с образцом (ΔT).
- И собственно термоэлектродвижущую силу между этими точками

$$\Delta U_x = -(S_x - S_{ref})\Delta T.$$

Температура образца измеряется с помощью терморезистора, находящегося непосредственно под образцом ((8) на Рис. 1.11). Сигнал с этого резистора измеряется цифровым вольтметром DV3 и передается на компьютер для обработки. Перепад температуры на образце определяется по дифференциальной схеме. Для этого измеряются два сигнала:

1. Напряжение в цепи *константановая ветвь термопары 1 – образец – константановая ветвь термопары 2*: $U_x^k = -(S_x - S_{cnst})\Delta T$
2. Напряжение в цепи *хромелевая ветвь термопары 1 – образец – хромелевая ветвь термопары 2*: $U_x^c = -(S_x - S_{crm})\Delta T$.

Перепад определяется из разности:

$$U_x^k - U_x^c = (S_{cnst} - S_{crm}) \Delta T,$$

здесь $(S_{cnst}(T) - S_{crm}(T))$ – известная градуировочная функция термопары.

Перепад температуры ΔT , а также U_x являются периодическими функциями, Рис. 1.13. Период модуляции ΔT составляет около 10 сек, а амплитуда модуляции порядка 0.1–0.2 К. Для того, чтобы обеспечить измерение термоэдс с разрешением порядка $0.1 \mu\text{V}/\text{K}$ при такой величине перепада температуры необходимо измерять напряжение с разрешением порядка 1 нВ. Это исключает возможность мультиплексирования аналоговых сигналов. Поэтому сигналы U_x^k и U_x^c усиливаются двумя прецизионными малощумящими усилителями постоянного тока и затем синхронно оцифровываются цифровыми вольтметрами DV1 и DV2 и вводятся в компьютер для обработки. Наиболее простой метод обработки сигналов для получения термоэдс – это использование узких участков зависимостей U_x^k и U_x^c от времени в области относительной стабилизации перепада температуры, непосредственно перед переключением градиентных нагревателей, как показано на Рис. 1.13.

$$\begin{aligned} \overline{U_x^k} &= \frac{1}{2} (U_x^{k+} - U_x^{k-}) = -\frac{1}{2} [(S_x - S_{cnst}) \Delta T^+ + U_0] - \\ &\frac{1}{2} [(S_x - S_{cnst}) \Delta T^- + U_0] = -(S_x - S_{cnst}) \frac{\Delta T^+ + \Delta T^-}{2}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

И аналогично для хромеля:

$$\begin{aligned} \overline{U_x^c} &= \frac{1}{2} (U_x^{c+} - U_x^{c-}) = -\frac{1}{2} [(S_x - S_{crm}) \Delta T^+ + U_0] - \\ &\frac{1}{2} [(S_x - S_{crm}) \Delta T^- + U_0] = -(S_x - S_{crm}) \frac{\Delta T^+ + \Delta T^-}{2}. \end{aligned} \quad (1.11)$$

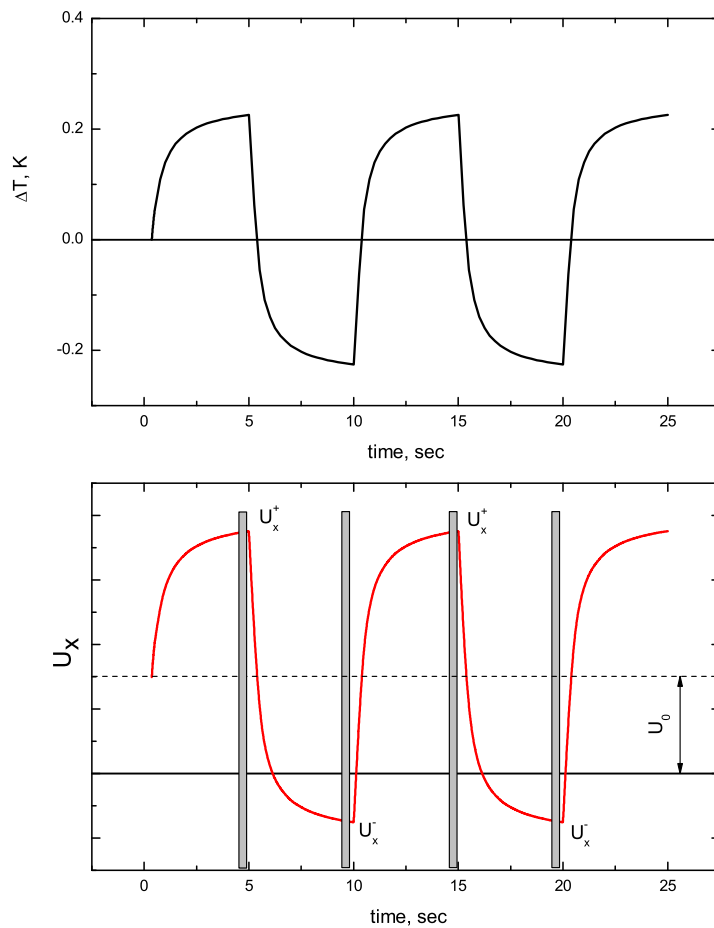


Рис. 1.13: Зависимость перепада температуры (верхняя панель) и термоэлектровживущей силы (нижняя панель) от времени. Прямоугольники выделяют участки зависимости $U_x(t)$, которые используются для определения термоэдс.

В этой установке для измерения перепада температуры используется термопара *хромель–константан*. Она обладает достаточной чувствительностью вплоть до температуры порядка 1 К, и мало чувствительна к магнитному полю. В качестве электрода сравнения при измерении термоэдс используется *хромелевая* ветвь термопары. Хотя термоэдс хромеля также слабо зависит от магнитного поля, для точных измерений в сильных магнитных полях в градуировочную зависимость $S_{crm}(T)$ необходимо вводить поправки, зависящие от магнитного поля:

$S_{crm}(B, T) = S_{crm}(0, T) + \Delta S(B, T)$. Поправка $\Delta S(B, T)$ может быть выражена эмпирической формулой с точностью порядка $0.1 \mu\text{V}/\text{K}$:

$$\Delta S(B, T) = aT \exp(bT^2) + cT^2 \exp(dT) , \quad (1.12)$$

где

$$\begin{aligned} a &= \frac{2.1 \cdot 10^{-2} B}{-51.4 + 49.1 \exp(-2.91 \cdot 10^{-2} B)} \\ b &= -2.2 \cdot 10^{-4} - 1.02 \cdot 10^{-5} \exp(0.187 B) \\ c &= -4.18 \cdot 10^{-5} B \\ d &= -7.47 \cdot 10^{-5} B^2 + 2.33 \cdot 10^{-3} B - 4.38 \cdot 10^{-2} . \end{aligned} \quad (1.13)$$

Эта функция, а также экспериментальные результаты для $\Delta S(B, T)$ показаны на Рис. 1.14. Зависимость термоэдс от магнитного поля в этой установке измеряется в продольной конфигурации относительно направления магнитного поля и температурного градиента. Это устраняет влияние эффекта Нернста-Эттинсгаузена. Фактически эта установка используется для одновременных измерений термоэдс и сопротивления, для этого в держателе имеются два дополнительных электрода для подвода тока (не показаны на Рис. 1.11).

1.2.2 Установка для измерения термоэдс и сопротивления при 80 К – 1300 К.

Общий внешний вид одного из вариантов установки показан на фотографии 1.15. Установка создавалась с целью обеспечить быстрые и высококачественные измерения термоэдс и сопротивления с использованием образцов произвольной формы, включая тонкие пленки. Эти цели были полностью достигнуты [20, 23, 123] .

Функционально установка состоит из 4 частей:

1. Держатель образца

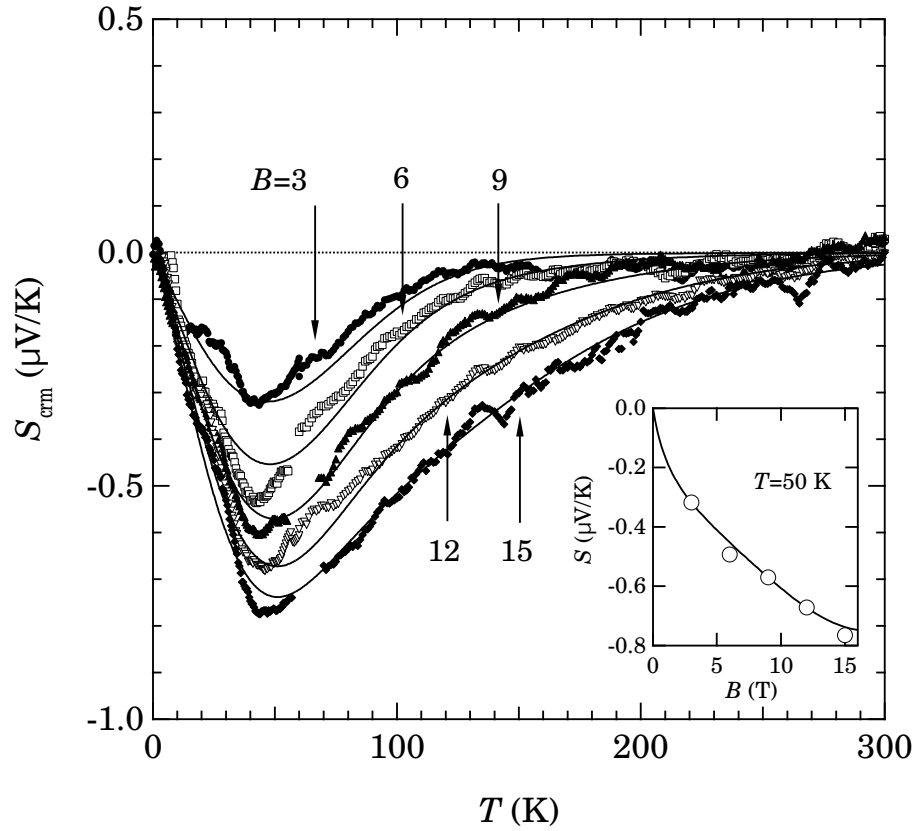


Рис. 1.14: Магнитотермоэдс хромеля $\Delta S_{crm} = S_{crm}(T, B) - S_{crm}(T, 0)$ полученные путем измерений термоэдс Рb и высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, и функция $f(T, B)$ (сплошная линия), вставка показывает зависимость термоэдс хромеля от магнитного поля при $T=50$ К.

2. Основной нагреватель и приборы контроля температуры.
3. Система для сбора и обработки информации.
4. Вакуумная система.

Общая схема установки изображена (без системы сбора и обработки информации) на Рис. 1.16. Держатель образцов размещается внутри камеры, которая может откачиваться с помощью турбомолекулярного насоса до вакуума порядка 10^{-6} Торр. Обычно камера заполняется газообразным гелием до давления несколько выше атмосферного. Измерения можно выполнять и в вакууме, однако при этом точность измерения тер-



Рис. 1.15: Экспериментальная установка для измерения термоэдс и сопротивления при температурах от 80 К до 1300 К.

моэдс снижается. Кроме того надо иметь в виду, что при высоких температурах может происходить металлизация изоляции парами металлов держателя и образца.

Общий вид держателя образца показан на Рис. 1.17, [23]. Основой держателя являются две коаксиальных трубки из высокотемпературной стали, которые смонтированы на вакуумном фланце (19). Внутренняя трубка (16) крепится на верхней части фланца (19). Градиентная печька (11), поддерживающая пластина (8) и радиатор (4) крепятся на другом кон-

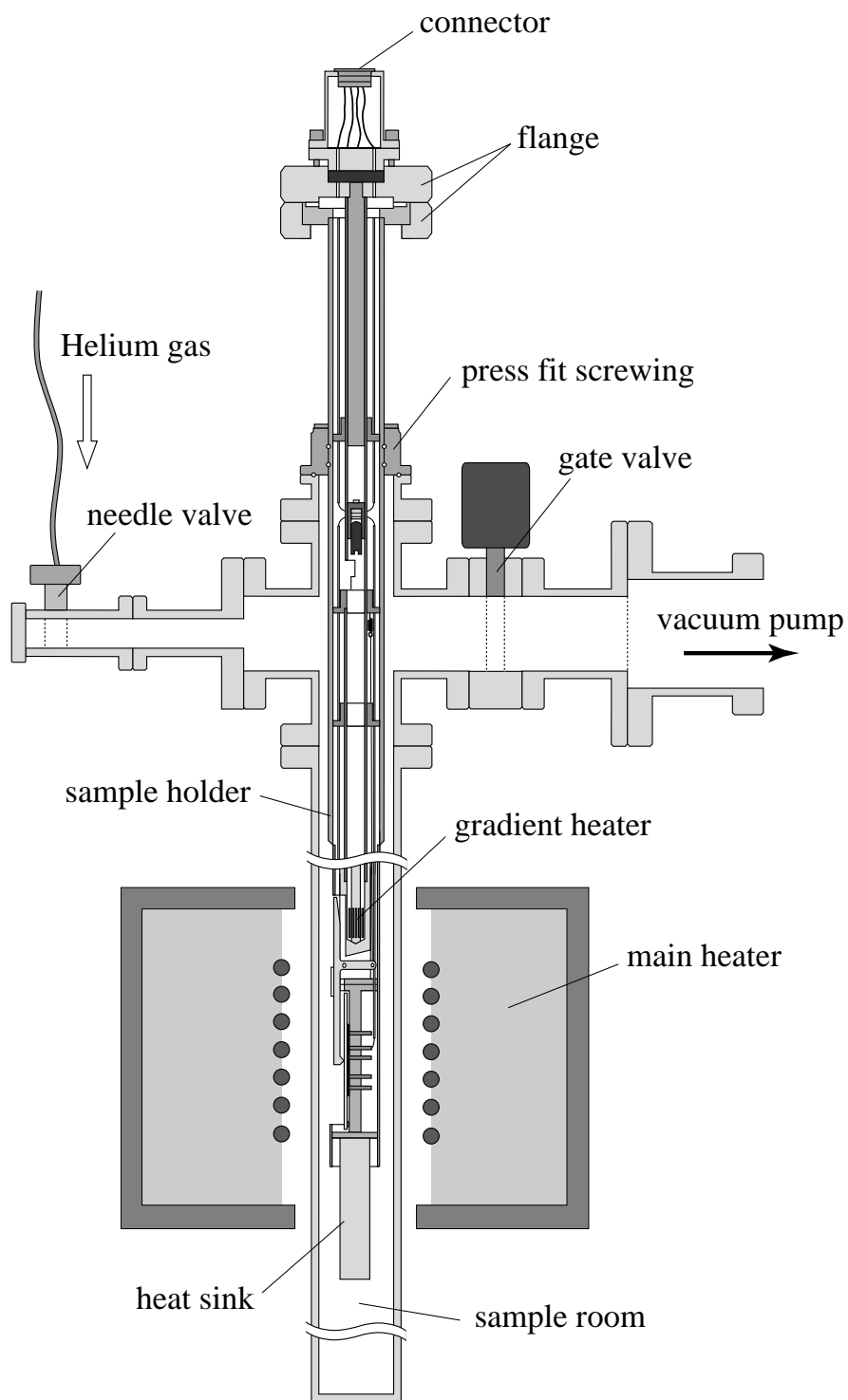


Рис. 1.16: Схема установки для измерения термоэдс и сопротивления при температурах 80 К – 1300 К. При измерениях выше 300 К образец размещается в центральной части главного нагревателя. При измерениях ниже комнатной температура образец перемещается в нижнюю часть камеры, которая охлаждается жидким азотом.

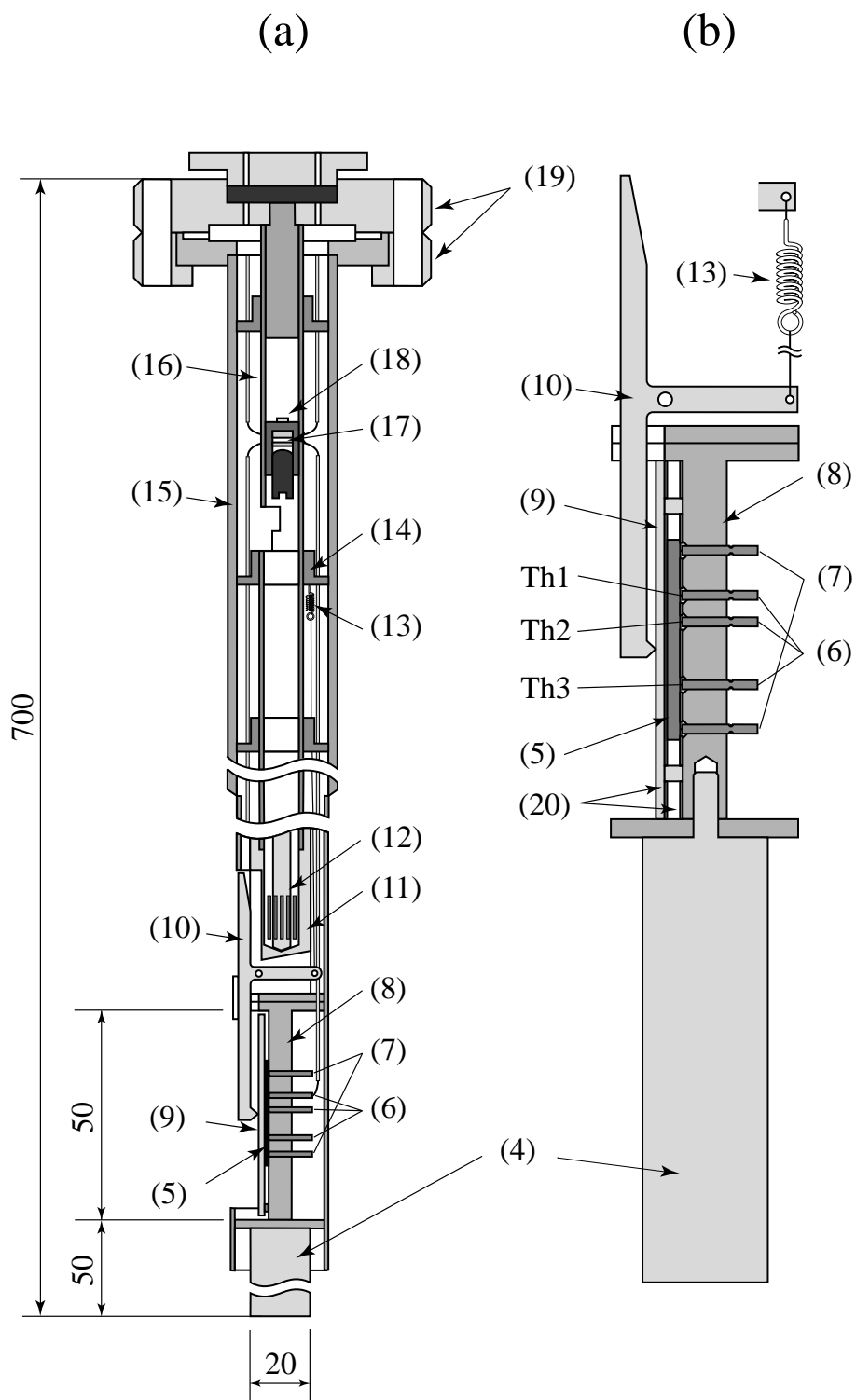


Рис. 1.17: Общий вид держателя образца (а), и вид поддерживающей пластины с термопарами (б). Размеры даны в мм.

це внутренней трубки. Внешняя трубка (15) центрируется относительно внутренней трубки с помощью стальных дисков (14), которые монтиру-

ются на внутренней трубке на расстоянии около 50 мм друг от друга. Эта система двух коаксиальных труб обладает прочностью и стабильностью, особенно важной при высоких температурах. Все термопарные и токовые провода располагаются в пространстве между внутренней и наружной трубками и поэтому хорошо защищены от механических повреждений и загрязнения. Наружная трубка легко снимается, обеспечивая доступ к подводимым проводам в случае необходимости ремонта. Стальная поддерживающая пластина (8) располагается между градиентным нагревателем (11) и радиатором (4), которые изготовлены из молибдена. Выбор в качестве материала для нагревателя и радиатора молибдена обусловлен его большой теплопроводностью и механической стабильностью при высоких температурах. Образец (5) прижимается к поддерживающей пластине с помощью рычага (10), прижимной пластины (9) и стальной пружины (13). Эти детали выполнены из специальной высоко-температурной стали. Температура образца и разности потенциалов на образце измеряются с помощью термопар (6). При измерении температуры (Т) сигнал термопары выражается как :

$$U(T) = - \int_{T_0}^T (S_1 - S_2) \cdot dT, \quad (1.14)$$

где S_1 и S_2 – абсолютные термоэдс ветвей термопары, а T_0 – опорная температура. В русской литературе её обычно называют *температурой холодных спаев* термопары, хотя при измерении температуры ниже 273 К эта температура будет выше, чем температура (Т) рабочего спая термопары. Как правило $T_0 = 0^\circ\text{C}$ (273.15 К) и реализуется с помощью смеси льда и воды в которую помещаются *холодные спаи*. Это приводит к тому, что держатель образца для измерения термоэдс оказывается привязанным холодными спаями термопар, что крайне неудобно при монтаже образцов или ремонте держателя. Поэтому мы отказались от такой реализации *холодных спаев*. В нашем держателе *холодные спаи* выпол-

нены в виде медного блока (17) внутри которого выполнено соединение ветвей термопар с медными проводами, соединяющими термопары с измерительным оборудованием. Два условия должны быть выполнены при этом:

1. Все спаи ветвей термопар с медными проводами должны находиться при одной температуре T_0 .
2. Все спаи должны быть электрически изолированы друг от друга. Качество изоляции должно удовлетворять условию:

$$R_{ij} \gtrsim 10^3 \cdot R_{max},$$

где R_{ij} – сопротивление между двумя любыми спаями разомкнутых термопар, R_{max} – максимальное сопротивление образцов.

При этом соединение держателя с измерительным оборудованием осуществляется с помощью обычного разъёма. Температура блока *холодных спаев* (17) измеряется с помощью термосопротивления (18).

Выбор термопар определяется главным образом температурным интервалом измерений. Для диапазона температур от 80 К до 600 К оптимальным вариантом является термопара **медь – константан**, она обладает хорошей чувствительностью, достаточно стабильна, а термоэдс меди хорошо известна и не велика. Для температур от 300 К до ≈ 1600 К лучшим выбором являются термопары Pt – Pt/Rh, где вторая ветвь является сплавом платины с родием. Обычно применяются сплавы с 10 и 13 % родия. Термоэдс платины, которая обычно используется при этом как электрод сравнения при измерении термоэдс, также хорошо известна. Детали механизма прижима и монтажа термопар на поддерживающей пластине показаны на Рис. 1.17(b) и на Рис. 1.18. Основой для монтажа термопар (6) и токовых контактов (7) служат двухканальные трубки (21) из Al_2O_3 диаметром 1 мм. Трубки прижимаются к образцу (5) с помощью миниатюрных пружин (22) изготовленных из иридиевой проволоки. Пружины

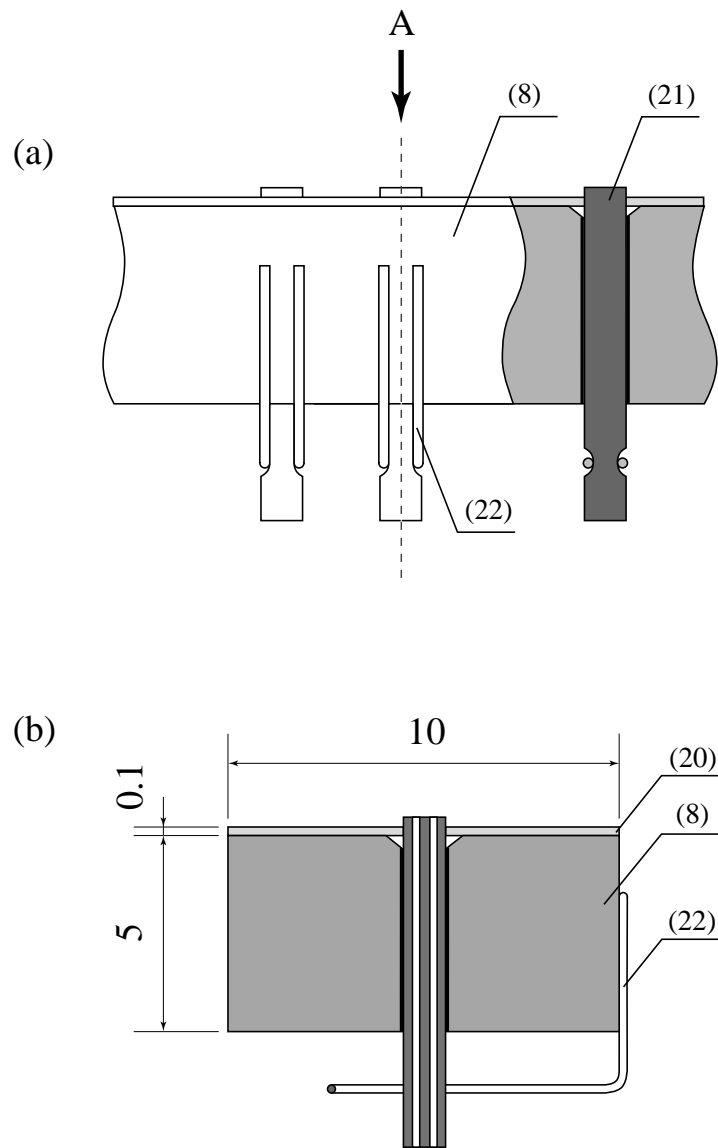


Рис. 1.18: Детальное изображение механизма прижима и монтажа термопар: (а) вид сбоку поддерживающей пластины; (21) - двухканальная керамическая трубка, (22) – пружина; расстояние между трубками и диаметр трубок не соответствуют реальному масштабу; (b) поперечный разрез поддерживающей пластины.

приварены к поддерживающей пластине (8). Такая система обеспечивает надежный контакт термопар и токовых контактов с образцом во всем рабочем интервале температур. Выбор материала для пружин (22) важен для надежности и стабильности контактов. Важнейшим условием является сохранение упругости материала вплоть до температур порядка 1300 К, а также механическая и химическая стабильность. Иридий в

полной мере удовлетворяет этим требованиям. Другим неплохим материалом являются сплавы вольфрама с рением, однако их нельзя использовать в окислительной атмосфере. Для электрической изоляции образца от поддерживающей (8) и прижимающей (9) пластин используются тонкие пластинки слюды (20). Градиентный нагреватель(12), Рис. 1.17(а) используется для регулирования перепада температуры в образце. Перепад образуется главным образом за счет слегка ассиметричного расположения образца относительно центра главного нагревателя (Рис. 1.16). Типичное значение перепада между измерительными термопарами находится в интервале от 5 К до 20 К (в зависимости от температуры). В держателе используются 5 электродов: 3 термопары и 2 токовых контакта. Расстояние между **Th1** и **Th2** 3 мм, а между **Th1** и **Th3** – 10 мм. Такая конфигурация позволяет измерять свойства образцов различных размеров с оптимальной точностью. Держатель позволяет проводить измерения как на массивных образцах, так и на пленках.

Процедура измерения

Электрическая схема установки показана на Рис. 1.19. Для измерения сопротивления мы используем стандартный четырех-зондовый метод на постоянном токе, принципиальная сторона которого обсуждалась ранее. По-видимому он не нуждается в дополнительных пояснениях.

Измерения термоэдс имеют специфику связанную с необходимостью точного измерения температуры, и наличия детальных и точных данных о термоэдс электродов сравнения в зависимости от температуры. Как было показано выше, термоэдс в дифференциальных методах измерения определяется выражением:

$$S_x = -\frac{\Delta U}{\Delta T} + S_{\text{ref}}. \quad (1.15)$$

Для определения ΔT необходимо использовать точные градуировочные зависимости для термопар: $T = F(U)$. Для стандартных термопар гра-

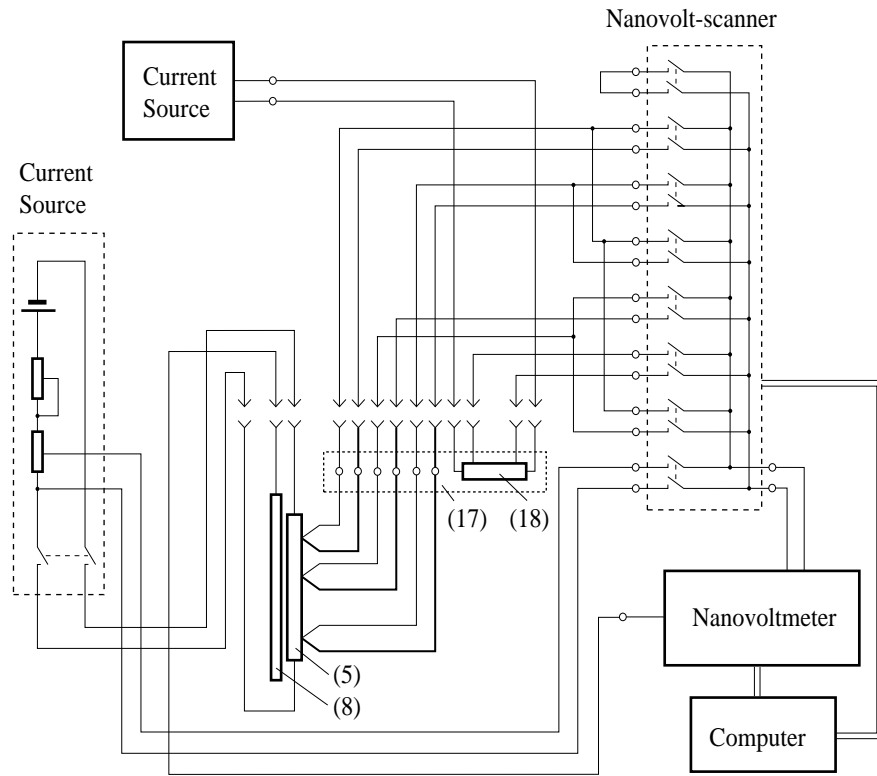


Рис. 1.19: Принципиальная электрическая схема установки для измерения термоэдс и сопротивления при температурах 80 К – 1300 К.

дуировочные зависимости обычно представляются в виде таблиц или зависимостей $U(T)$. При автоматизированных измерениях удобнее иметь градуировочные зависимости в виде аналитических функций. При этом важным является выбор наиболее *естественного* аналитического представления. В самом грубом приближении термоэдс металла является линейной функцией температуры (это вообще говоря неверное утверждение, однако для металлов и сплавов, используемых в термопарах оно верно), поэтому эдс термопары можно выразить в следующем виде:

$$U = \int_{T_0}^T S_{1-2}(t) dt \propto \int_{T_0}^T kt dt = \frac{1}{2}k(T^2 - T_0^2), \quad (1.16)$$

и отсюда

$$T \propto \left(\frac{2}{k}\right)^{1/2} \sqrt{U + \frac{k}{2}T_0^2}. \quad (1.17)$$

Таблица 1.1: Коэффициенты интерполирующих полиномов для стандартных термопар [23].

	Pt-Pt+13%Rh	Pt-Pt+10%Rh	Хромель-Алюмель	Медь-Константан
a	0.1676	0.2045	6.4	6.1
b_0	237.54	230.43	28.5	34.4
b_1	0	0	0	0
b_2	273.7	269.884	135.5	116.9675
b_3	-179.79	-162.308	-90.6	-73
b_4	85.454	65.836	33.363	29.65
b_5	-22.35955	-9.851	-6.6509	-7.502
b_6	2.9002	-1.207	0.7315	1.1488
b_7	-0.13503	0.524	-0.04125	-0.09712
b_8	-0.0015	-0.04238	0.00092	0.00347

Поэтому мы представляем градуировочные зависимости термопар в виде:

$$T = \sum_{i=0}^n b_i \left[\sqrt{V + a} \right]^i. \quad (1.18)$$

Коэффициенты b_i интерполирующих полиномов для четырех стандартных термопар приведены в Таблице 1.1. Эти полиномы можно использовать в следующих интервалах температур:

Pt–Pt+13%Rh от 273 К до 1873 К

Pt–Pt+10%Rh от 233 К до 1883 К

хромель–алюмель от 43 К до 1543 К

медь–константан от 53 К до 673 К

Коэффициенты полиномов были получены путем подгонки полиномов к калибровочным таблицам термопар, рекомендованным Международной Электротехнической Комиссией. Отклонения от калибровочных таблиц в указанных интервалах температур не превышают 0.1 К для медь–константановой и Pt–Pt+13%Rh термопар; 0.15 К для термопары Pt–

Pt+10%Rh; и 1.5 К для хромель–алюмелевой термопары. Дополнительная погрешность в определении перепада температур на образце, связанная с этими отклонениями находится в пределах $\pm 1\%$ для медь–константановой термопары и обеих платиновых термопар, и $\pm 3\%$ для хромель-алюмелевой термопары.

Абсолютная термоэдс электрода сравнения

Второй функцией, входящей в формулу 1.15 для определения термоэдс является абсолютная термоэдс электрода сравнения S_{ref} . Термоэдс электродов сравнения определяется с использованием **Абсолютной термоэлектрической шкалы**, которую мы обсуждали выше. Мы используем в установке в качестве электродов сравнения **медь** и **платину**. Для платины для интервала температур 273 К – 1600 К имеются данные Робертса [144, 145]. Мы построили шкалу для платины в интервале от 25 К до 1600 К, используя эти данные Робертса. Для низкотемпературной части использованы данные Мура и Грейвса [114], которые были скорректированы с использованием данных Робертса для свинца [143] так, что эти скорректированные данные согласуются с данными Робертса для высоких температур. Эти данные, а также исходные экспериментальные результаты для платины показаны на Рис. 1.20 и приведены в Таблице 1.2. В практически важном диапазоне температур 70 К – 1500 К комбинированная экспериментальная термоэдс платины может быть представлена эмпирической интерполяционной формулой $S_{Pt}(T)$:

$$S_{Pt}(T) = 0.186 T \left[\exp\left(-\frac{T}{88}\right) - 0.0786 + \frac{0.43}{1 + \left(\frac{T}{84.3}\right)^4} \right] - 2.57 . \quad (1.19)$$

Эта функция, а также её отклонения от экспериментальных точек показаны на Рис. 1.20.

Для меди мы использовали данные Робертса для диапазона температур 273 К – 900 К [144], при температурах ниже 273 К мы использовали

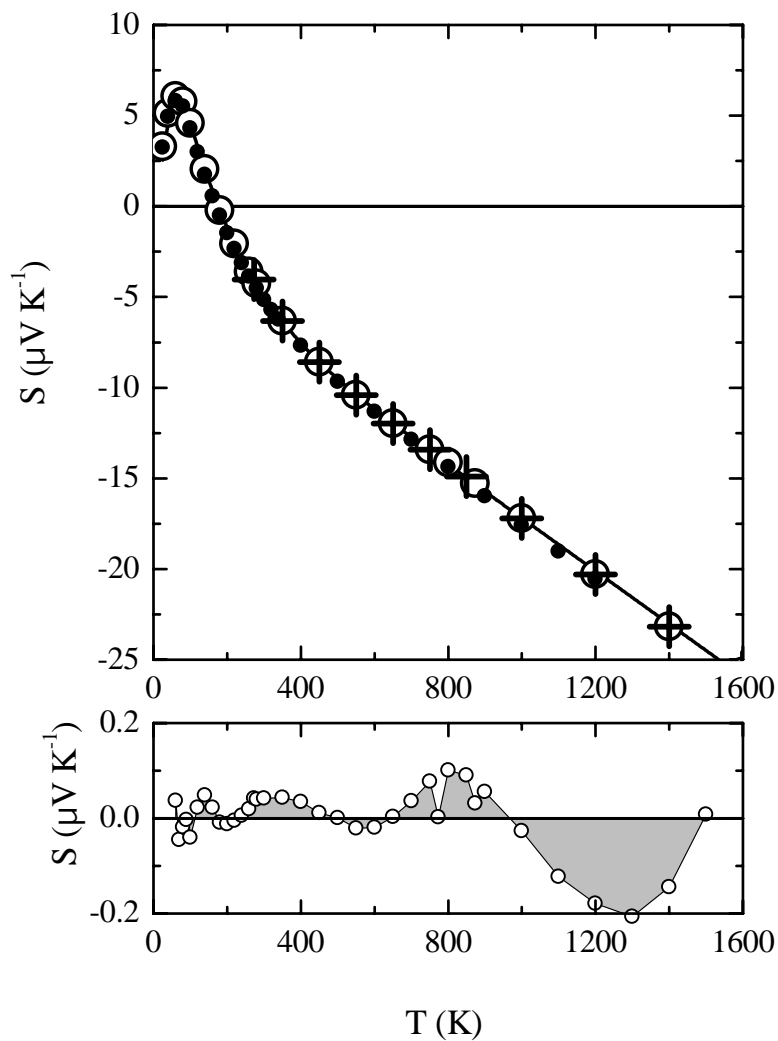


Рис. 1.20: На верхней панели показана абсолютная термоэдс платины: ● – данные Мура [114]; + – результаты Робертса [144, 145]; ○ – комбинированные данные (показаны не все экспериментальные точки). Сплошная линия показывает интерполяционную функцию. На нижней панели представлены отклонения интерполяционной функции от экспериментальных данных.

результаты Кьюсака и Кендалла [45]. Небольшая поправка была введена в эти данные, так, чтобы эта низкотемпературная зависимость гладко сочленялась с высокотемпературными данными Робертса. Скорректированные и оригинальные экспериментальные данные и эмпирическая интерполяционная формула для интервала температур 70 К – 1000 К при-

ведены на Рис. 1.21 и в Таблице 1.2. Интерполяционная функция дается выражением:

$$S_{\text{Cu}}(T) = 0.041 T \left[\exp \left(-\frac{T}{93} \right) + 0.123 - \frac{0.442}{1 + \left(\frac{T}{172.4} \right)^3} \right] + 0.804 . \quad (1.20)$$

Погрешность этой практической термоэлектрической шкалы (с учетом погрешности интерполяции) мы оцениваем следующим образом:

В диапазоне 70 К – 900 К $\pm 0.1 \mu\text{V}/\text{K}$;

В диапазоне 1000 К – 1500 К $\pm 0.5 \mu\text{V}/\text{K}$.

В формулах 1.19 и 1.20 термоэдс выражена в $\mu\text{V}/\text{K}$, а температура – в кельвинах.

1.2.3 Установка для измерения термоэдс и сопротивления при 300 К – 2000 К.

Измерения при очень высоких температурах, выше примерно 1500 К, особенно трудны. Это связано с несколькими факторами:

1. Конструкционные материалы теряют свою стабильность и прочность. Циклирование по температуре между комнатной температурой и высокими температурами приводит к деформациям конструкций.
2. Практически все электроизоляционные материалы имеют при этих температурах значительную электропроводность.
3. При температурах, приближающимся к 2000 К возникают трудности с нагревом образца и поддержанием стабильной температуры и градиента температур в образце. При измерении в атмосфере инертного газа значительная часть мощности нагревателя теряется за счет теплопроводности газа (включая конвекционный перенос), а при измерении в вакууме термоэлектронная эмиссия с металлических деталей приводит к сильным искажениям измеряемых сигналов.

Таблица 1.2: Термоэдс свинца, меди и платины.

T (K)	S_{Pb} ($\mu\text{V/K}$) Робертс [143, 144]	S_{Cu} ($\mu\text{V/K}$) Робертс [144]	S_{Pt} ($\mu\text{V/K}$) Робертс [145]	S_{Pt} ($\mu\text{V/K}$) Руднитский [220]
80	-0.544			
120	-0.631			
160	-0.734			
200	-0.834			
250	-0.948			
300	-1.05	1.94	-4.92	-4.2
350	-1.16	2.22	-6.33	-5.87
400	-1.28	2.5	-7.53	-7.33
450	-1.41	2.78	-8.59	-8.61
500	-1.56	3.07	-9.53	-9.68
550	-1.73	3.35	-10.41	-10.54
600		3.62	-11.22	-11.33
650		3.89	-11.98	-12.05
700		4.16	-12.71	-12.78
750		4.43	-13.42	-13.50
800		4.7	-14.14	-14.23
900		5.23	-15.66	-15.68
1000			-17.21	-17.13
1100			-18.77	-18.58
1200			-20.29	-20.03
1300			-21.78	-21.45
1400			-23.18	-22.93
1500			-24.49	
1600			-25.67	

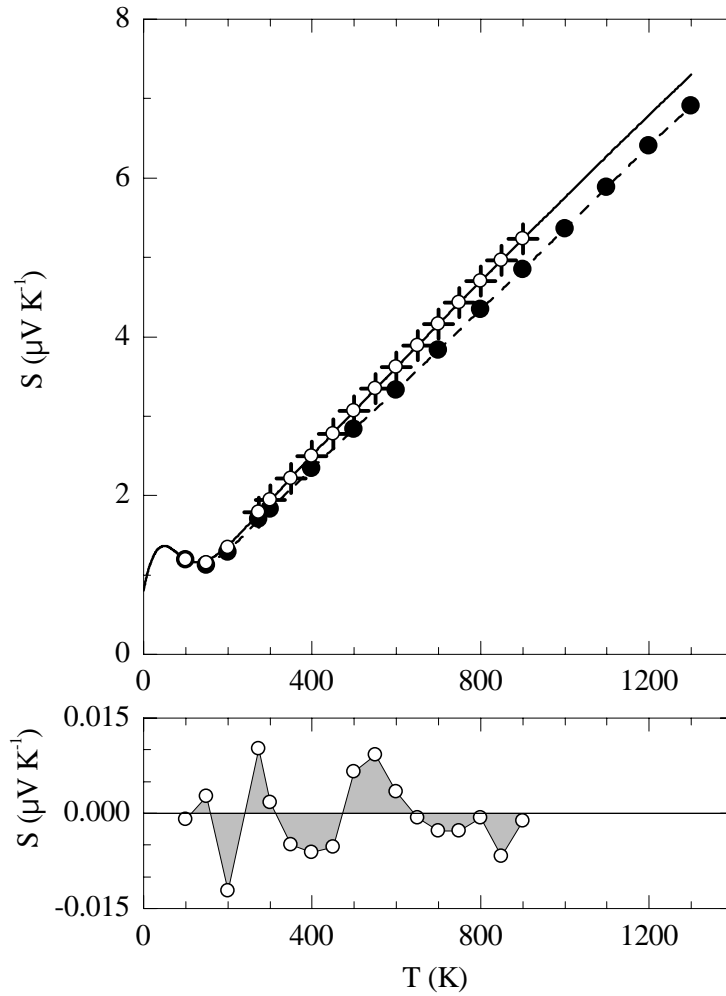


Рис. 1.21: Верхняя панель показывает абсолютную термоэдс меди: ● – данные Кьюсака [45]; + – данные Робертса [144]; ○ – скорректированные данные. Сплошная линия – интерполяционная функция. Нижняя панель показывает отклонение интерполиционной функции от экспериментальных данных $\Delta S = S_{\text{exper.}} - S_{\text{Cu}}(T)$.

Поэтому измерения транспортных свойств, в особенности термоэдс, при температурах выше 1000 К довольно редки. Как правило измерения при высоких температурах менее точны по сравнению с измерениями при низких температурах. Наша установка позволяет проводить измерения термоэдс и сопротивления массивных проводников при температурах от 300 К до температур несколько выше 2000 К с неплохой точностью. При этом эта система позволяет работать с образцами различных форм и раз-

меров. Главной оригинальной частью этой установки является держатель образцов [196], схема этого держателя показана на Рис. 1.22. Основой

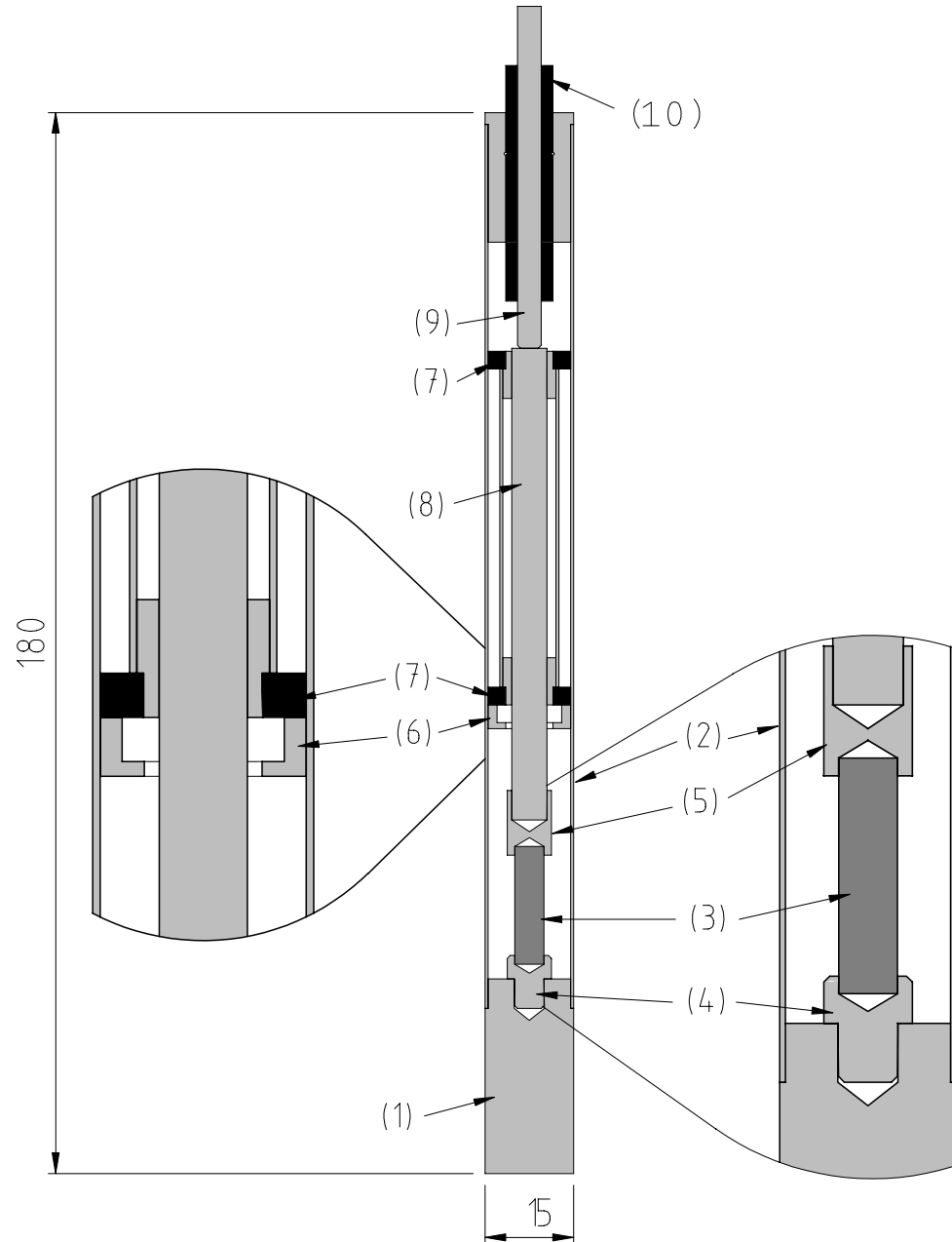


Рис. 1.22: Держатель образцов для измерений термоэдс и сопротивления при температурах 300 К – 2000 К: 1. радиатор; 2. наружная молибденовая трубка; 3. образец; 4. нижний упор для образца; 5. верхний упор образца; 6. молибденовая опора для изоляции; 7. изоляционное кольцо из Al_2O_3 ; 8. молибденовый толкатель; 9. толкатель из нержавеющей стали; 10. керамическая изоляция.

держателя является молибденовая трубка (2) в нижней части которой

закреплен массивный молибденовый радиатор (1), в котором устанавливается сменный молибденовый нижний упор образца (4). В верхней части трубки (рабочее положение держателя–вертикальное) располагается молибденовая обойма, изолированная от трубки керамическими (Al_2O_3) кольцами (7). Нижнее кольцо удерживается молибденовым упором (6), который также предохраняет керамическое кольцо от металлизации парами металлов из более горячей зоны внизу. Во втулке перемещается молибденовый толкатель (8), в нижней части которого располагается верхний упор образца. Образец (3) зажимается между верхним (5) и нижним (4) упорами под действием тяжести веса (не показан на схеме), передаваемой через толкатель (9). Держатель крепится в вакуумной камере с нагревателем (Рис. 1.23 и 1.24) через керамическую изолирующую трубку (10). Коаксиальная конструкция держателя обеспечивает механическую стабильность при высоких температурах. Кроме этого, такая конструкция снижает радиальный градиент в образце, это важно при измерении термоэдс анизотропных материалов [219]. Для измерения температуры и термоэдс в этой установке используются термопары из сплавов вольфрама с рением: WR10–WR20. Это сплавы $\text{W} + 10\%\text{Re}$ и $\text{W} + 20\%\text{Re}$ соответственно. В качестве электрода сравнения при измерении термоэдс используется сплав WR20. Для термопары WR10–WR20 имеется стандартная градуировка, однако абсолютная термоэдс ветвей не известна. Поэтому нам пришлось проделать калибровку ветви WR20 путем измерения термоэдс металлов с хорошо определенной термоэдс, и с использованием формулы 1.15 в обращенном виде:

$$S_{\text{ref}} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + S_x. \quad (1.21)$$

В качестве эталонов были использованы: платина в интервале температур 300 К–1700 К, и молибден при 1700 К–2100 К. Термоэдс образца высокочистого молибдена была предварительно тщательно измерена при температуре от 80 К до 1600 К относительно меди и платины. При



Рис. 1.23: Держатель образцов в вакуумной камере. Держатель помещается в систему тепловых экранов. В центре этой системы находится нагреватель в виде свободно стоящей вольфрамовой спирали.

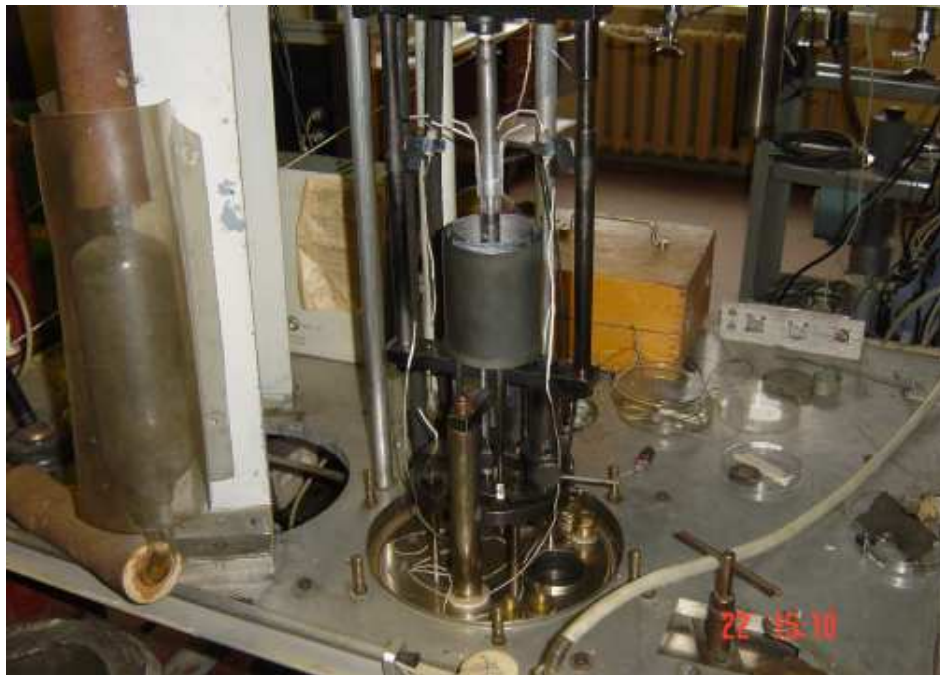


Рис. 1.24: Общий вид на держатель и экраны в вакуумной камере.

более высоких температурах мы использовали данные Кьюсака и Кендалла [45]. Для того чтобы обеспечить гладкую стыковку наших более низкотемпературных данных с данными Кьюсака нам пришлось ввести в эти данные не зависящую от температуры поправку в $2 \mu\text{V}/\text{K}$. Мы полагаем, что это различие связано с недостаточной чистотой металла, использованного Ландером [107] при измерении коэффициента Томсона молибдена, по которым Кьюсак и Кендалл позднее вычислили термоэдс. Термоэдс молибдена и сплава WR20 показаны на Рис. 1.25. При темпера-

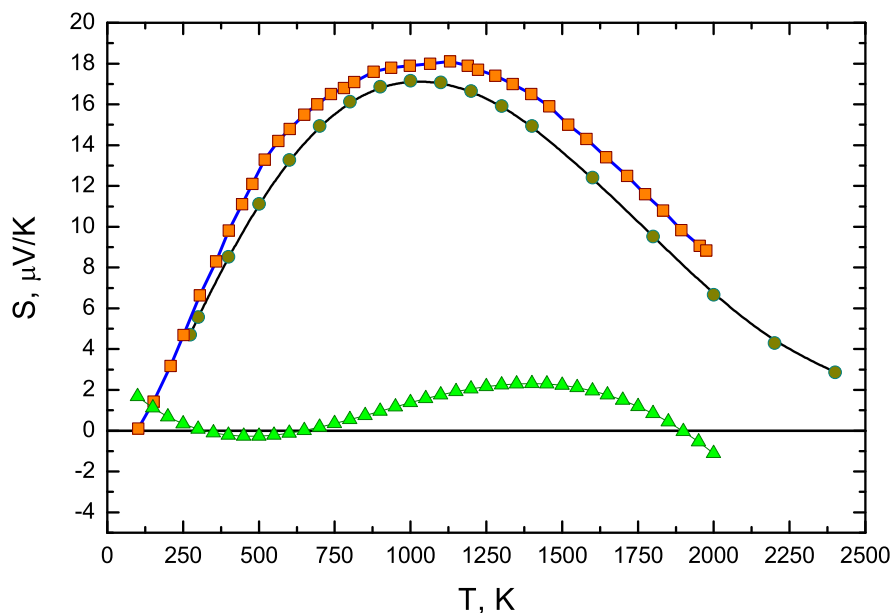


Рис. 1.25: Термоэдс молибдена и сплава WR20: ● – термоэдс молибдена согласно Кьюсаку [45]; ■ – наши результаты для термоэдс молибдена; ▲ – термоэдс сплава WR20.

турах от 100 К до 2000 К термоэдс WR20 можно вычислять с помощью интерполяционного полинома:

$$S_{WR20} = 1.6337 \cdot 10^{-12}T^4 - 1.2669 \cdot 10^{-8}T^3 + 2.6192 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6889 \cdot 10^{-2}T + 3.111. \quad (1.22)$$

1.2.4 Автоматизированная система сбора и обработки информации и управления экспериментом.

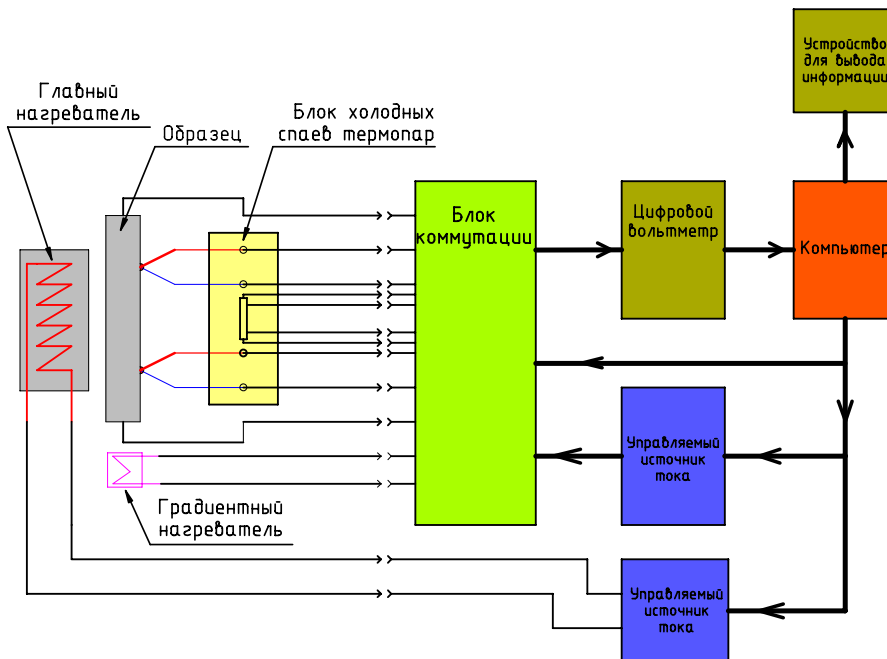


Рис. 1.26: Блок-схема автоматизированной установки для измерения термоэдс и сопротивления.

Измерения транспортных свойств, и в особенности термоэдс, несмотря на их принципиальную простоту, процесс чрезвычайно трудоемкий. Поэтому издавна предпринимались попытки их автоматизации. Измерение сопротивления легко поддается автоматизации аналоговыми методами, при этом обеспечивается высокая скорость и точность измерений. Поэтому автоматизированные установки для измерения сопротивления существуют давно и повсеместно. Напротив, термоэдс практически невозможно автоматизировать аналоговыми методами. И хотя попытки аналоговой автоматизации измерений термоэдс предпринимались, практического применения такие системы не нашли. Только с появлением настольных компьютеров и цифровых вольтметров появились реально работающие автоматические установки для измерений термоэдс. Одна из первых таких установок (первая в СССР и вероятно первая в мире)

была создана нами в ФТИ в 1975 г. [171, 195, 197–199, 225]. Блок схема установки показана на Рис. 1.26.

Она состоит из устройств, обеспечивающих условия для измерения термоэдс и сопротивления, которые были описаны выше; и универсальной компьютеризованной системы для измерения, обработки информации и управления экспериментом. Эта система позволила впервые полностью автоматизировать процесс измерения термоэдс.

Глава 2

Металлы.

В этой главе мы рассмотрим транспортные свойства нескольких элементарных металлов и сплавов в предельно широком диапазоне температур. В некоторых случаях он покрывает около 3 порядков. Эти результаты ясно демонстрируют всю сложность высокотемпературного поведения свойств металлов и ограниченность приближения сильного вырождения. Мы приводим здесь только несколько характерных примеров, полная экспериментальная картина поведения электронных транспортных свойств во многих металлах и сплавах представлена в наших публикациях [19, 31, 32, 165, 168, 222, 223].

Рений представляет пример, когда практически во всем исследованном диапазоне температур, от 4 К до 2000 К, только один механизм рассеяния – рассеяние на фононах, определяет электронный транспорт. Этот пример показывает, что иногда встречающееся в литературе утверждение, что сложные температурные зависимости транспортных свойств при высоких температурах связаны с изменением относительного вклада разных механизмов рассеяния, вообще говоря неверно. Данные о транспорте в ниобии и сплаве ниобий – молибден демонстрируют, наряду со сложностью температурных зависимостей свойств при высоких температурах, эффект взаимного влияния фононного (динамический беспорядок) и примесного (статический беспорядок) рассеяния в металлах со

сложной электронной структурой. И наконец, свойства кристаллических и жидких редкоземельных металлов (РЗМ) представляют пример влияния разрушения трансляционной симметрии, при котором динамический беспорядок сменяется по существу статическим беспорядком.

2.1 Переходные металлы.

2.1.1 Рений

Рений— один из самых тугоплавких элементарных металлов, температура плавления рения 3455 К [7] уступает только температуре плавления вольфрама и тантала. Рений обладает высокой механической и химической стабильностью при высоких температурах, что очень важно для получения достоверных и высококачественных результатов измерений в рекордно широком интервале температур. Мы исследовали монокристаллические образцы рения двух степеней чистоты, которая характеризуется отношением сопротивления при комнатной температуре к остаточному сопротивлению (RRR). Менее чистый материал имеет $RRR = 130$, в то время как более чистый - не менее 10000. Рений кристаллизуется в гексагональную структуру, поэтому тензоры сопротивления и термоэдс имеют по 2 независимых коэффициента, которые соответствуют ориентациям электрического тока или теплового потока вдоль гексагональной оси (ρ_c и S_c) и в плоскости (a,b), перпендикулярной этой оси, (ρ_{ab} и S_{ab}). Результаты измерения термоэдс и сопротивления более чистого рения показаны на Рис. 2.1 и 2.2 [200, 204]. Детали зависимостей при низких температурах показаны на Рис. 2.2. На этом рисунке для сравнения показаны результаты как для самого чистого материала, так и данные для образцов с $RRR = 130$. Рений является сверхпроводником с критической температурой $T_s=1.7$ К [96]. В наших измерениях сопротивления более чистого материала переход в сверхпроводящее состояние не разрешает-

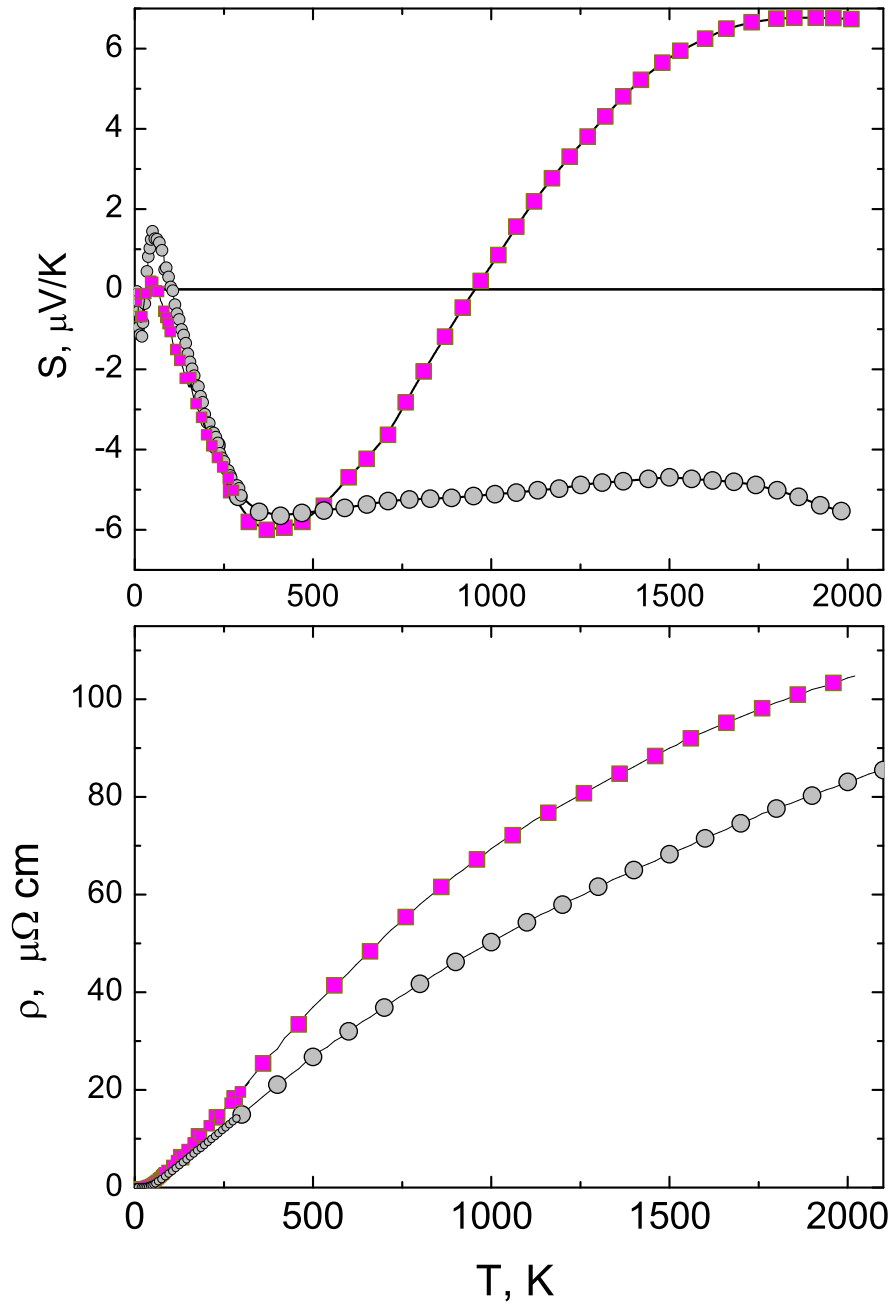


Рис. 2.1: термоэдс (верхняя панель) и сопротивление (нижняя панель) монокристалла рения: \blacksquare – S_{ab} и ρ_{ab} ; \bullet – S_c и ρ_c .

ся из-за чрезвычайно низкого сопротивления нормального состояния при температурах ниже 4 К. Интересно, что резистивный переход в сверхпро-

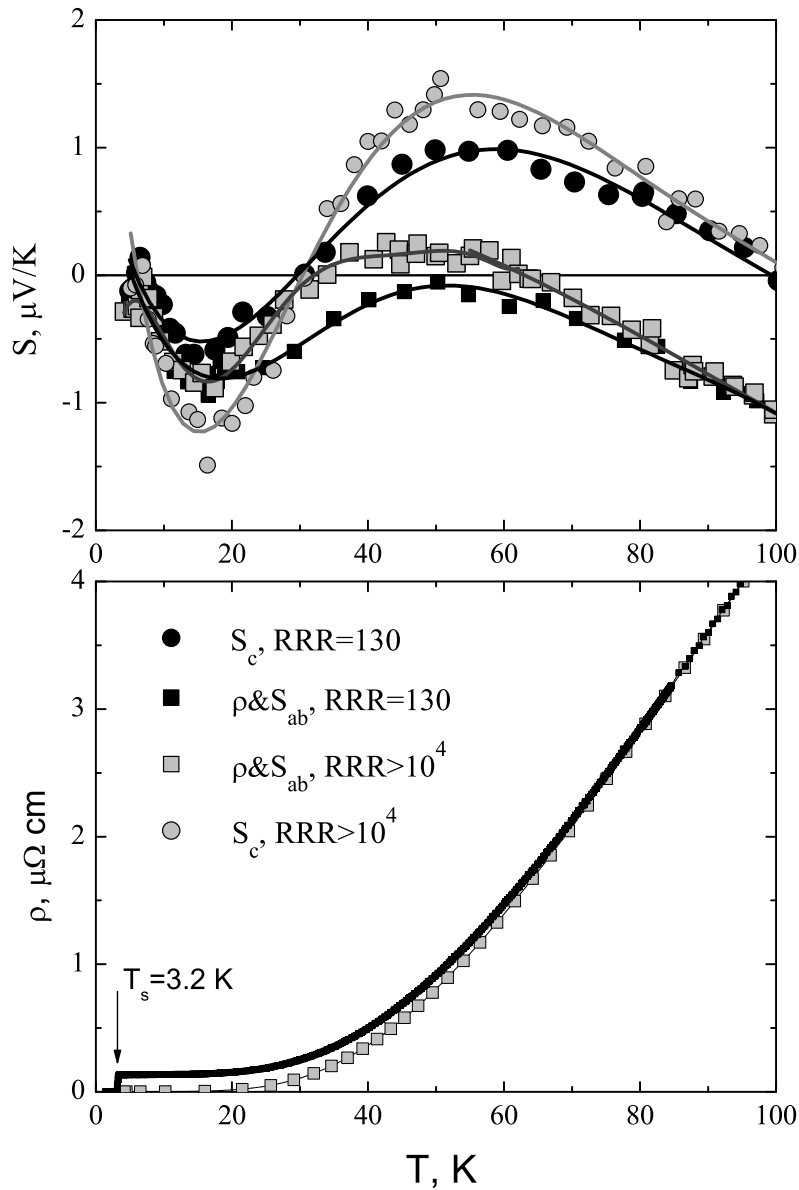


Рис. 2.2: Температурные зависимости термоэдс и сопротивления рения при низких температурах. Сопротивление показано только для направления ρ_{ab} , а термоэдс для обоих направлений.

водящее состояние в менее чистом материале происходит при $T=3.2 \text{ K}$ – значительно выше, чем в более чистом материале (по данным об АС восприимчивости).

Из сравнения термоэдс образцов разной степени чистоты ясно, что

сложная, осциллирующая зависимость низкотемпературной термоэдс от температуры является свойством чистого рения и не связана с примесным рассеянием. Анализ причин такой зависимости термоэдс от температуры выходит за рамки задач диссертации. Скорее всего низкотемпературные особенности термоэдс связаны с изменением относительного вклада разных листов поверхности Ферми в электронный транспорт при понижении температуры.

При температурах выше 50 К влияние примесного рассеяния пренебрежимо мало и транспорт определяется рассеянием на фононах. Важнейшими особенностями транспортных свойств при высоких температурах являются сложный, нелинейный характер зависимостей термоэдс от температуры, очень большая анизотропия термоэдс и сопротивления, нелинейные зависимости сопротивления от температуры. Поскольку в данном случае нет никаких оснований связывать сложное поведение транспортных свойств со сменой основного механизма рассеяния, или с нестабильностью структуры, эти особенности являются ясным указанием на влияние электронной структуры. Рассматривая возможные механизмы такого влияния следует прежде всего обратить внимание на наименее обоснованные приближения теории. Как было отмечено выше, к ним относится приближение сильного вырождения, основанное в свою очередь на очень упрощенной модели электронной структуры. Влияние электронной структуры на электронный транспорт можно, с некоторой долей условности, разделить на “геометрические” эффекты – ограничения налагаемые геометрией поверхности Ферми на рассеяние электронов проводимости; и эффекты связанные с тонкой структурой плотности электронных состояний в окрестности энергии Ферми. Как было показано в [200, 213], оба эффекта играют роль в случае Re. Зависимость термоэдс от температуры при $100 < T < 400$ определяется изотропной особенностью в плотности состояний с шириной порядка 0.1 eV [109].

При более высоких температурах для направления S_{ab} включается рассеяние с перебросом для цилиндрического электронного листа поверхности Ферми. Это рассеяние имеет сильную зависимость от энергии из-за того, что минимальный волновой вектор рассеяния с перебросом близок к размеру зоны Бриллюэна, т.е. максимальному волновому вектору фононов. Рассеяние с перебросом дает поэтому большой положительный вклад в термоэдс для направления в базисной плоскости, что и приводит к большой анизотропии выше 400 К. Отметим здесь, что “геометрические” эффекты связаны со степенью возбуждения фононного спектра и могут наблюдаться при температурах порядка или ниже температуры Дебая. При высоких температурах, т.е. при температурах выше температуры Дебая, дополнительных особенностей, связанных с геометрией рассеяния, в температурной зависимости термоэдс не возникает. Очень интересным является в этом смысле транспорт в бериллии, который обладает уникально высокой температурой Дебая (около 900 К). В этом случае геометрические эффекты важны вплоть до температур, сравнимых с температурой плавления этого металла [202].

2.1.2 Ниобий

Термоэдс и сопротивление ниобия и сплава ниобия с молибденом показаны на Рис. 2.3. Ниобий, помимо демонстрации сложного характера температурных зависимостей термоэдс и сопротивления, представлен здесь еще, чтобы показать взаимозависимость разных механизмов рассеяния в металлах со сложной электронной структурой. Для этого включены результаты о сопротивлении и термоэдс сплава Nb+36% Mo. Поскольку сопротивление сплава включает дополнительный вклад, связанный с рассеянием на примесях, обычно считается, что сопротивление сплава выше, чем сопротивление чистого металла, на основе которого приготовлен сплав. Известное правило Курнакова–Нордгейма [147] связывает

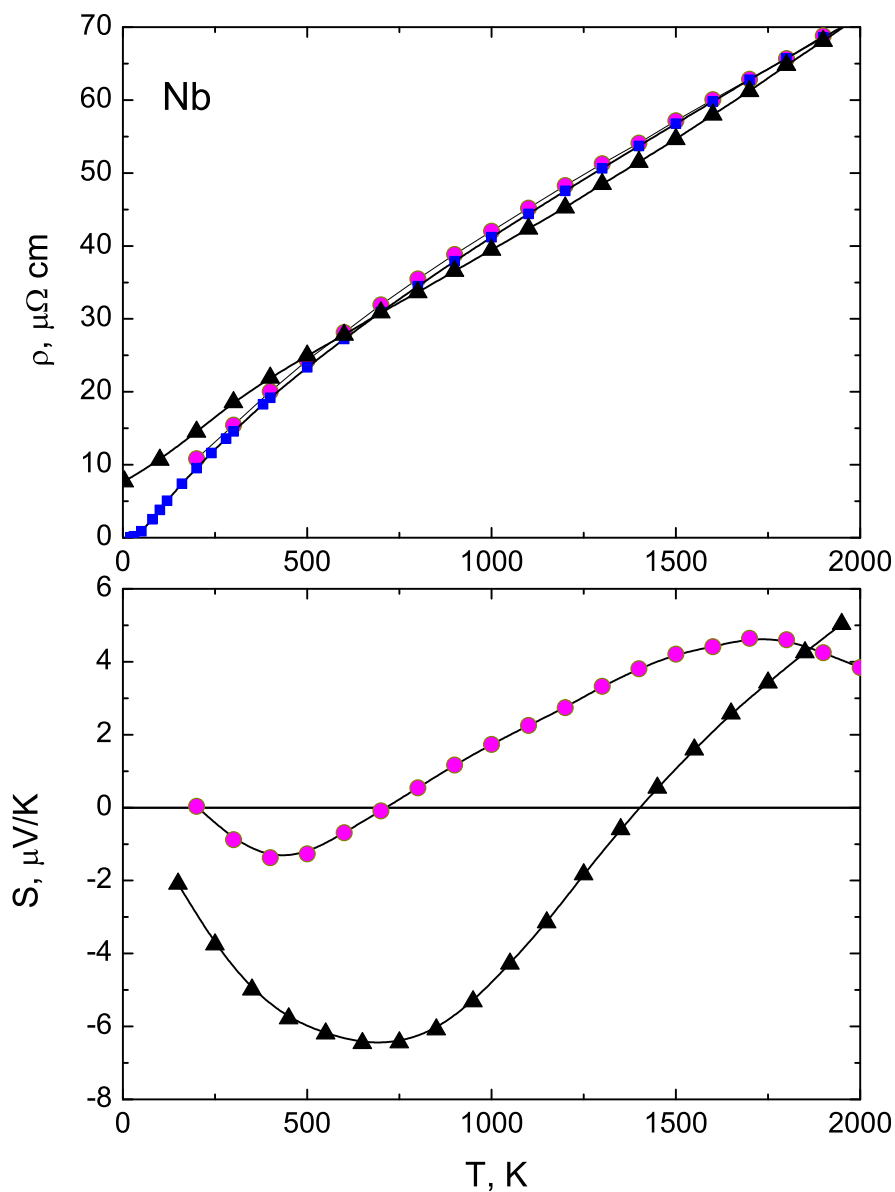


Рис. 2.3: Сопротивление (верхняя панель) и термоэдс (нижняя панель) ниобия – \bullet и сплава Nb + 36%Mo – \blacktriangle . \blacksquare – сопротивление Nb согласно [1].

остаточное сопротивление двойного сплава с его составом очень простым соотношением:

$$\rho_0 = Ax(1 - x), \quad (2.1)$$

где x – атомная доля одного из компонент сплава. Если остаточное сопротивление не зависит от температуры, то сопротивление сплава можно

записать в виде:

$$\rho = \rho_0 + \rho_t, \quad (2.2)$$

где ρ_t – зависящая от температуры часть сопротивления. Для разбавленных сплавов делается еще одно приближение – предполагается, что зависящая от температуры часть сопротивления сплава равна сопротивлению чистого металла – основы сплава. Это правило Маттисена, которое широко используется при анализе транспорта в металлах и сплавах [147]. Анализ свойств большого массива сплавов [31, 32, 223] показал, что правило Маттисена в сплавах, образованных металлами со сложной электронной структурой как правило не выполняется. Сопротивление сплава ниобия с молибденом, показанное на Рис. 2.3, представляет пример нарушения этого правила: при высоких температурах сопротивление сплава ниже, чем сопротивление чистого металла. В некоторых случаях результаты безусловно указывают на то, что при высоких температурах примесная часть сопротивления зависит от температуры.

2.2 Жидкие редкоземельные металлы.

При плавлении металла кристаллическая решетка разрушается, трансляционная симметрия и дальний порядок нарушаются. В результате плоские волны во многих случаях оказываются неплохим приближением для описания электронных состояний вблизи энергии Ферми. Поэтому приближение свободных электронов работает для многих жидких металлов лучше, чем в кристаллической фазе этих же металлов. Теория электронного транспорта в простых жидких металлах, основанная на приближении почти свободных электронов (ПСЭ) была разработана Займаном [190]. Позднее она была обобщена на случай жидких переходных металлов на основе приближения матрицы рассеяния [60]. Мы не будем заниматься здесь подробным разбором теории, поскольку включили результаты для

жидких металлов лишь для иллюстрации того факта, что в металлах со сложным электронным спектром в кристаллической фазе, таких как редкоземельные металлы, и в жидкой фазе электронный транспорт не описывается в рамках теории сильного вырождения. Мы приводим здесь лишь основные теоретические соотношения. Обзор свойств некоторых жидких металлов и сплавов был сделан Ван Зитвелдом [161, 162]

Сопротивления жидкого металла в приближении матрицы рассеяния дается выражением:

$$\rho = \frac{3\pi\Omega_0}{4e^2\hbar v_F^2 k_F^4} \int_0^{2k_F} a(q) q^3 |t(k, k')|^2 dq. \quad (2.3)$$

Здесь Ω_0 – атомный объем, v_F – фермиевская скорость, k_F – фермиевский волновой вектор, $a(q)$ – структурный фактор жидкого металла, $t(k, k')$ – матрица рассеяния, которая может быть выражена через фазовые сдвиги псевдопотенциала на поверхности Ферми:

$$t(k, k') = -\frac{2\pi\hbar^3}{m^* (2m^*\varepsilon)^{\frac{1}{2}} \Omega_0} \sum_l (2l+1) \sin(\eta_l) \exp(i\eta_l) P_l(\cos\Theta), \quad (2.4)$$

где l – орбитальное квантовое число, η_l – фазовый сдвиг, $P_l(\cos\Theta)$ – полином Лежандра и Θ – угол рассеяния.

Термоэдс получают из формулы Мотта:

$$S = \frac{\pi k_B^2 T}{3|e|\varepsilon_F} \left. \frac{d \ln \rho}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F}, \quad (2.5)$$

которая, как мы уже отмечали, существенно основана на приближении сильного вырождения. В применении к жидким металлам и в контексте приведенных выше выражений, применимость формулы Мотта зависит от того насколько сильно зависят фазовые сдвиги от энергии. При сильной зависимости фазовых сдвигов от энергии, как это действительно имеет место в случае переходных и редкоземельных металлов, применение формулы Мотта для вычисления термоэдс вообще говоря не обосновано.

В рамках этой теории зависимость сопротивления жидкого металла от температуры связана с релаксацией ближнего порядка, описываемого структурным фактором $a(q)$. При этом важную роль играет соотношение между положением главного максимума структурного фактора q_m и величиной $2k_F$, которая соответствует рассеянию электрона проводимости назад, дающего наибольший вклад в сопротивление. Для двухвалентных металлов $2k_F$ попадает как раз в область главного максимума $a(q)$. При повышении температуры структурный фактор “расплывается” и его амплитуда в главном максимуме уменьшается, что приводит, в согласии с экспериментальными данными, к уменьшению сопротивления. Для трехвалентных металлов, к которым принадлежит большинство редкоземельных металлов, $2k_F$ попадает в область $a(q)$, где он слабо меняется с температурой. Поэтому для трехвалентных РЗМ ожидается, что сопротивление в жидкой фазе слабо зависит от температуры.

Относительно термоэдс такие качественные выводы сделать сложнее. Можно ожидать, что если фазовые сдвиги не зависят от энергии, то термоэдс будет близка к термоэдс модели свободных электронов, как по порядку величины, так и по зависимости от температуры. Т.е. будет иметь величину в несколько $\mu V/K$ и линейно зависеть от температуры.

Методика измерения сопротивления и термоэдс в жидком состоянии.

Прежде чем перейти к изложению экспериментальных результатов о сопротивлении и термоэдс жидких РЗМ, остановимся вкратце на методе измерения этих свойств в жидких металлах. Обзор методов измерения транспортных свойств жидких металлов можно найти в статье Ван Зитвелда [161].

Стационарные методы измерения свойств жидких металлов естественно сложнее, чем измерения тех же свойств в кристаллическом состоянии. Поскольку жидкость не сохраняет формы, необходимо использовать кон-

тейнер для удержания металла в процессе измерения. Он должен удовлетворять ряду условий:

1. должен быть достаточно тугоплавким
2. химически не реагировать с образцом
3. иметь правильную геометрическую форму, стабильную во всем диапазоне измерений
4. позволять создание электрического контакта с измеряемым образцом

В случае редкоземельных металлов из-за их высокой химической активности, высоких температур плавления и высокой упругости паров в жидкой фазе измерения в особенности трудны, а выбор материала контейнера очень ограничен.

Мы в своих измерениях использовали тонкостенные танталовые контейнеры в виде цилиндров диаметром 6 мм, длиной около 40 мм, и толщиной стенки 0.1 мм. Чтобы предотвратить быстрое испарение металла при высоких температурах, измерения проводились в атмосфере очищенного гелия. Электроды и термопары приваривались контактной сваркой к поверхности контейнера. По результатам измерения сопротивления (ρ_m) и термоэдс (S_m) системы *контейнер-образец* можно вычислить (при некоторых предположениях) свойства образца:

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{\rho_m \rho_c}{\rho_c + \frac{A_c}{A} (\rho_c - \rho_m)} \\ S &= S_m + (S_m - S_c) \frac{\rho A_c}{\rho_c A},\end{aligned}\tag{2.6}$$

здесь ρ_c , S_c и A_c – сопротивление, термоэдс и сечение материала контейнера, т.е. тантала, а A – сечение образца. При использованной геометрии контейнера $\frac{A_c}{A} = 0.07$. Сопротивление и термоэдс контейнера измерены отдельно и показаны на Рис. 2.4.

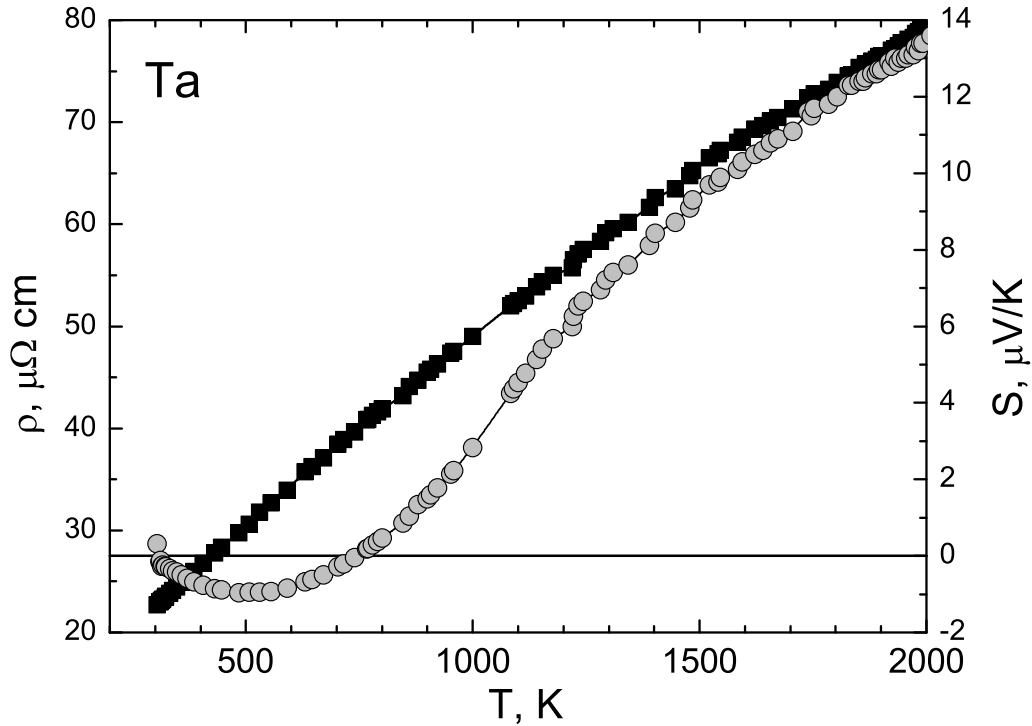


Рис. 2.4: Сопротивление (■) и термоэдс (●) материала танталового тигля. Свойства материала тигля несколько отличаются от свойств чистого тантала [31].

Точность измерения свойств в контейнере конечно ниже, чем при обычных измерениях твердых металлов. Сопротивление измеряется с погрешностью $\pm 10\%$, а ошибка при измерении абсолютного значения термоэдс находится в пределах $\pm 2 \mu\text{V/K}$.

2.2.1 Празеодим и Неодим

Празеодим и неодим принадлежат к числу наиболее легкоплавких РЗМ. Поэтому они были также одними из первых РЗМ, сопротивление которых было измерено в жидком состоянии [208]. Термоэдс же этих жидких металлов была измерена впервые нами [201], результаты этих измерений показаны на Рис. 2.5. Оба металла претерпевают при высоких температу-

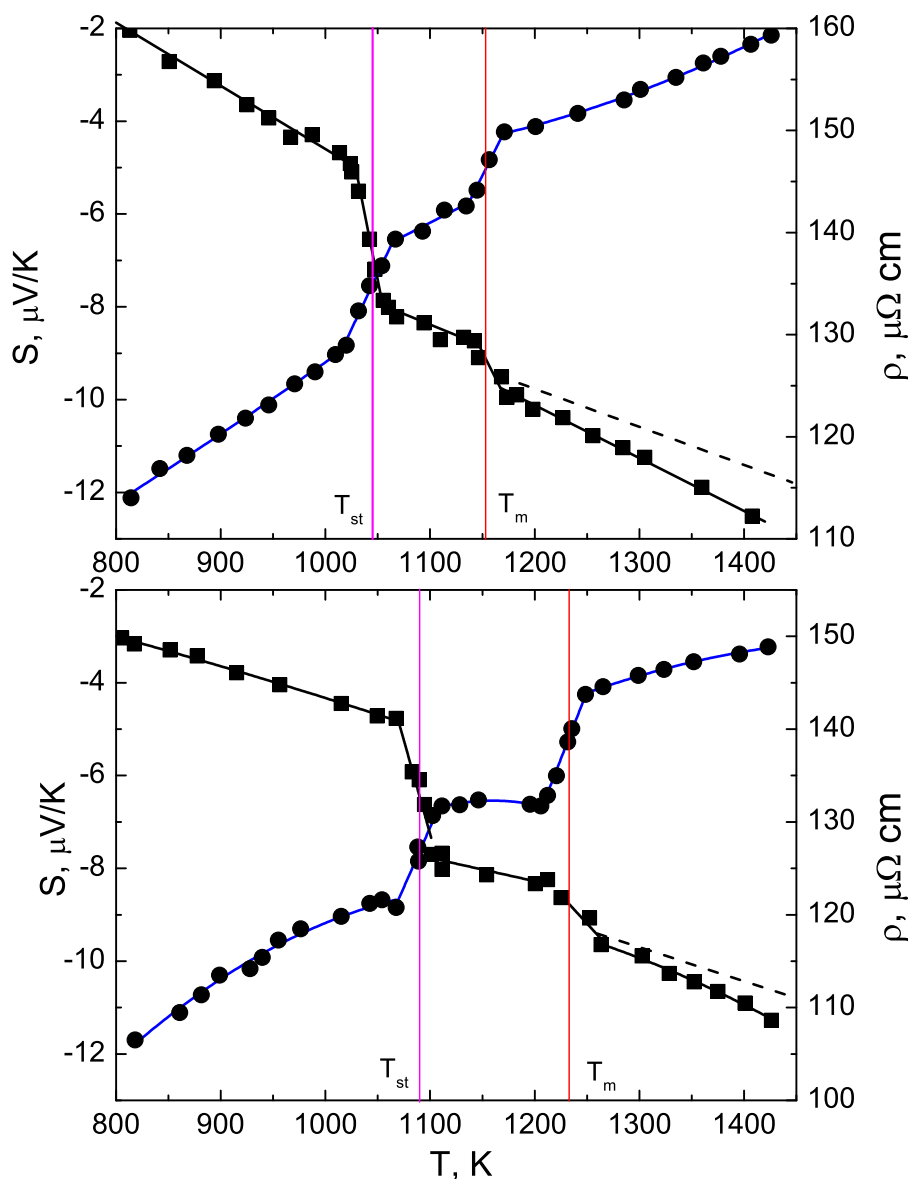


Рис. 2.5: Сопротивление (●) и термоэдс (■) празеодима (Pr) и неодима (Nd). Вертикальные линии показывают температуру структурного превращения ДГПУ → ОЦК (T_{st}) и температуру плавления (T_m).

рах, вблизи от температуры плавления, структурное превращение: гексагональная плотноупакованная структура (ДГПУ) низкотемпературной фазы сменяется объемноцентрированной кубической (ОЦК) структурой в высокотемпературной фазе. Это обстоятельство дает интересную воз-

возможность сравнить влияние на транспортные свойства, и в особенности – на их температурные зависимости, изменения симметрии кристаллической решетки при структурном превращении с влиянием полного разрушения трансляционной симметрии при плавлении. Важно, что разница между температурой структурного превращения и температурой плавления в этих металлах невелика: $\frac{T_m - T_{st}}{T_{st}} \approx 0.1$, поэтому электронная система в обеих фазах находится в термодинамически одинаковых условиях. Амплитуда изменения сопротивления при структурном превращении и при плавлении для обоих металлов примерно одинакова, а характер зависимости сопротивления от температуры (величина и знак наклона зависимости $\rho(T)$) качественно не изменяются. Изменение термоэдс при плавлении значительно меньше, чем при структурном превращении, а характер ее зависимости от температуры практически не изменяется. Подобное поведение указывает на то, что свойства системы электронов проводимости при этих температурах определяются в основном ближним структурным порядком. Различие между динамическим беспорядком (в кристаллической фазе) и статическим структурным беспорядком (в жидкой фазе) при этом не очень существенно. Механизм температурной зависимости сопротивления жидкого металла связан с релаксацией ближнего порядка (с изменением структурного фактора металла с температурой). Рост сопротивления жидких Pr и Nd согласуется с этим механизмом. Термоэдс также линейно зависит от температуры, однако эта зависимость значительно более сильная, чем зависимость для вырожденных ПСЭ (показана пунктиром на Рис. 2.5). Это значит, что эффекты электронной структуры важны и в жидкой фазе, при отсутствии трансляционной симметрии. В этом случае они связаны с большим вкладом в транспортные свойства фазовых сдвигов с $l = 2$, которые имеют сильную зависимость от энергии (формулы 2.3–2.5). Благодаря этому, изменение структурного фактора с температурой приводит также к изменению

асимметрии подвижности электронов проводимости относительно энергии Ферми, и, соответственно – к изменению термоэдс.

2.2.2 Самарий, Гадолиний и Тербий.

Результаты измерения термоэдс для самария, гадолиния и тербия, которые для жидкой фазы этих металлов (а в большинстве случаев и в кристаллической фазе при температурах выше комнатной температуры) были впервые выполнены нами [30, 169, 205], показаны на Рис. 2.6. Также

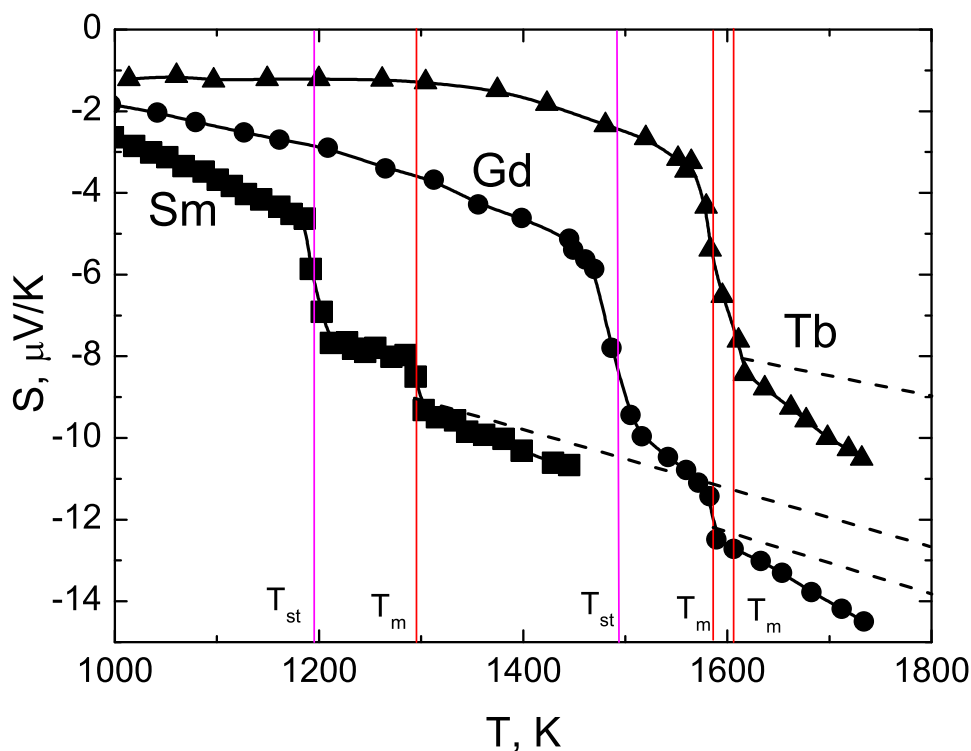


Рис. 2.6: Термоэдс самария (Sm), гадолиния (Gd) и тербия (Tb). Вертикальные линии показывают температуру структурного превращения ДГПУ \rightarrow ОЦК (T_{st}) и температуру плавления (T_m).

как в случае Pr и Nd, эти металлы претерпевают при высоких температурах структурное превращение: низкотемпературная фаза имеет ДГПУ

структуру, а высокотемпературная – ОЦК. В случае тербия температура этого превращения настолько близка к температуре плавления, что эти два фазовых превращения не разрешаются в наших измерениях из-за значительного перепада температур по образцу (необходимого для измерения термоэдс).

Все, что было сказано о влиянии изменения кристаллической структуры и плавления на транспортные свойства Pr и Nd приложимо и к Sm, Gd, и Tb. Отметим только дополнительно, что величина отклонения температурной зависимости термоэдс от ПСЭ зависимости (показанной пунктиром на Рис. 2.6) увеличивается с ростом атомного номера элемента.

2.2.3 Диспрозий

Результаты измерений для диспрозия показаны на Рис. 2.7. Измерения термоэдс этого металла в жидком состоянии впервые были выполнены нами [24]. Для этих измерений был использован металл высокой степени очистки, полученный путем дистилляции в высоком вакууме, а также металл коммерческой чистоты, но предварительно отоженный в закрытом танталовом контейнере в вакууме при температуре несколько ниже температуры плавления. Такая процедура удаляет водород, который обычно присутствует в РЗМ. Интересно отметить, что хотя различие между транспортными свойствами этих металлов не велико (включая низкие температуры), имеется значительная разница в температуре плавления. Это неожиданный и интересный результат, однако он находится за рамками тематики диссертации.

Что касается транспортных свойств, то можно отметить те же тенденции, что и для более легких РЗМ. Степень отклонения температурной зависимости термоэдс от ПСЭ зависимости в Dy также увеличивается.

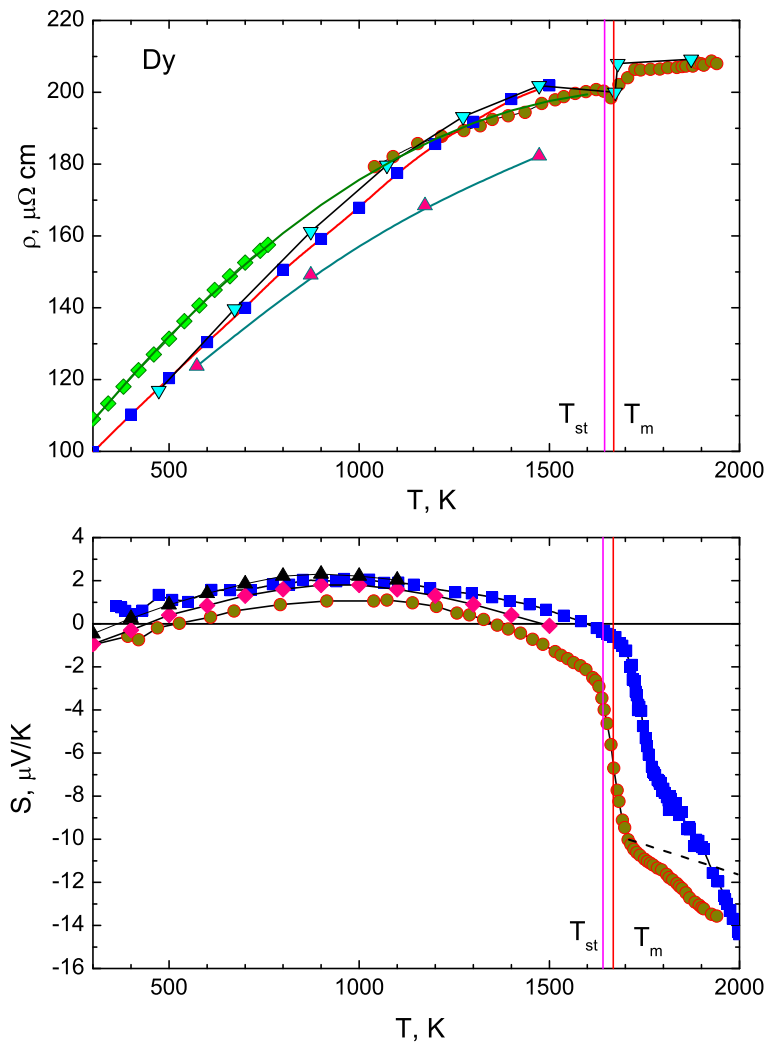


Рис. 2.7: Сопротивление (верхняя панель) и термоэдс (нижняя панель) диспрозия в кристаллическом и жидком состоянии. Для сопротивления приведены результаты измерения в контейнере (в кристаллическом и жидком состоянии \bullet) и данные для того же материала в кристаллической фазе, полученные путем измерения без контейнера, до измерения в жидком состоянии (\blacksquare), и после измерений в жидкой фазе (\blacklozenge). \blacktriangle и \blacktriangledown данные из [82] и [80]. Для термоэдс показаны результаты измерений в контейнере для двух образцов Dy (\bullet и \blacksquare), а также данные измерений без контейнера. Вертикальные линии показывают температуру структурного превращения (T_{st}) из ГПУ структуры в ОЦК структуру и температуру плавления (T_m). Пунктирная линия показывает предполагаемую зависимость термоэдс системы вырожденных ПСЭ.

2.2.4 Гольмий

Сопротивление и термоэдс гольмия в кристаллической и в жидкой фазе показаны на Рис. 2.8. Измерения термоэдс этого металла в жидком

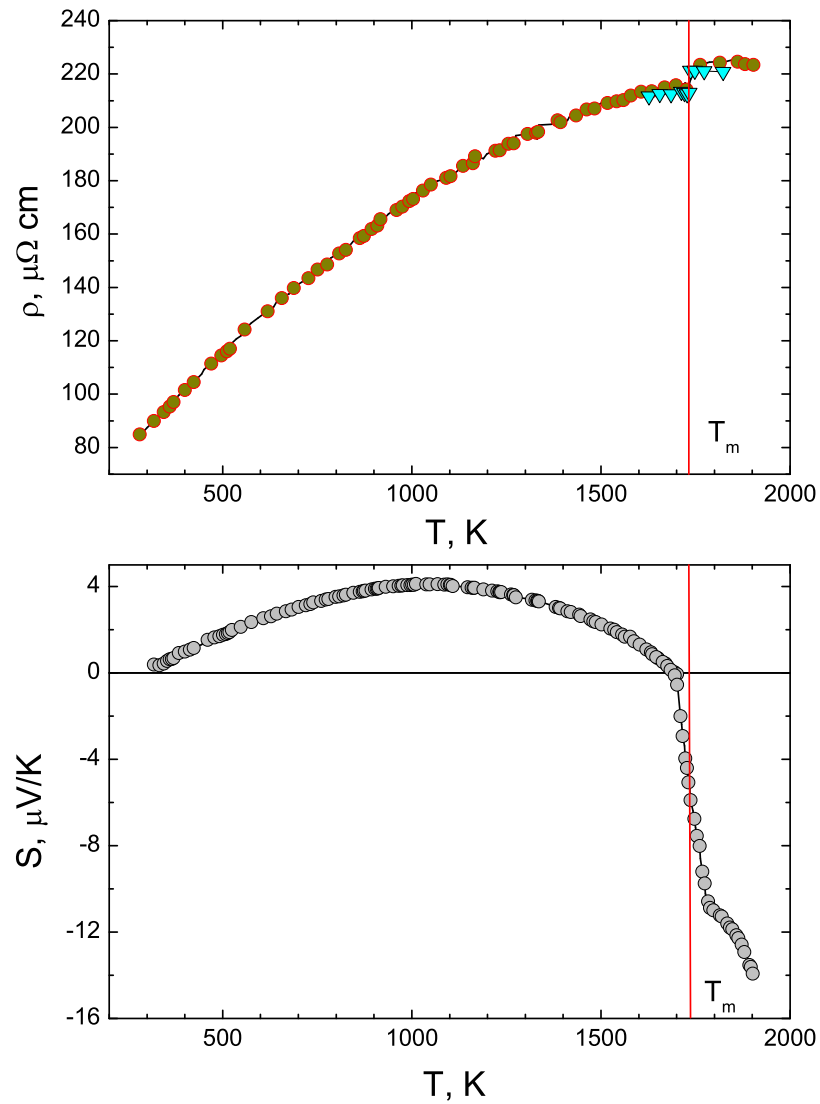


Рис. 2.8: Сопротивление (верхняя панель) и термоэдс (нижняя панель) гольмия. \blacktriangledown – данные из [80]. Вертикальные линии показывают температуру структурного превращения (T_{st}) из ГПУ структуры в ОЦК структуру и температуру плавления (T_m).

состоянии впервые были выполнены нами [24]. Для этих измерений был использован металл высокой степени очистки, полученный путем дистил-

ляции в высоком вакууме. Так же как и в случае диспрозия, температура структурного превращения ГПУ – ОЦК и температура плавления очень близки и не разрешаются в наших измерениях. Сопротивление гольмия в жидкой фазе почти не зависит от температуры, а термоэдс зависит от температуры значительно сильнее, чем вырожденная система ПСЭ.

2.2.5 Иттербий

Иттербий, наряду с церием и европием является в ряду РЗМ аномальным элементом [9, 168]. В отличие от обсуждавшихся выше РЗМ, иттербий в кристаллической фазе двухвалентен и является полуметаллом, с относительно небольшим перекрытием валентной зоны и зоны проводимости [44]. Поэтому его транспортные и другие свойства существенно отличаются от свойств других РЗМ [43, 81, 168]. Этот металл обладает сложным полиморфизмом, причем стабильность разных кристаллических фаз критически зависит от чистоты металла [9, 30, 167, 203]. На Рис. 2.9 показаны результаты измерений сопротивления и термоэдс очень чистого Yb. Чистота этого металла характеризуется отношением комнатного сопротивления к остаточному сопротивлению при $T=4$ К, $RRR = 50$. Это рекордно высокое значение для поликристаллического РЗМ. Эти результаты в основном согласуются с данными из [43, 81], полученными с использованием несколько менее чистого металла и в более узком интервале температур – до 1120 К.

Термоэдс кристаллической фазы иттербия значительно превосходит по величине термоэдс не только всех остальных РЗМ (за исключением европия), но в максимуме превосходит термоэдс всех элементарных металлов. При этом сопротивление иттербия заметно ниже сопротивления остальных РЗМ. Не удивительно, что температурные зависимости сопротивления и термоэдс этого металла совершенно не похожи на поведение вырожденной системы ПСЭ.

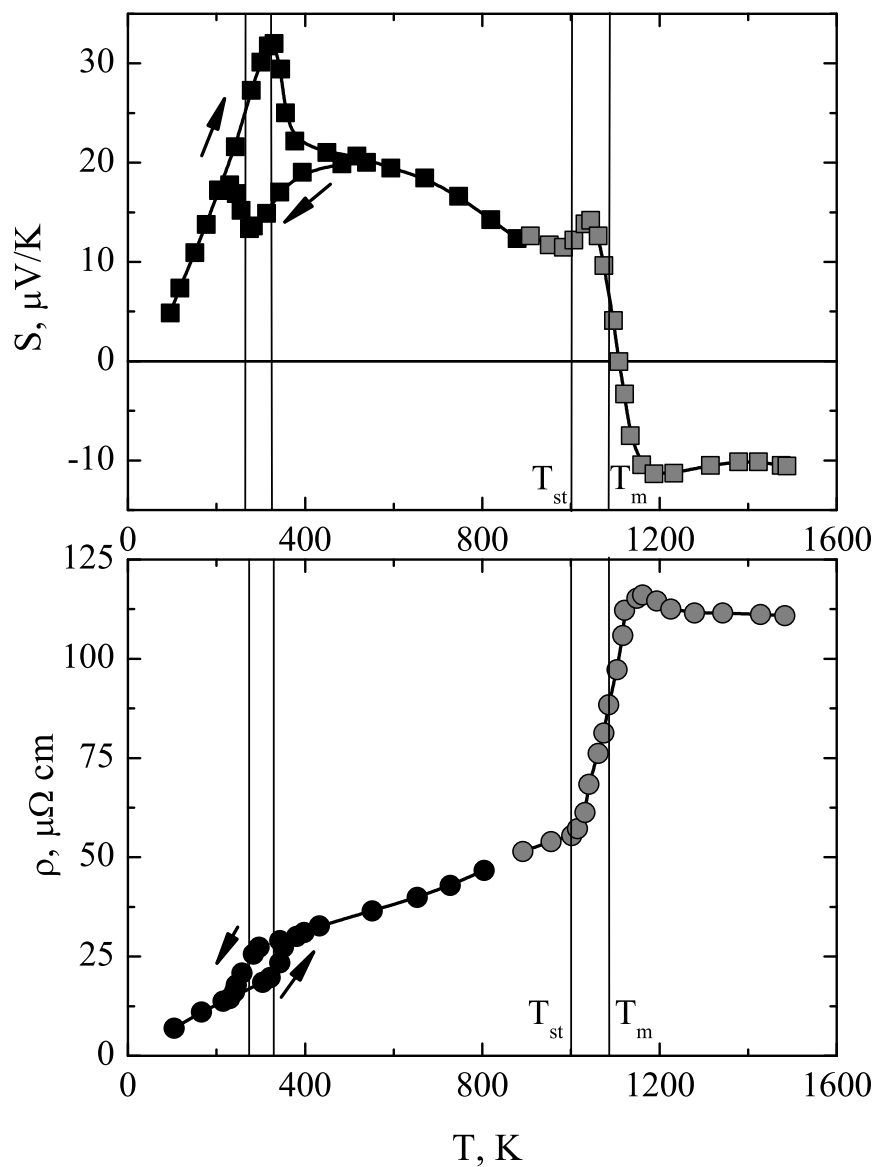


Рис. 2.9: Термоэдс (верхняя панель) и сопротивление (нижняя панель) иттербия (Yb). Вертикальные линии показывают температуру плавления (T_m), температуру структурного превращения ГЦК \rightarrow ОЦК (T_{st}) и температуры начала и конца низкотемпературного структурного превращения ГПУ \rightarrow ГЦК. Стрелки в области низкотемпературного превращения показывают направление изменения температуры (нагрев или охлаждение).

При плавлении иттербия его свойства, в отличие от свойств обсуждавшихся выше РЗМ, изменяются кардинально: сопротивление возрастает примерно в 3 раза, а термоэдс меняет знак. Температурная зависимость сопротивления жидкого металла, а именно – падение сопротивления с температурой, указывает на то, что Yb остается двухвалентным и в жидкой фазе. Термоэдс в этой фазе почти не зависит от температуры. Сравнение свойств иттербия со свойствами других РЗМ дает основания утверждать, что в случае иттербия дальний структурный порядок вблизи от температуры плавления оказывает большое влияние на транспортные свойства. Причина этого заключается в значительно более низком сопротивлении, т.е. в значительно большей длине свободного пробега электронов проводимости в этом металле.

2.3 Основные результаты главы

Основные результаты этой главы можно суммировать следующим образом:

- Транспортные свойства металлов со сложной электронной структурой, такие как переходные или редкоземельные металлы, рассматриваемые в широком интервале температур не могут быть описаны в рамках приближения сильного вырождения в его классическом понимании. Существенно нелинейные зависимости сопротивления от температуры, характерные для переходных и редкоземельных металлов при высоких температурах, и очень сложные температурные зависимости термоэдс связаны со структурой электронного спектра в окрестности энергии Ферми, которая не может быть воспроизведена стандартными процедурами разложения в окрестности энергии Ферми по степеням $\frac{k_B T}{\varepsilon_F}$.
- В сложных металлах разделение статического и динамического бес-

порядка становится довольно условным, поскольку примесное сопротивление зачастую зависит от температуры.

- В жидких РЗМ температурные зависимости электрического сопротивления определяются релаксацией ближнего порядка в расположении ионов, другими словами – изменением с температурой структурного фактора, главным образом в области главного максимума. Термоэдс имеет заметно более сильную зависимость от температуры, чем зависимость, следующая из теории электронного транспорта в жидких металлах. Эта теория основана на приближении почти свободных электронов и приближении сильного вырождения. Экспериментальные результаты, таким образом, указывают на ограниченность применимости этих приближений и в случае жидких редкоземельных металлов.

Глава 3

Интерметаллические соединения: Соединения RAI_2 и их сплавы.

Исследованию свойств интерметаллических соединений в настоящее время уделяется огромное внимание. Соединения с общей формулой RAI_2 где R – редкоземельные элементы, включая Y и Sc являются простейшим (в смысле электронного строения и магнитной структуры) представителем обширного класса интерметаллических соединений с общей формулой RM_2 , где R – это редкоземельный элемент (включая иттрий и скандий), а M – разнообразные металлы, среди них Al , Co , Fe , Ni , Mn [138, 156]. Из-за относительной простоты соединения RAI_2 часто используются как эталонный материал при анализе свойств более сложных изоструктурных соединений. Очень полезной чертой семейства интерметаллических соединений RAI_2 является то, что электронная структура в непосредственной близости к энергии Ферми, и следовательно поверхность Ферми, слабо зависят от R -элемента, в то время как магнитный момент, локализованный на узлах R -подрешетки меняется в широких пределах. Это позволяет изучать, в частности, влияние магнитных взаимодействий на электронный транспорт, устранив в значительной степени или расцепив эффекты электронной структуры и величины и типа магнитного рассеяния и обменного взаимодействия.

3.1 Структура и приготовление соединений RAl_2 .

Соединения RAl_2 имеют кристаллическую структуру кубических фаз Лавеса, Рис. 3.1.

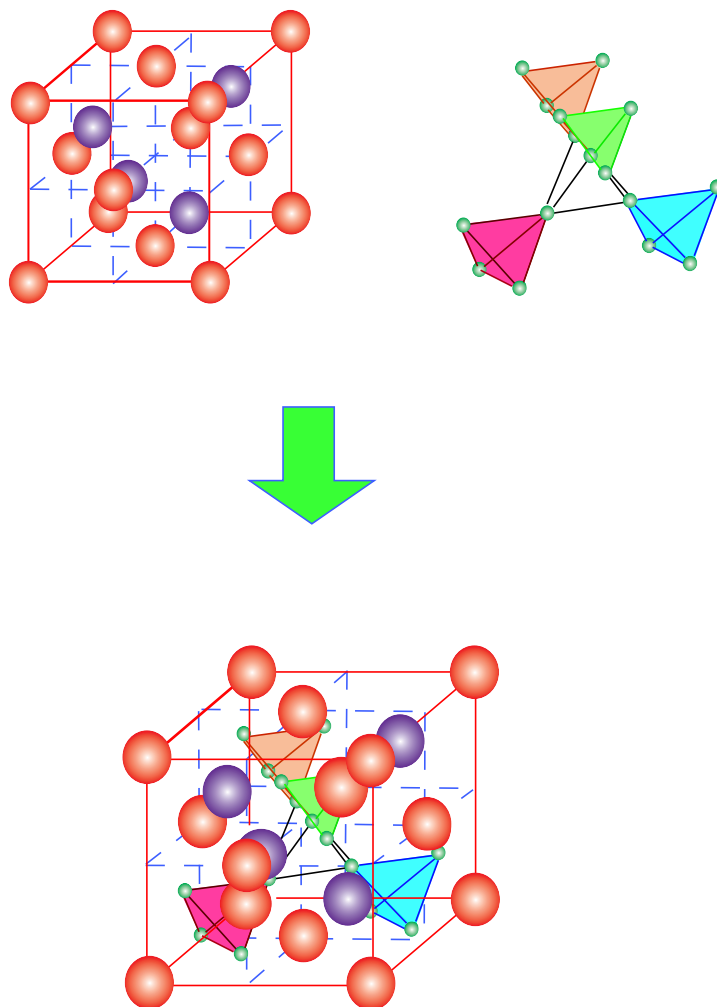


Рис. 3.1: Кристаллическая структура кубических фаз Лавеса. Вверху слева: подрешетка редкоземельного элемента; вверху справа: подрешетка алюминия. Внизу полная общепринятая кристаллическая ячейка.

Все соединения готовились плавлением стехиометрической смеси компонент методом высокочастотного индукционного нагрева на водоохлаждаемом медном поддоне с частичной левитацией расплава. Схема устройства показана на Рис. 3.2.

Плавка происходит в атмосфере инертного газа – гелия или аргона.

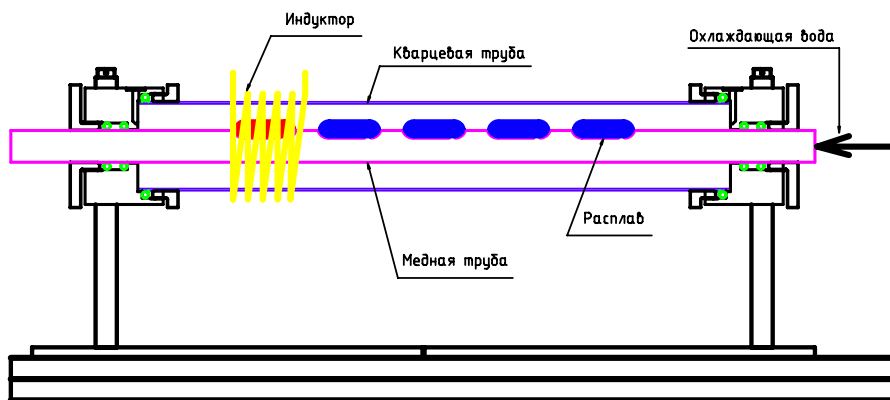


Рис. 3.2: Схема установки для высокочастотной индукционной плавки. Смесь приготовленная для плавки помещается в углубление в охлаждаемой водой медной трубке и плавится с помощью высокочастотного индукционного нагрева, при этом за счет левитации в высокочастотном поле образец имеет плохой тепловой контакт с медной трубкой. Плавка происходит в защитной атмосфере инертного газа (гелий или аргон).

Метод обеспечивает очень хорошее перемешивание расплава и, в результате, высокую гомогенность образцов. За счет левитации образца в высокочастотном поле, он имеет плохой тепловой и механический контакт с поддерживающей медной трубкой. Это предотвращает загрязнение расплава. Система позволяет производить плавку нескольких образцов в одном цикле, это важно при исследовании больших серий соединений и их сплавов, когда необходимо приготовить десятки образцов.

После плавки образцы подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре 1070 К в течение 80 часов. Структура и состав образцов контролировались с помощью порошковых рентгенограмм.

3.2 Магнитные и транспортные свойства соединений RAl_2 .

3.2.1 Магнитные свойства.

Магнетизм RAl_2 соединений связан с локализованным 4f-магнитным моментом редкоземельных элементов. Взаимодействие 4f моментов осуществляется путем непрямого обмена (РККИ взаимодействие) благодаря поляризации электронов проводимости обменным взаимодействием с 4f моментом. Экспериментально было показано, что поляризация электронов проводимости антиферромагнитна по отношению к направлению 4f спина, в то время как 4f моменты RAl_2 соединений упорядочиваются в ферромагнитное основное состояние [138, 156]. Исключение составляют YAl_2 , LaAl_2 , LuAl_2 и YbAl_2 , которые являются парамагнетиками, а также CeAl_2 и EuAl_2 имеющие антиферромагнитное основное состояние.

Согласно теории температура Кюри при чисто РККИ связи должна быть пропорциональна фактору Де Женна $(g - 1)^2 J(J + 1)$ (g - фактор Ланде, J - полный момент) [115]. Экспериментальная зависимость температуры Кюри от фактора Де Женна показана на Рис. 3.3. В первом приближении температура Кюри соединений RAl_2 для “тяжелых” РЗЭ ($\text{Gd} - \text{Lu}$) следует этому закону. Однако, как видно, имеются довольно существенные отклонения, а для соединений с “легкими” РЗЭ зависимость имеет существенно больший наклон. Одной из возможных причин этих отклонений является спин-орбитальное взаимодействие электронов проводимости, которое не учитывается в стандартном РККИ обмене [137]. Кроме этого возможно, что эти отклонения связаны с изменением электронной структуры в ряду соединений, которое также не учитывается при стандартном рассмотрении. Указанием на то, что электронная структура соединений с легкими РЗЭ заметно отличается от структуры в соединениях с тяжелыми РЗЭ является также заметное различие па-

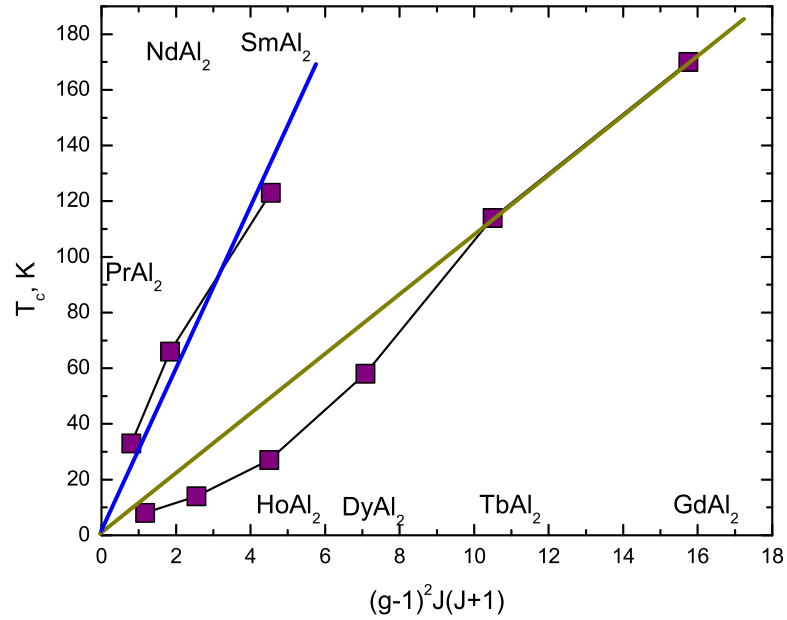


Рис. 3.3: Зависимость температуры Кюри соединений RAl_2 от $(g - 1)^2 J(J + 1)$.

параметра s-f обмена J_{sf} для этих двух групп соединений, Рис. 3.4. Эффекты электронной структуры на свойства соединений RAl_2 мы рассмотрим позднее.

3.2.2 Транспортные свойства

Как уже говорилось, электронный транспорт определяется с одной стороны динамическими свойствами носителей заряда, т.е. электронов проводимости, а с другой – рассеянием этих носителей на динамических или статических флуктуациях потенциала или намагниченности. Соединения RAl_2 представляют собой удобный объект, который позволяет проводить до определенной степени независимое исследование обоих этих аспектов транспорта. Основными механизмами рассеяния электронов проводимости в этих соединениях являются рассеяние на примесях, рассеяние на фононах и рассеяние на магнитных моментах редкоземельных ионов.

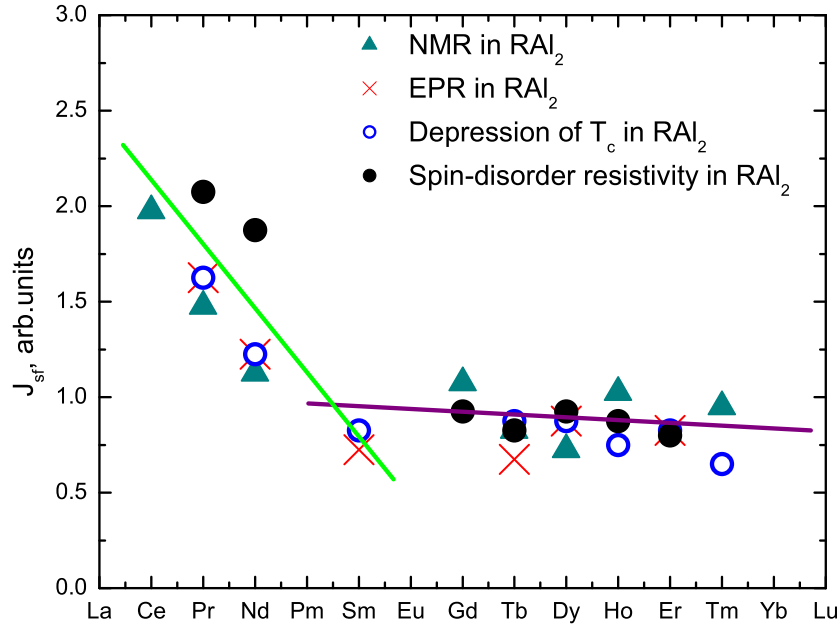


Рис. 3.4: Зависимость параметра s-f обмена J_{sf} в RAl_2 от атомного номера РЗЭ. Значения параметра были получены из нескольких различных экспериментов [156].

Полное сопротивление можно представить в виде суммы вкладов, связанных с соответствующими механизмами рассеяния:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{ph} + \rho_{spd}, \quad (3.1)$$

здесь ρ_0 сопротивление, связанное с рассеянием на статическом потенциальном беспорядке: примеси, несовершенства решетки. Обычно считается, что этот вклад в сопротивление не зависит от температуры. Он определяет остаточное сопротивление, т.е. сопротивление при $T=0$ К. Следующий вклад, ρ_{ph} , это сопротивление, связанное с рассеянием на колебаниях решетки, т.е. на фононах. Этот вклад меняется при низких температурах (ниже температуры Дебая) как: $\rho_{ph} = A \cdot T^n$, где n в зависимости от геометрии поверхности Ферми может принимать значения от 3 до 6. При высоких температурах фононное сопротивление просто (ПСЭ) металла линейно растет с температурой: $\rho_{ph} \propto T$. Последний

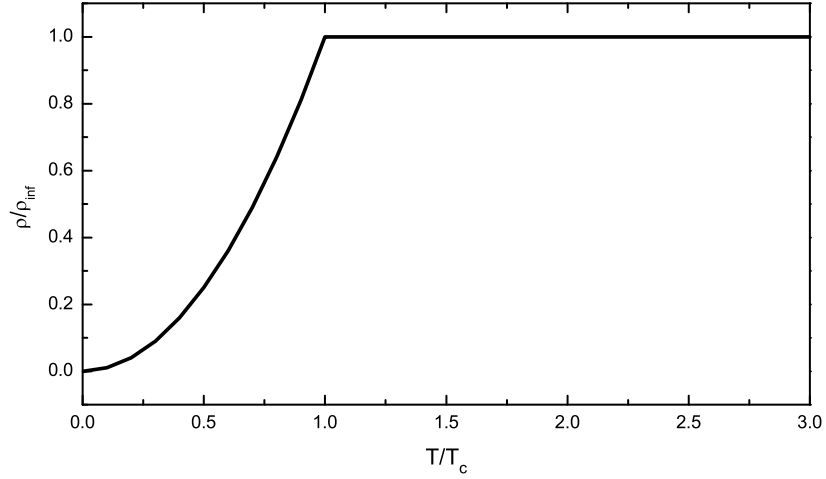


Рис. 3.5: Зависимость магнитного сопротивления ферромагнетика от температуры (схематически). ρ_{inf} -высокотемпературный предел магнитного сопротивления.

вклад, ρ_{spd} , связан с рассеянием на магнитных моментах РЗЭ. Этот вклад можно выразить через средний магнитный момент [47, 102]:

$$\rho_{spd} \propto (g - 1)^2 J(J + 1) \cdot \left(1 - \frac{\langle J \rangle^2}{J(J + 1)} \right), \quad (3.2)$$

где J - полный момент РЗЭ иона. При $T=0$ К, в ферромагнитном основном состоянии $\rho_{spd} = 0$. При высоких температурах, значительно выше температуры Кюри, магнитная система полностью разупорядочена $\langle J \rangle^2 = 0$. Магнитное сопротивление достигает своего максимального значения и не зависит от температуры. При температурах много меньших температуры Кюри $\rho_{spd} \propto T^2$. Температурная зависимость ρ_{spd} схематически показана на Рис. 3.5. В реальности зависимость от температуры при $T < T_c$ может быть более сложной. В окрестности температуры Кюри магнитное сопротивление определяется рассеянием на критических магнитных флуктуациях и приобретает до некоторой степени универсальный характер, который в идеале не зависит от деталей электронного строения материала. В действительности же такая зависимость

имеет место. В некоторых ферромагнетиках, например в слабых ферромагнетиках [115] магнитная аномалия в точке Кюри бывает выражена очень слабо. Для серии соединений с одинаковой электронной структурой в окрестности энергии Ферми порядка $\pm 5k_bT$ и различающихся лишь амплитудой локализованного магнитного момента, сопротивление при $T > T_c$ в первом приближении должно иметь одинаковые зависимости от температуры и различаться лишь на постоянную величину, пропорциональную квадрату разности их магнитных моментов.

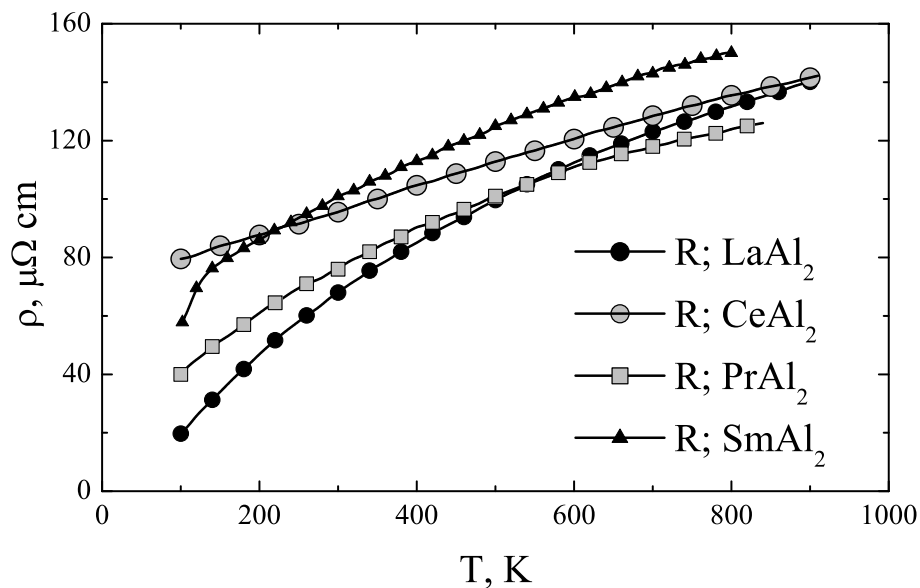


Рис. 3.6: Температурные зависимости сопротивления соединений алюминия с легкими РЗЭ.

Обзор экспериментальных данных о транспортных свойствах соединений RAl_2 при низких температурах с их анализом в рамках стандартных приближений дан в [79]. Сопротивление RAl_2 соединений с легкими и с тяжелыми РЗЭ при высоких температурах представлено на Рис. 3.6 и 3.7, соответственно [34]. На первый взгляд имеются существенные отличия в поведении сопротивления от простой картины нарисованной выше:

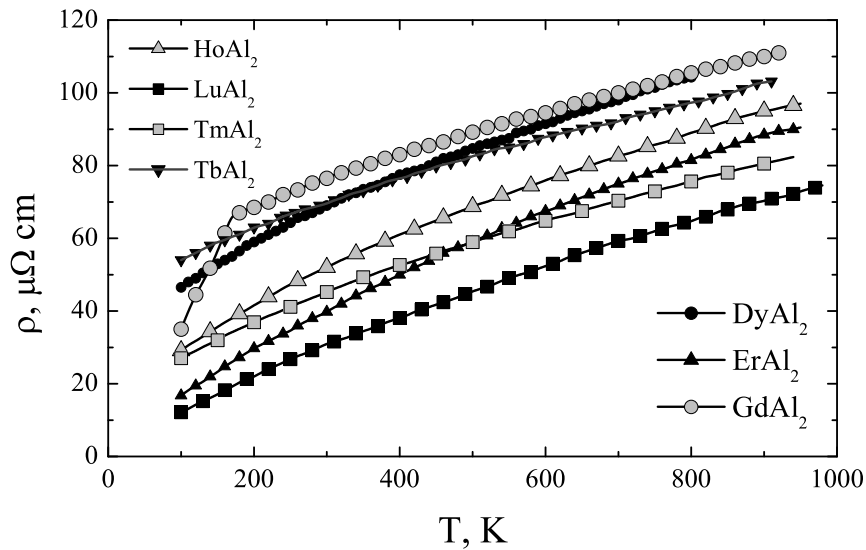


Рис. 3.7: Температурные зависимости сопротивления соединений алюминия с тяжелыми РЗЭ.

1. Температурные зависимости сопротивления существенно нелинейны.
2. Хотя величина сопротивления растет с ростом полного момента РЗЭ, не наблюдается простой систематики.

Нелинейность температурных зависимостей сопротивления не позволяет использовать простой метод экстраполяции сопротивления из парамагнитной области температур к $T=0$ К для определения ρ_{spd} . Для преодоления этой трудности мы использовали другой метод извлечения ρ_{spd} . Он основан на предположении, что электронная структура соединений в окрестности энергии Ферми одинакова как для соединений с магнитными РЗЭ, так и для немагнитных соединений. Поэтому можно ожидать, что и динамические свойства электронов проводимости также одинаковы. При этом фонная динамика может отличаться. При этих предположениях зависящие от температуры вклады в сопротивление для магнитного и

немагнитного соединений можно записать в виде:

$$\begin{aligned}\rho_{\text{mag}} &= (\rho_{\text{ph}}(T) + \rho_{\text{spd}}) \\ \rho_{\text{nmag}} &= \rho_{\text{ph}}(T).\end{aligned}\tag{3.3}$$

Отсюда ρ_{mag} можно выразить в виде:

$$\rho_{\text{mag}} = \rho_{\text{nmag}} + \rho_{\text{spd}}.\tag{3.4}$$

Это значит, что при указанных выше условиях сопротивление магнит-

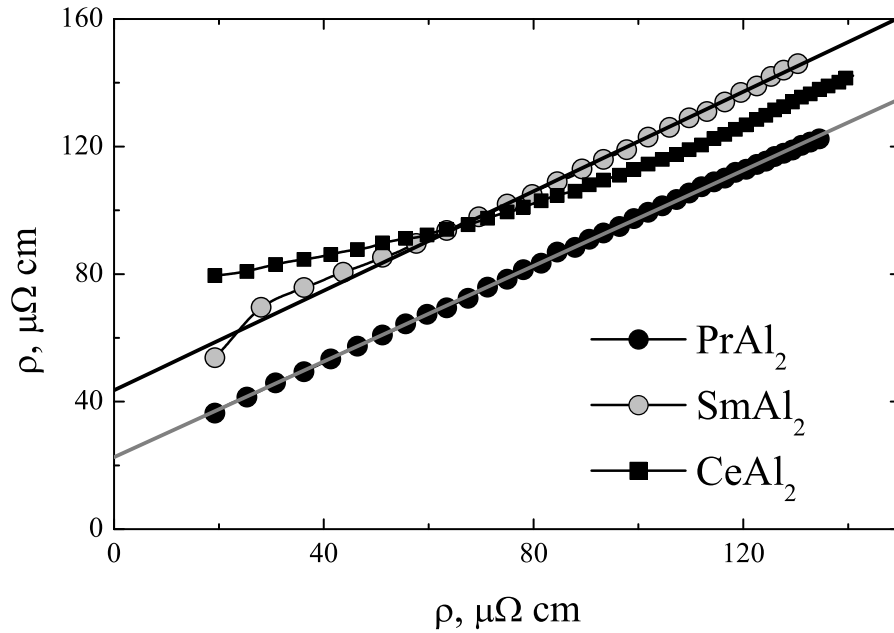


Рис. 3.8: Сопротивление магнитных CeAl_2 , PrAl_2 и SmAl_2 в зависимости от сопротивления немагнитного LaAl_2 . Оба без остаточного сопротивления.

ного соединения есть линейная функция от сопротивления немагнитного соединения, а экстраполяция этой зависимости к $\rho_{\text{nmag}} = 0$ позволяет определить ρ_{spd} . Рис. 3.8 и 3.9 демонстрируют такие зависимости для соединений с легкими и тяжелыми РЗЭ, соответственно. В качестве немагнитного соединения использованы LaAl_2 в случае легких РЗЭ, и

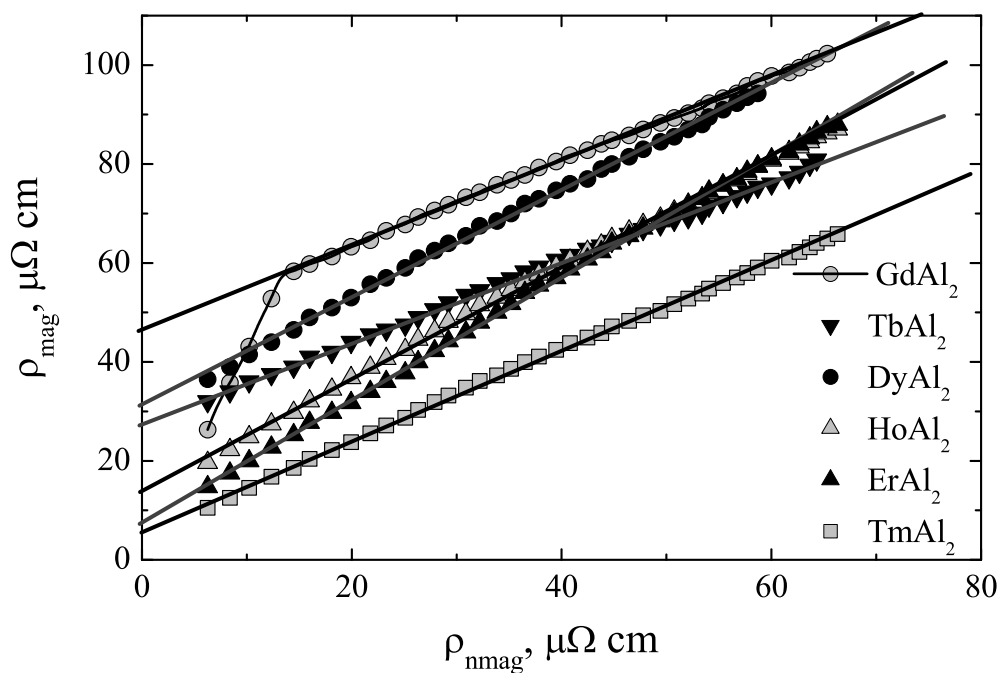


Рис. 3.9: Сопротивление магнитных TmAl_2 , ErAl_2 , HoAl_2 , DyAl_2 , TbAl_2 и GdAl_2 в зависимости от сопротивления немагнитного LuAl_2 . ρ_{mag} и ρ_{nmag} без остаточного сопротивления.

LuAl_2 в случае тяжелых. Как видно, для обеих групп соединений в парамагнитной области температур наблюдаются линейные зависимости. Исключением является соединение CeAl_2 , что не удивительно, поскольку и другие свойства этого соединения сильно отличаются от соответствующих свойств остальных членов семейства RAl_2 [156]. Возможно это связано с тем, что Ce в CeAl_2 , также как и в других соединениях, проявляет промежуточную валентность. Линейность зависимостей позволяет использовать их для определения ρ_{spd} магнитных соединений. Результат такого определения показан на Рис. 3.10. Сопротивление ρ_{spd} в первом приближении пропорционально фактору Де Женна, хотя наклон этой зависимости существенно различен для группы легких и тяжелых РЗЭ.

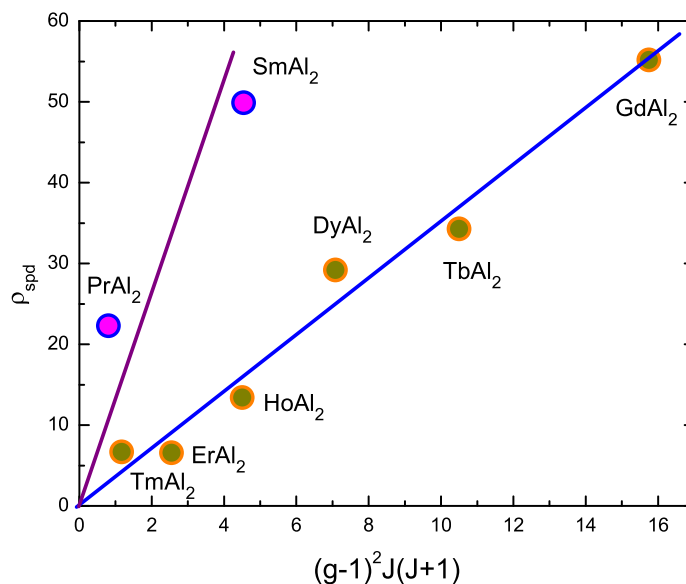


Рис. 3.10: Зависимость магнитного вклада в сопротивление RAl_2 соединений от фактора Де Женна. ρ_{spd} определено путем линейной экстраполяции зависимостей ρ_{mag} vs ρ_{nmag} , $\rho_{nmag} \rightarrow 0$ (Рис. 3.8 и 3.9).

Это различие указывает на то, что электронное строение этих двух групп RAl_2 соединений в актуальной для транспорта окрестности поверхности Ферми не одинаково. Эта разница подтверждается также различиями и во многих других свойствах. В частности, параметры обмена, показанные на Рис. 3.4, также демонстрируют такую же тенденцию.

Еще более яркие различия легких и тяжелых RAl_2 соединений демонстрирует термоэдс. Температурные зависимости термоэдс соединений алюминия с легкими и тяжелыми РЗЭ показаны на Рис. 3.11 и 3.12, соответственно [34]. И знак и характер зависимости термоэдс от температуры совершенно разные для двух групп соединений.

Стандартный анализ сопротивления и термоэдс в металлах базируется на двух хорошо известных теоретических выражениях: формуле Блоха-

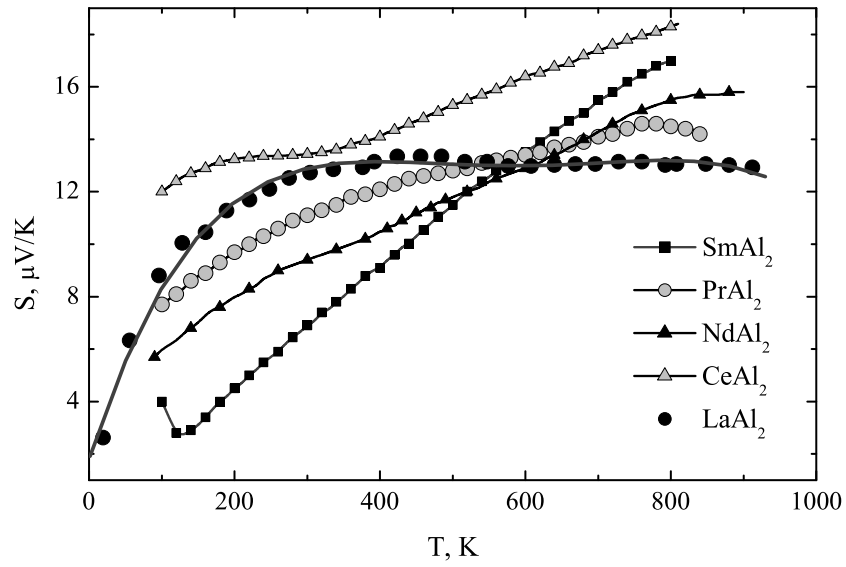


Рис. 3.11: Температурные зависимости термоэдс соединений алюминия с легкими РЗЭ.

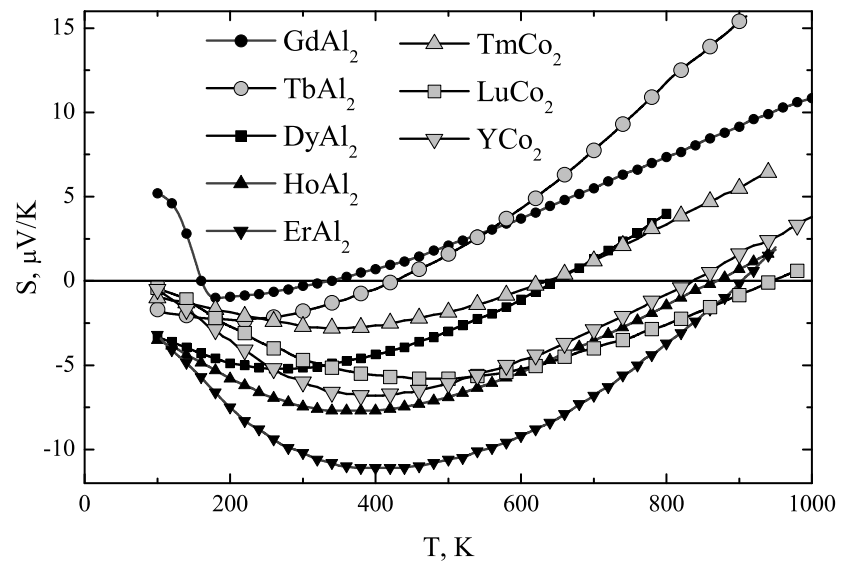


Рис. 3.12: Термоэдс соединений алюминия с тяжелыми РЗЭ.

Грюнайзена для сопротивления 3.5 и формуле Мотта 3.7 для термоэдс.

$$\rho(T) = G \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 \int_0^{\Theta/T} \frac{4z^4 dz}{e^z - 1}, \quad (3.5)$$

где

$$z = \left(\frac{q}{q_D} \right) \left(\frac{\Theta}{T} \right), \quad (3.6)$$

q есть волновой вектор фонона, q_D - волновой вектор Дебая для фононов и Θ - температура Дебая, а G - константа, зависящая от величины электрон-фононной связи.

$$S = -\frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{|e|} \right) k_B T \left(\frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu}, \quad (3.7)$$

здесь $\sigma = \frac{1}{\rho}$, а $\left(\frac{k_B}{|e|} \right) = 86 \mu\text{V}/\text{K}$. В пределе высоких температур, т.е. при $T > \Theta$, обе формулы приводят к линейным зависимостям от температуры. Тот факт, что ни сопротивление, ни термоэдс не являются даже в первом приближении линейными функциями температуры указывает на то, что условия применимости формул 3.5 и 3.7 в реальности не выполняются. Два таких условия на наш взгляд должны быть проверены в первую очередь.

1. Условие высоких температур означает, что температура выше максимальной характеристической температуры всех актуальных процессов рассеяния электронов проводимости. В случае RAl_2 соединений существуют два зависящих от температуры механизма рассеяния: это рассеяние на фононах, и рассеяние на 4f магнитных моментах редкоземельных ионов.
2. Условие вырождения газа электронов проводимости. Зачастую предполагается, что это условие для металлов выполняется при всех температурах существования металла в кристаллической фазе.

Проанализируем оба этих условия в порядке их упоминания. Характеристической температурой для фононов является температура Дебая. Выше этой температуры все моды колебаний решетки возбуждены и дальнейшее повышение температуры приводит только к росту амплитуды колебаний, или, на языке фононов, к увеличению заселенности этих мод. Температуры Дебая соединений RAl_2 не превышают 400 К. Кроме этого, согласно теории при $T < \Theta$ сопротивление с температурой меняется как $\rho(T) \propto T^n$, где $n \geq 2$ [51], т.е. быстрее, чем линейно, экспериментальное же сопротивление при температурах выше комнатной растет с температурой медленнее, чем линейно. Это говорит о том, что предположительно высокая характеристическая температура фононов не может быть причиной аномального поведения транспортных свойств.

Для рассеяния на магнитных моментах РЗЭ, характеристической температурой является температура Кюри. При температурах ниже T_c рассеяние электронов проводимости происходит на волнах спиновой плотности или магнонах, а соответствующий вклад в сопротивление пропорционален квадрату температуры: $\rho_{\text{mag}} \propto T^2$. При температурах выше температуры Кюри система локализованных магнитных моментов полностью разупорядочена, и связанное с этим рассеянием сопротивление не зависит от температуры. Наивысшая температура Кюри в семействе RAl_2 соединений составляет 170 К (GdAl_2), поэтому температуры выше комнатной, т.е. температурный интервал, в котором и наблюдаются аномальные температурные зависимости, являются действительно высокими по отношению к магнитному рассеянию. Есть и другой аргумент в пользу того, что магнитное рассеяние не может быть причиной нелинейности температурных зависимостей термоэдс и сопротивления при высоких температурах: эти нелинейности наблюдаются как в магнитных, так и в немагнитных RAl_2 соединениях.

Условие вырожденности системы электронов проводимости обычно

понимается как условие $\frac{k_B T}{\mu} \ll 1$, здесь μ – химпотенциал (= энергии Ферми при $T=0$ К) системы электронов проводимости. Поскольку типичное значение μ для металлов составляет порядка 5 eV, а $k_B T = 0.1$ eV при $T \approx 1000$ К, считается, что условие вырожденности для металлов заведомо выполняется. На самом деле условие вырождения, которое используется при выводе формул 3.5 и 3.7 следует понимать в несколько ином смысле: $\frac{k_B T}{\varepsilon_c} \ll 1$, где ε_c – область сходимости разложения функции ω в общих выражениях для проводимости и термоэдс в ряд Тейлора:

$$\sigma(T) = \int_0^{\infty} \omega(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (3.8)$$

$$S(T) = -\frac{1}{|e|T} \frac{\int_0^{\infty} \omega(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) d\varepsilon}{\sigma(T)}, \quad (3.9)$$

где

$$\omega(\varepsilon, T) = \frac{e^2}{12\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon(k)=\varepsilon} v\psi \cdot \frac{dA}{|v|}. \quad (3.10)$$

В последнем выражении интегрирование выполняется по поверхности постоянной энергии ε в k -пространстве. Переход от более общих формул 3.8 и 3.9 к формулам Блоха-Грюнайзена 3.5 и формуле Мотта 3.7 делается путем разложения функции 3.10 в ряд Тейлора в окрестности энергии Ферми и учета только первых членов этого разложения: $\omega(\varepsilon_F)$ в случае проводимости, и $\frac{d\omega}{d\varepsilon} |_{\varepsilon=\varepsilon_F}$ в случае термоэдс. Чтобы понять структуру выражения для $\omega(\varepsilon)$, заметим, что функция ψ имеет смысл длины свободного пробега (зависящей в общем случае как от начального, так и от конечного состояния электрона проводимости $\psi(k, k', T)$). Сделав замену $\psi(k, k') \rightarrow \bar{l}(\varepsilon)$ и $v(k) \rightarrow \bar{v}(\varepsilon)$, где $\bar{l}(\varepsilon)$ и $\bar{v}(\varepsilon)$ – усредненные по поверхности постоянной энергии длина свободного пробега и скорость,

получим для ω :

$$\omega(\varepsilon, T) = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \bar{l}(\varepsilon, T) A(\varepsilon), \quad (3.11)$$

здесь $A(\varepsilon)$ есть площадь проекции поверхности постоянной энергии на плоскость, перпендикулярную вектору тока. Нас интересует 'гладкость' функции $\omega(\varepsilon)$ в окрестности энергии Ферми $\varepsilon = \varepsilon_F \pm k_B T$. В простых металлах электронная структура в первом приближении описывается моделью почти свободных электронов (ПСЭ), и такие параметры как $\bar{l}(\varepsilon)$, $\bar{v}(\varepsilon)$ и $A(\varepsilon)$ монотонно зависят от энергии при изменении ее на величины порядка $\varepsilon_F \approx 5$ eV. В этом случае приближение сильно вырожденного электронного газа является оправданным (мы можем даже принять это как определение понятия простого металла). Однако подавляющее число как элементарных металлов, так и, в особенности, интерметаллических соединений не принадлежит к простым, в приведенном выше смысле, металлам. В частности, в переходных металлах частично заполненные d-оболочки элементов трансформируются в узкие зоны, пересекающие уровень Ферми и дающие вклад в Ферми поверхность. Характерный масштаб нерегулярностей в плотности электронных состояний вблизи от ε_F составляет 0.1 eV и менее. Рис. 3.13 и 3.14 демонстрируют примеры такого рода: результаты расчета электронной структуры интерметаллических соединений YAl_2 и $LaAl_2$, о которых мы будем говорить подробно ниже. В такой ситуации приближение сильного вырождения, т.е. использование формул 3.5 и 3.7 вместо более общих выражений 3.8 и 3.9 не может быть оправдано. Конечно применение этих более общих выражений практически сложно. Для этого необходимо уметь вычислять, или получать каким-то иным образом функцию $\omega(\varepsilon)$, по крайней мере в окрестности энергии Ферми. В настоящее время не решена даже задача расчета этой функции на поверхности Ферми $\omega(\varepsilon_F)$. Поэтому фактически единственным практическим путем определения, хотя бы на качественном уровне, вида зависимости $\omega(\varepsilon)$, является привлечение физических аргументов.

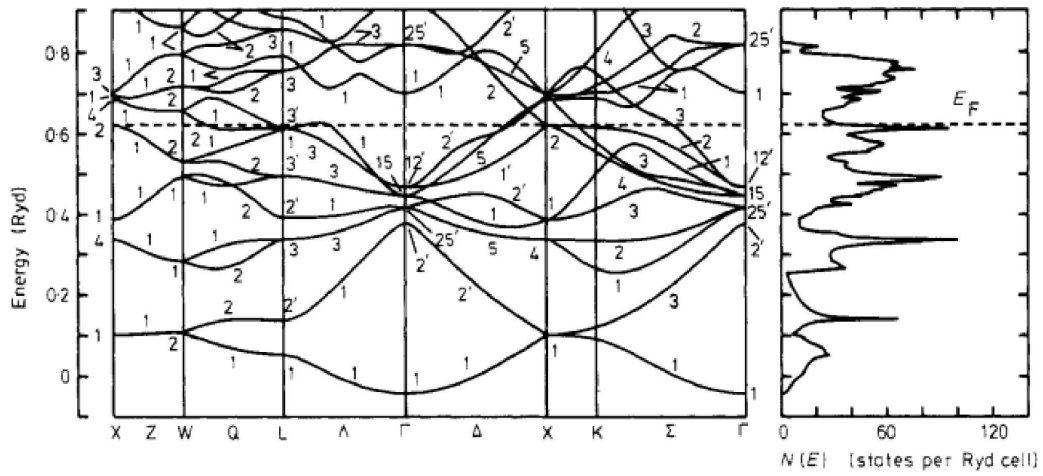


Рис. 3.13: Зонная структура и плотность электронных состояний $N(E)$ соединения YAl_2 [88].

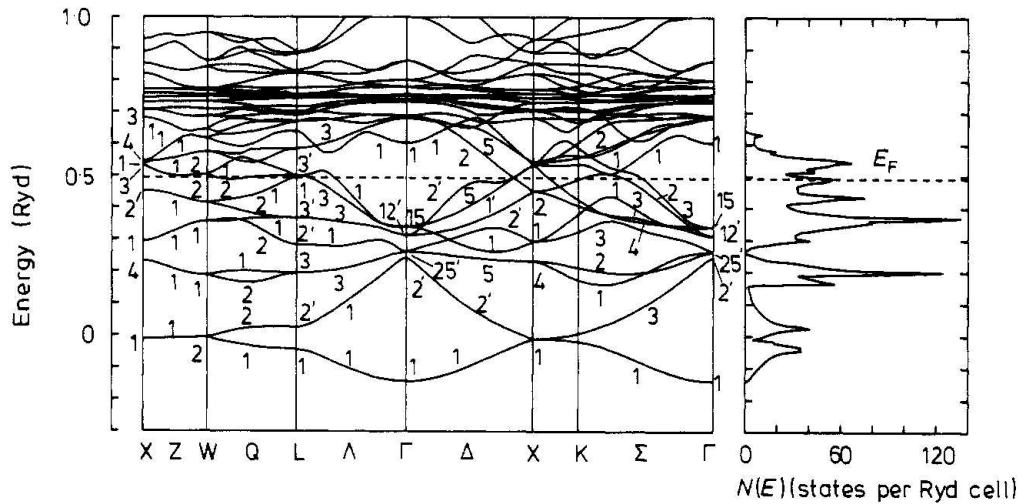


Рис. 3.14: Зонная структура и плотность электронных состояний $N(E)$ соединения $LaAl_2$ [87].

Первым шагом на пути упрощения проблемы является возможность представить $\omega(\varepsilon, T)$ в виде произведения:

$$\omega(\varepsilon, T) = \Lambda(T) \cdot \phi(\varepsilon) \quad (3.12)$$

В дальнейшем мы будем называть функцию $\phi(\varepsilon)$ *спектральной проводимостью*, поскольку она определяет зависимость подвижности элект-

ронов проводимости от их энергии. Мы также примем нормировку: $\phi(\varepsilon_F) = 1$, а константу нормировки включим в Λ . Возможность такой факторизации (по крайней мере при высоких температурах) следует из структуры выражения для $\omega(\varepsilon, T) = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \bar{l}(\varepsilon, T) A(\varepsilon)$. Заметим, что $\bar{l}(\varepsilon, T) = \tau(\varepsilon, T) v(\varepsilon)$, где τ время релаксации. Далее, время релаксации можно представить в виде:

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon, T)} \propto \bar{P}_{k'k} \cdot N(\varepsilon), \quad (3.13)$$

здесь $\bar{P}_{k'k}$ – усредненная по изоэнергетической поверхности вероятность рассеяния, а $N(\varepsilon)$ – плотность электронных состояний. При рассеянии на фононах при высоких температурах (выше температуры Дебая) вероятность рассеяния можно представить в виде [51]:

$$\bar{P}_{k'k} = \left(\left| \int \psi_{k'}^* \nabla V \psi_k dr \right|^2 \right) \bar{X}^2, \quad (3.14)$$

где $\psi_{k'}^*$ и ψ_k волновые функции начального и конечного состояний электрона проводимости, V – ионный потенциал, \bar{X}^2 – среднеквадратичная амплитуда решеточных колебаний. При рассеянии на магнитных флуктуациях следует использовать эффективный рассеивающий потенциал и среднеквадратичную амплитуду флуктуаций локальной намагниченности, соответственно. Ясно, что \bar{X}^2 зависит от температуры, а выражение в скобках – от энергии рассеивающегося электрона. Таким образом в выражении 3.12,

$$\Lambda(T) = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \frac{1}{\bar{X}^2}, \quad (3.15)$$

$$\phi(\varepsilon) \propto \frac{A(\varepsilon) \cdot v(\varepsilon)}{N(\varepsilon) \left(\left| \int \psi_{k'}^* \nabla V \psi_k dr \right|^2 \right)}. \quad (3.16)$$

Используя выражение 3.12 для $\omega(\varepsilon, T)$, получаем из 3.8 и 3.9:

$$\sigma(T) = \Lambda(T) \int_0^\infty \phi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (3.17)$$

$$S(T) = -\frac{1}{|e|T} \frac{\int_0^{\infty} \phi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) (\varepsilon - \mu) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} \phi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon}. \quad (3.18)$$

Следующий шаг по пути упрощения задачи основан на использовании известной модели s-d рассеяния, предложенной в 30-е годы прошлого столетия Моттом [116, 117]. Идея Мотта заключается в том, что в металлах, образованных из переходных элементов с незаполненными d – оболочками, коллективизированные электронные состояния можно разделить на две группы:

1. Зоны электронных состояний генетически связанные с атомными s, p состояниями. Они образуют широкие зоны, в которых электроны имеют высокую подвижность и дают большой вклад в перенос заряда и энергии.
2. Зоны, происходящие из d – состояний. Они характеризуются малой шириной (что соответствует сильной локализации электронов на ионах) и малой подвижностью электронов. Соответственно, электроны в этих зонах дают относительно малый вклад в перенос заряда и энергии.

В этой модели электроны в d-зоне не дают прямого вклада в электронный транспорт, однако рассеяние электронов в s-зонах происходит преимущественно в d-состояния, поскольку полная вероятность рассеяния ($\frac{1}{\tau}$, см. формулу 3.13) пропорциональна плотности конечных состояний, а $N_d \gg N_s$. В соответствии с этой моделью мы перепишем формулу 3.16 в виде:

$$\phi(\varepsilon) \propto \frac{A_s(\varepsilon) \cdot v_s(\varepsilon)}{N_d(\varepsilon) \left(\left| \int \psi_{k'}^* \nabla V \psi_k dr \right|^2 \right)}. \quad (3.19)$$

Это выражение дает возможность связать аномалии в температурных зависимостях транспортных свойств со структурой электронного спектра в

окрестности Ферми поверхности. Конечно, в реальности s и d состояния перемешиваются, образуя гибридизированные зоны, однако опыт доказал, что модель Мотта является во многих случаях неплохим стартовым приближением при анализе свойств сложных металлов.

В принципе возможны два подхода к интерпретации экспериментальных данных о температурных зависимостях термоэдс и сопротивления, основанные на изложенных выше идеях.

Во-первых, можно использовать знания о структуре плотности электронных состояний материала, чтобы сконструировать аналитическую модель функции $\phi(\varepsilon)$ в окрестности энергии Ферми. Эта модель может включать некоторое число подгоночных параметров. Затем, используя эту аналитическую модель, можно вычислить зависимости от температуры проводимости 3.8 и термоэдс 3.9 и, варьируя подгоночные параметры $\phi(\varepsilon)$, добиться наилучшего приближения к экспериментальным зависимостям. В заключение нужно сравнить модель для $\phi(\varepsilon)$ с получившимися параметрами с функцией $N_d(\varepsilon)$. Если соответствие между $\phi(\varepsilon)$ и $[N_d(\varepsilon)]^{-1}$ разумно, то модель можно считать вполне успешной. Этот подход мы использовали для интерпретации высокотемпературных ($T \gtrsim 300$ K) термоэдс и сопротивления RAl_2 соединений [21, 34].

Второй подход заключается в построении разложения для функции $\phi(\varepsilon)$ в окрестности энергии Ферми с использованием температурных зависимостей проводимости и термоэдс. Этот путь мы использовали при обработке данных для $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{Al}_2$ сплавов [22]. Эти результаты и их интерпретацию мы обсудим позднее.

Вернемся к RAl_2 соединениям. Согласно имеющимся расчетам электронной структуры для LaAl_2 и YAl_2 [87, 88, 130] характерной чертой электронной плотности состояний этих соединений является узкий пик, расположенный на или в непосредственной близости от энергии Ферми. Главный вклад в этот пик связан с $4d$ – состояниями РЗЭ. В соответствии

с s-d моделью мы строим модель для функции $\phi(\varepsilon)$:

$$\phi(\varepsilon) \propto \frac{1}{N(\varepsilon)},$$

имеющую узкий минимум при энергии Ферми, Рис. 3.15. Функция опре-

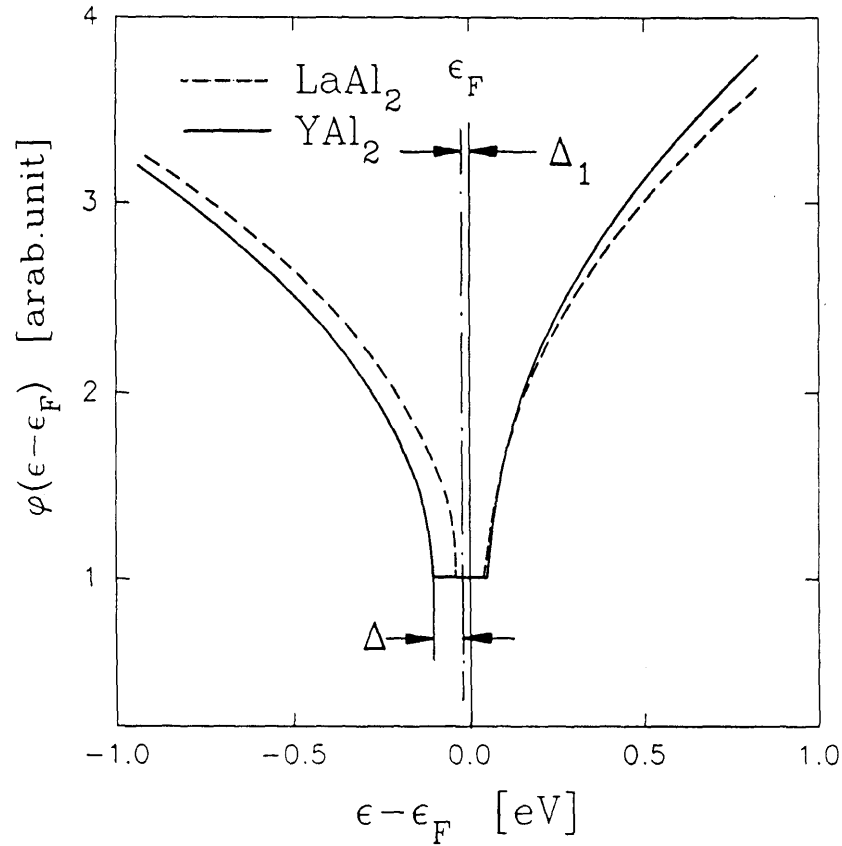


Рис. 3.15: Модель функции $\phi(\varepsilon) \propto \frac{1}{N(\varepsilon)}$ [34].

деляется следующим образом:

$$\phi(\varepsilon) = A(\varepsilon - (\Delta + \Delta_1))^{\frac{1}{2}} + 1 \quad \varepsilon \geq (\Delta + \Delta_1)$$

$$\phi(\varepsilon) = 1 \quad (\Delta_1 - \Delta) < \varepsilon < (\Delta + \Delta_1)$$

$$\phi(\varepsilon) = B((\Delta_1 - \Delta) - \varepsilon)^{\frac{1}{2}} + 1 \quad \varepsilon \leq (\Delta_1 - \Delta).$$

Энергия отсчитывается от энергии Ферми, Δ – есть полуширина пика DOS, а Δ_1 – сдвиг центра относительно энергии Ферми. A , B , Δ и Δ_1 использовались как подгоночные параметры при вычислении температурных зависимостей проводимости и термоэдс для достижения наилучшего

приближения к экспериментальным зависимостям. Расчеты производились при дополнительном условии сохранения заряда:

$$n = \int_0^{\infty} N(\varepsilon) f_0(\varepsilon, T) d\varepsilon = \text{const}, \quad (3.20)$$

здесь $N(\varepsilon) = (\phi(\varepsilon))^{-1}$, а f_0 – функция распределения Ферми-Дирака. Результаты расчетов вместе с экспериментальными данными показаны на Рис. 3.16 и 3.17.

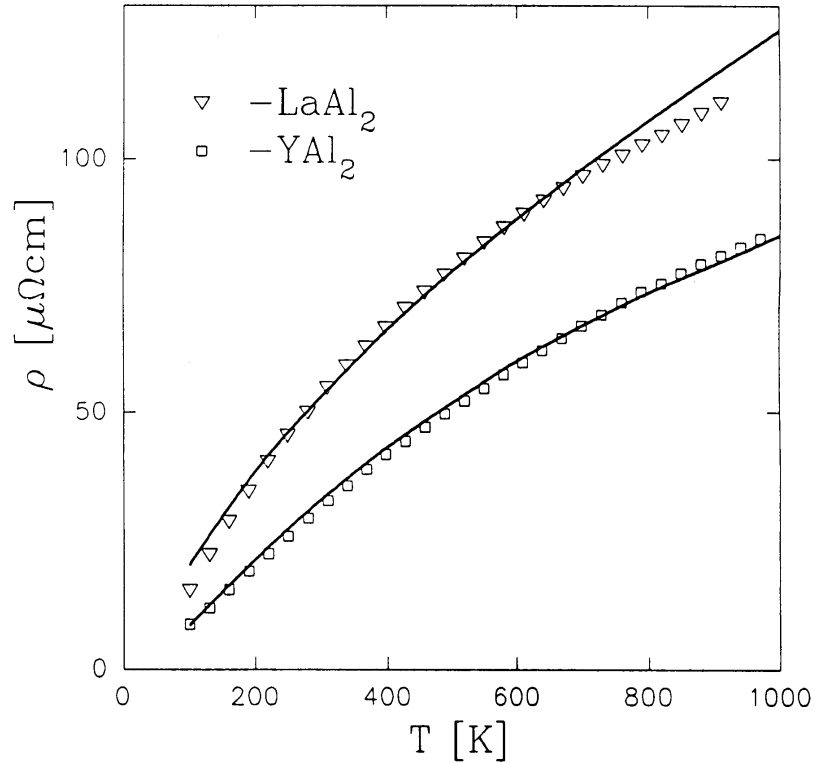


Рис. 3.16: Результаты расчета (сплошные линии) и экспериментальные температурные зависимости сопротивления для LaAl_2 и YAl_2 [34].

Как видно достигается вполне удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными зависимостями. При этом используется всего 4 подгоночных параметра для температурных зависимостей двух независимых свойств, а все параметры имеют ясный физический смысл. Интересно, что относительно небольшие вариации параметров Δ

и Δ_1 приводят к совершенно различным температурным зависимостям термоэдс. Экспериментальные результаты (Рис. 3.11 и Рис. 3.12) показывают закономерную картину трансформации температурных зависимостей в семействе RAl_2 соединений от $LaAl_2$ до YAl_2 или $LuAl_2$. Эта систематика также хорошо воспроизводится и в расчетах при изменении параметров по очень простому закону:

$$\begin{aligned}\Delta &= C \left(\Delta^{(1)} - \Delta^{(2)} \right) + \Delta^{(2)} \\ \Delta_1 &= C \left(\Delta_1^{(1)} - \Delta_1^{(2)} \right) + \Delta_1^{(2)},\end{aligned}\quad (3.21)$$

здесь C меняется от 1 до 0, а верхние индексы (1) и (2) относятся к $LaAl_2$ и YAl_2 , соответственно. Таким образом, это рассмотрение ясно показыва-

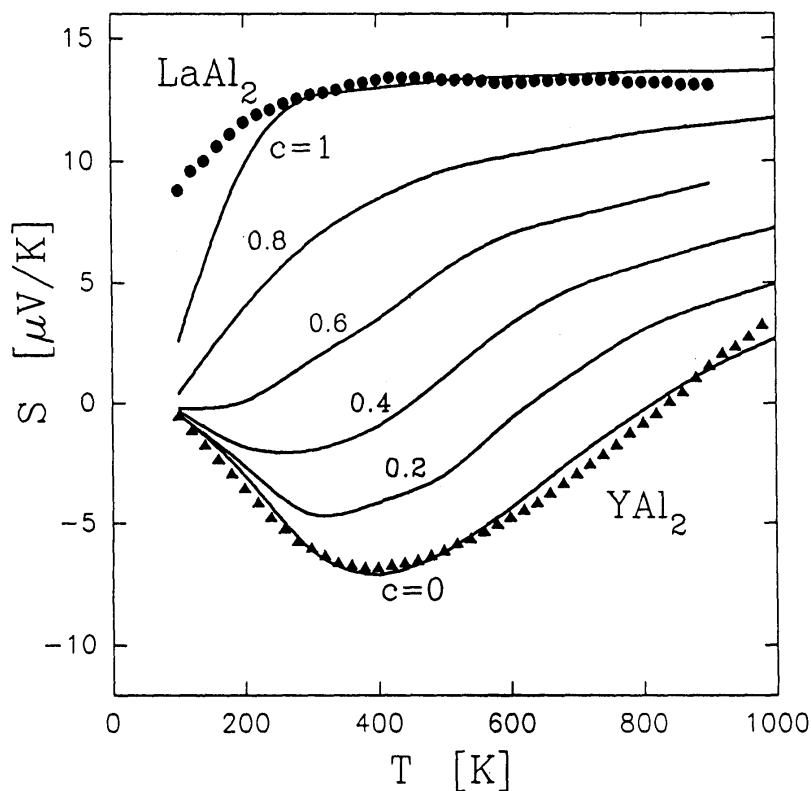


Рис. 3.17: Результаты расчета (сплошные линии) и экспериментальные температурные зависимости термоэдс для $LaAl_2$ и YAl_2 [34]. Расчетные зависимости приведены для различных значений параметра C в уравнениях 3.21 и демонстрируют закономерную трансформацию температурных зависимостей термоэдс в ряду RAl_2 соединений.

ет, что аномалии в температурных зависимостях транспортных свойств,

наблюдаемые при высоких температурах (сильно нелинейные зависимости сопротивления, нелинейные и немонотонные зависимости термоэдс), непосредственно связаны с особенностями электронного спектра соединений, а именно, с наличием узкого пика в плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми. В экспериментальных температурных зави-

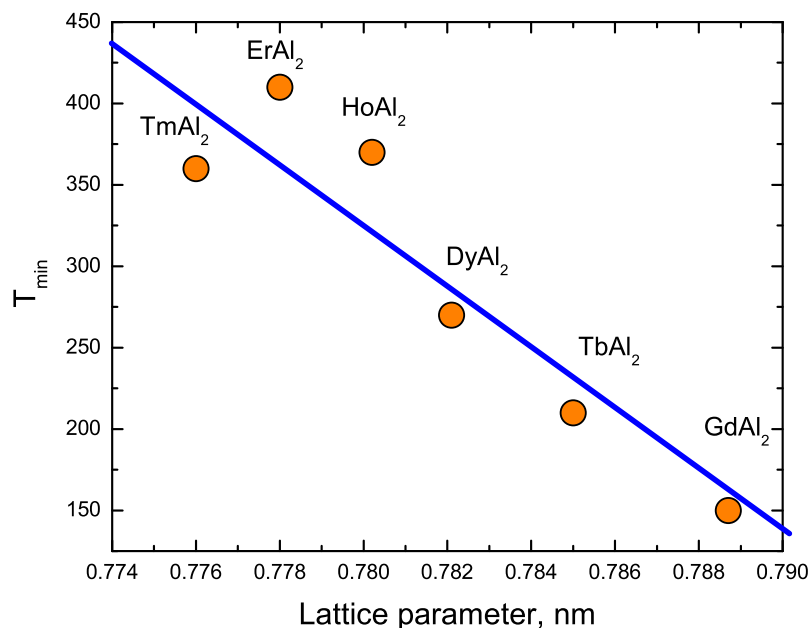


Рис. 3.18: Положение минимума в температурных зависимостях термоэдс тяжелых соединений RAl_2 в зависимости от постоянной решетки этих соединений.

симостях термоэдс тяжелых RAl_2 соединений можно заметить еще одну особенность: систематическое изменение положения минимума в термоэдс. В рамках обсуждавшейся модели положение этого минимума связано прежде всего с шириной пика плотности состояний. С другой стороны эта ширина определяется степенью перекрытия соответствующих волновых функций, которая в свою очередь зависит от расстояния между ионами в кристаллической решетке. Поэтому, если модель верна, то должна наблюдаться корреляция между положением минимума термоэдс и по-

стоянной решетки соединения. Такая зависимость показана на Рис. 3.18 и действительно демонстрирует очень хорошую корреляцию.

3.3 Транспортные свойства сплавов $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$.

3.3.1 Связь температурных зависимостей термоэдс и сопротивления с электронной структурой.

Температурные зависимости электронных транспортных свойств закономерно изменяются в ряду соединений RAl_2 . Особенно ясно это видно на примере термоэдс, в этом случае температурные зависимости, типичные для начала ряда (LaAl_2), качественно отличаются от зависимостей, характерных для конца этой серии соединений (LuAl_2 , сюда же относятся и YAl_2). Закономерно возникает вопрос, как происходит модификация температурных зависимостей транспортных свойств в ряду сплавов крайних членов этого семейства. В предыдущем разделе было показано, что различия в температурных зависимостях транспортных свойств LaAl_2 и YAl_2 обусловлены сравнительно небольшой разницей в структуре плотности электронных состояний в окрестности энергии Ферми. Результаты анализа данных также указывают на то, что в ряду соединений от LaAl_2 до LuAl_2 (YAl_2) происходит непрерывная трансформация деталей электронной структуры. В рамках приближения жесткой полосы можно ожидать, что и в ряду сплавов $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ будет происходить похожий процесс. Однако, с другой стороны, между сплавами и чистыми соединениями имеется по крайней мере одно существенное отличие: в чистых соединениях RAl_2 при высоких температурах два механизма рассеяния дают наибольший вклад в электронный транспорт, это рассеяние на фононах и рассеяние на разупорядоченных $4f$ магнитных моментах. В сплавах же немагнитных LaAl_2 и YAl_2 основными механизмами рассеяния являются фоновое рассеяние и рассеяние на структурном беспорядке.

рядке (благодаря случайному заполнению узлов R-подрешетки ионами La или Y). Поэтому параллельное исследование свойств всего семейства соединений RAl_2 и свойств системы сплавов $La_xY_{1-x}Al_2$ позволит определить особенности этих двух механизмов рассеяния.

Сплавы были приготовлены по такой же технологии как и описанная выше технология использованная при приготовлении чистых RAl_2 соединений.

Результаты измерений представлены на Рис. 3.19–3.22. Видно, что

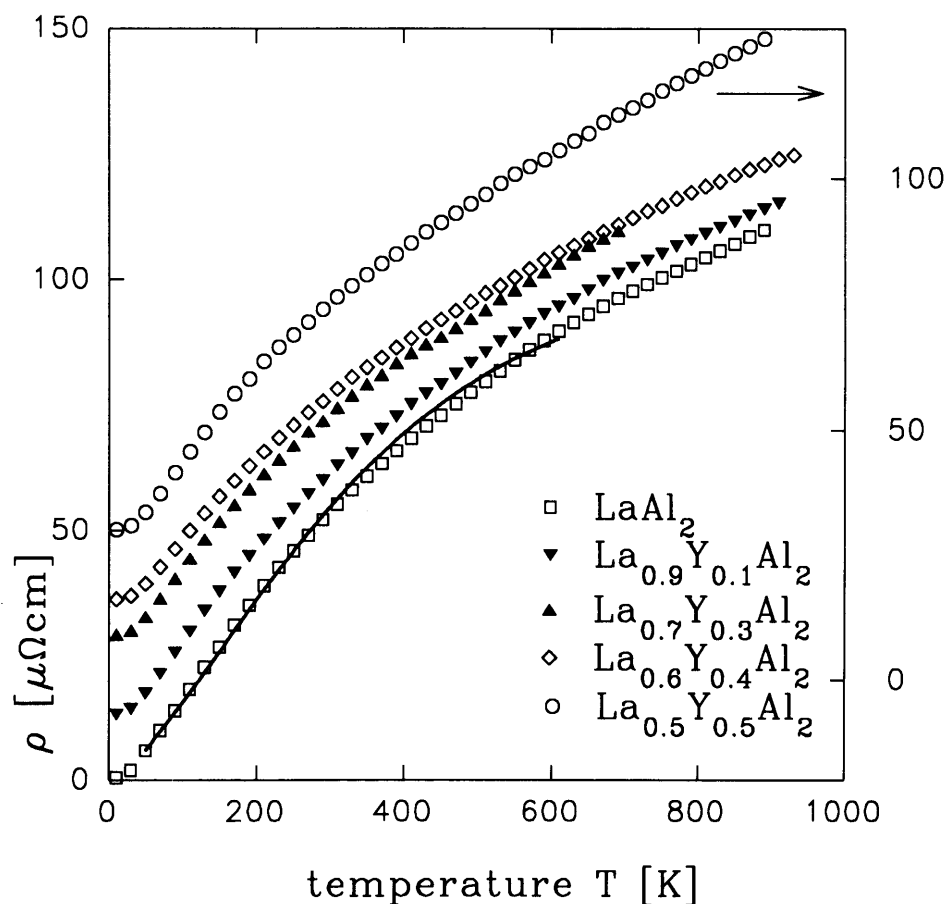


Рис. 3.19: Сопротивление сплавов $La_{1-x}Y_xAl_2$ в зависимости от температуры. Сплавы богатые лантаном. Сплошная линия – результат расчета сопротивления $LaAl_2$ по формулам 3.5, 3.8 и 3.9 с использованием функции $\phi(\varepsilon)$ восстановленной по температурным зависимостям сопротивления и термоэдс [22].

на качественном уровне трансформация температурных зависимостей

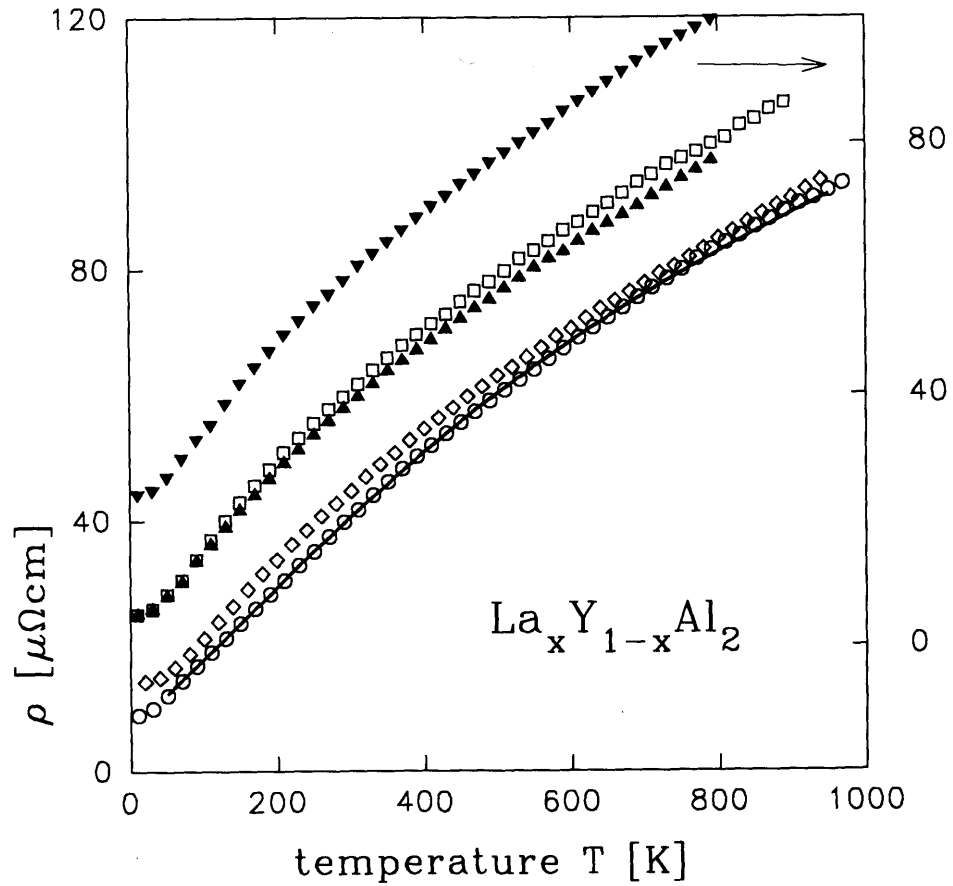


Рис. 3.20: Сопротивление сплавов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_2$ в зависимости от температуры. Сплавы богаты иттрием. Сплошная линия – результат расчета сопротивления YAl_2 по формулам 3.5, 3.8 и 3.9 с использованием функции $\phi(\varepsilon)$ восстановленной по температурным зависимостям сопротивления и термоэдс [22].

транспортных свойств в ряду сплавов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_2$ происходит так же, как и в ряду соединений от LaAl_2 к YAl_2 . Более детальный анализ экспериментальных результатов мы проведем в рамках подхода, описанного выше. Однако в данном случае мы используем вариант, который позволяет определить вид функции 3.16 в окрестности энергии Ферми непосредственно из экспериментальных данных. Предположим, что функцию 3.16 в интервале энергий $\varepsilon_F \pm k_B T$ можно представить в виде ряда:

$$\phi(\varepsilon) = \sum_{i=0}^n a_i (\varepsilon - \mu)^i \quad (3.22)$$

Существование такого разложения для функции ϕ связано с тем, что

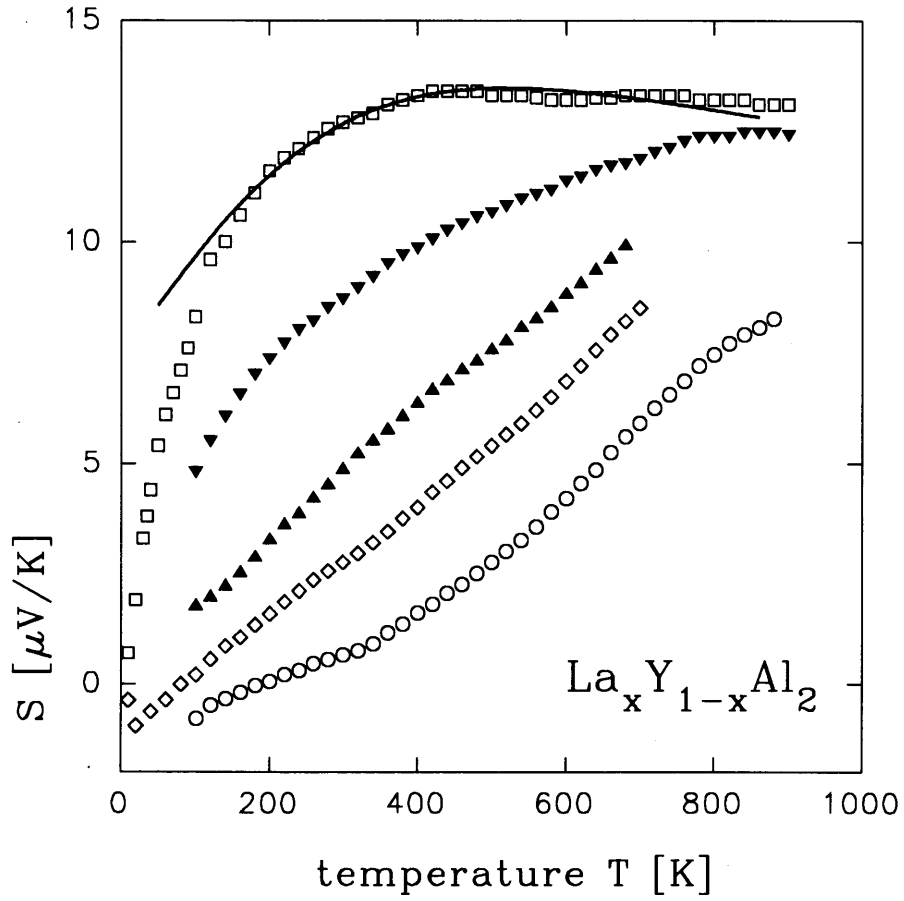


Рис. 3.21: Термоэдс сплавов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_2$ в зависимости от температуры. Сплавы богатые лантаном. Сплошная линия – результат расчета термоэдс LaAl_2 по формулам 3.8 и 3.9 с использованием функции $\phi(\varepsilon)$ восстановленной по температурным зависимостям сопротивления и термоэдс [22].

энергетический спектр в металле, т.е. зависимости $\varepsilon(\vec{k})$ являются непрерывными. Слабые логарифмические сингулярности могут иметься в трехмерном металле только для производных $\frac{dN}{d\varepsilon}$ при энергиях, при которых происходит изменение топологии изоэнергетических поверхностей - это сингулярности Ван Хова [44]. Подставляя это разложение для

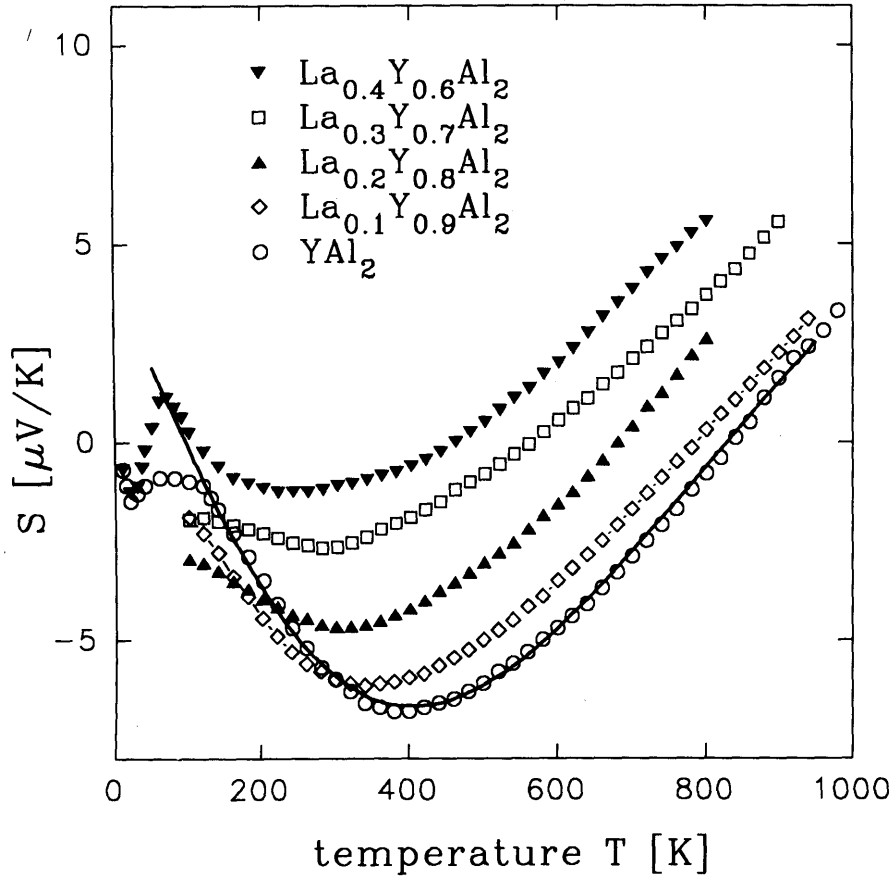


Рис. 3.22: Термоэдс сплавов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_2$ в зависимости от температуры. Сплавы богатые иттрием. Сплошная линия – результат расчета термоэдс YAl_2 по формулам 3.8 и 3.9 с использованием функции $\phi(\varepsilon)$, восстановленной по температурным зависимостям сопротивления и термоэдс [22].

ϕ в уравнения 3.17 и 3.18 получим:

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} \phi(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \\
 &= \sum_{i=0}^n a_i (k_B T)^i \int_{-\infty}^{+\infty} x^{i+1} \frac{e^x}{(1+e^x)^2} dx \\
 &= \sum_{i=0}^n a_i (k_B T)^i C_{i+1}, \tag{3.23}
 \end{aligned}$$

где

$$C_{i+1} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{i+1} \frac{e^x}{(1+e^x)^2} dx$$

$$x = \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}.$$

Аналогично

$$\int_0^{\infty} \phi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = \sum_{i=0}^n a_i (k_B T)^i C_i. \quad (3.24)$$

Строго говоря нижний предел в выражении для C_i равен $-\frac{\mu}{k_B T}$. Типичные значения μ для металлов находятся в интервале 5 – 10 eV. При этих значениях μ и температурах $T \lesssim 2000$ К замена $-\frac{\mu}{k_B T} \rightarrow -\infty$ не приводит к практически значимым ошибкам. Например, изменение коэффициента C_{10} при $\mu = 10$ eV и изменении температуры от 100 К до 1900 К составляет 0.08%, для коэффициентов с меньшими и большими номерами эта вариация еще меньше. При таких условиях интегралы C_i выражаются следующим образом:

$$C_i = \begin{cases} \int_{-\infty}^{+\infty} x^i \frac{e^x}{(1+e^x)^2} dx = 0 & \text{для нечетных } i \\ 2 \int_0^{+\infty} x^i \frac{e^x}{(1+e^x)^2} dx & \text{для четных } i (i = 2j) \end{cases} \quad (3.25)$$

А интегралы с четным индексом

$$C_{2j} = 2 | (2^{2j-1} - 1) \pi^{2j} B_{2j} |,$$

где B_j – числа Бернулли [53]. Значения коэффициентов C_0 – C_{18} приведены в таблице 3.1.

Таким образом,

$$\frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} \phi(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = \sum_{j=0}^n a_{2j+1} (k_B T)^{2j+1} C_{2(j+1)} \quad (3.26)$$

Таблица 3.1: Значения интегралов Ферми.

Коэффициент	Значение
C_0	1
C_2	3.28987
C_4	45.45758
C_6	1419.19357
C_8	80336.229
C_{10}	$7.25063 \cdot 10^6$
C_{12}	$9.57771 \cdot 10^8$
C_{14}	$1.74346 \cdot 10^{11}$
C_{16}	$4.18449 \cdot 10^{13}$
C_{18}	$1.28047 \cdot 10^{16}$

$$\int_0^{\infty} \phi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = \sum_{j=0}^n a_{2j} (k_B T)^{2j} C_{2j}. \quad (3.27)$$

С другой стороны интегралы в уравнениях 3.26 и 3.27 можно выразить через измеряемые свойства – сопротивление $\rho(T)$ и термоэдс $S(T)$:

$$\frac{1}{I_0} \int_0^{\infty} \phi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = \frac{\rho(T_0)}{\rho(T)} \frac{\Lambda(T_0)}{\Lambda(T)} = r(t). \quad (3.28)$$

$$\frac{1}{I_0} \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} \phi(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = -\frac{|e|}{k_B} r(t) S(t). \quad (3.29)$$

Здесь $t = \frac{T}{T_0}$, а

$$I_0 = \left(\int_0^{\infty} \phi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \right)_{T=T_0}$$

представляет нормировочную константу, с точностью до которой можно из экспериментальных данных восстановить функцию $\phi(\varepsilon)$. Использование нормировочной константы важно как с экспериментальной точки зрения, так и с точки зрения теории. Часто, а в случае интерметал-

лических соединений это особенно актуально, абсолютные значения сопротивления могут быть измерены со сравнительно низкой точностью. Это связано главным образом с плохим механическим качеством образцов: наличием пор и других механических несовершенств. В тоже время температурные зависимости сопротивления, т.е. сопротивление, нормированное на его величину при определенной температуре, могут быть измерены со значительно более высокой точностью.

С другой стороны, для определения интеграла 3.27 через сопротивление необходимо вычислить функцию $\Lambda(T)$. В рамках стандартной теории эта функция целиком определяет температурную зависимость сопротивления, и в случае, когда главным механизмом рассеяния является электрон-фононное рассеяние, она выражается формулой Блоха-Грюнайзена 3.5, в которую входит неизвестная (но не зависящая от температуры) константа электрон-фононной связи (фактически у нас она включена в функцию ϕ). В нашем, не стандартном случае, от температуры зависит не только Λ , но и интеграл 3.27, что и приводит к аномальной температурной зависимости сопротивления. Однако, если доминирующим механизмом рассеяния является рассеяние на фононах (как это имеет место в парамагнитных соединениях при высоких температурах), то Λ по прежнему может рассчитываться по формуле Блоха-Грюнайзена. Использование нормированной функции $\frac{\Lambda(T)}{\Lambda(T_0)}$ разрешает проблемы, связанные с неизвестными константами, единственным специфическим для данного материала параметром при этом остается температура Дебая.

Правые части равенств 3.28 и 3.29 можно также записать в виде разложения:

$$r(t) = \sum_{i=0} d_i t^i \quad (3.30)$$

$$-\frac{|e|}{k_B} r(t) S(t) = \sum_{i=0} b_i t^i \quad (3.31)$$

Приравнивая правые части уравнений 3.27, 3.26 и 3.30, 3.31 получаем

уравнения для определения коэффициентов a_j :

$$\begin{aligned} a_{2j+1} &= \frac{b_{2j+1}}{(k_B T_0)^{2j+1} C_{2(j+1)}} \\ a_{2j} &= \frac{d_{2j}}{(k_B T_0)^{2j} C_{2j}}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Отметим, что четные коэффициенты разложения функции ϕ выражаются только через коэффициенты d_{2j} разложения $r(t)$, в то время как нечетные коэффициенты разложения ϕ определяются только через коэффициенты b_{2j+1} разложения произведения $S(t)r(t)$. В этом смысле температурные зависимости сопротивления и термоэдс образуют минимальный набор экспериментальных свойств, необходимых для восстановления вида функции $\phi(\varepsilon)$.

Экспериментальные температурные зависимости сопротивления и термоэдс сплавов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_2$ были обработаны по описанной выше методике. В результате получены разложения для функции $\phi(\varepsilon)$ в окрестности энергии Ферми. Восстановленная таким образом спектральная проводимость для LaAl_2 и YAl_2 показана на Рис.3.23 и 3.24, соответственно. В соответствии с духом обсуждавшейся выше модели Мотта мы сравниваем на этих рисунках функцию $\phi(\varepsilon)$ с плотностью электронных состояний в окрестности энергии Ферми. Для удобства сравнения на рисунках изображены расчетные DOS (результаты Хасегавы и Яназе [87, 88]) и функции $\frac{1}{\phi(\varepsilon - E_F)}$. Последние нормированы так, что $\frac{1}{\phi(E_F)} = \text{DOS}(E_F)$. Как видно имеется очень хорошая корреляция между DOS LaAl_2 $N(\varepsilon - E_F)$ и $\frac{1}{\phi(\varepsilon - E_F)}$. В случае YAl_2 DOS, полученная в работе [87], заметно отличается от полученной нами функции $\frac{1}{\phi(\varepsilon - E_F)}$, в тоже время $\frac{1}{\phi(\varepsilon - E_F)}$ значительно лучше согласуется с результатами другого расчета DOS этого соединения [130]. В целом, учитывая относительно невысокую точность теоретических расчетов DOS (разрешение по энергии около 0.05 eV [87], что составляет значительную величину в масштабе энергий электронного транспорта), согласие между DOS и $\frac{1}{\phi(\varepsilon - E_F)}$ можно считать вполне удо-

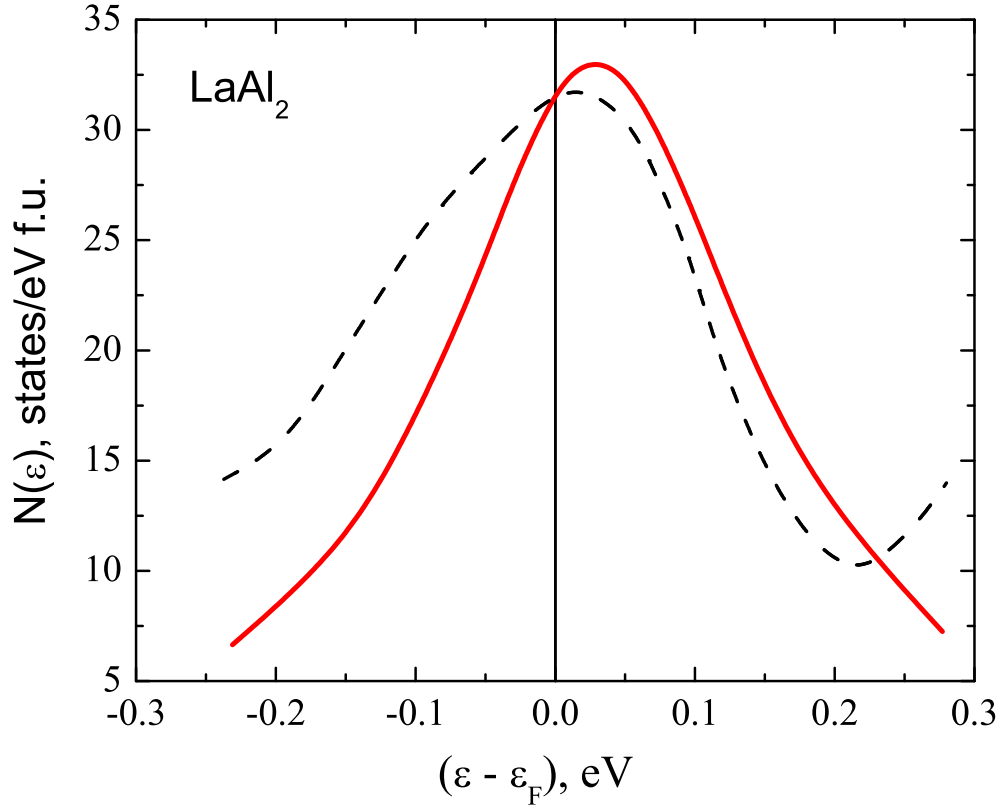


Рис. 3.23: Плотность электронных состояний в окрестности энергии Ферми [87] (пунктирная линия) и функция $\frac{1}{\phi(\varepsilon - E_F)}$, полученная в результате обработки температурных зависимостей термоэдс и сопротивления соединения LaAl_2 (сплошная линия). Функция $\frac{1}{\phi(\varepsilon - E_F)}$ нормирована так, что $\frac{1}{\phi(E_F)} = \text{DOS}(E_F)$.

влетворительным. Более того, полученные в расчетах значения $N(E_F)$ заметно превышают плотность состояний, полученную из экспериментальных данных об электронной теплоемкости [88]. С другой стороны, наши результаты указывают на то, что пики в плотности состояний имеют несколько большую ширину по сравнению с результатами теоретических расчетов. Поскольку полное число состояний сохраняется, увеличение ширины пика должно сопровождаться соответствующим уменьшением его амплитуды, т.е. уменьшением $N(E_F)$. Отметим также, что функции

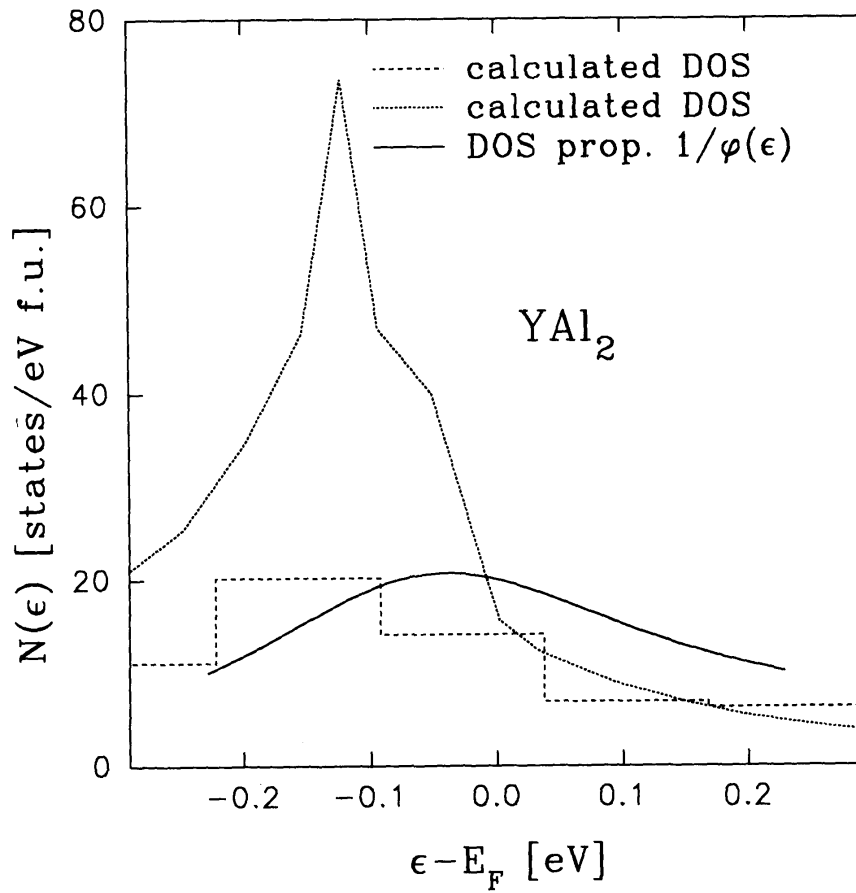


Рис. 3.24: Плотность электронных состояний в окрестности энергии Ферми [88, 130] и функция $\frac{1}{\phi(\varepsilon - E_F)}$, полученная в результате обработки температурных зависимостей термоэдс и сопротивления соединения YAl_2 . Функция $\frac{1}{\phi(\varepsilon - E_F)}$ нормирована так, что $\frac{1}{\phi(E_F)} = DOS(E_F)$.

$\phi(\varepsilon - E_F)$ полученные для $LaAl_2$ и YAl_2 двумя совершенно различными методами практически совпадают. Таким образом есть достаточно веские основания полагать, что $\frac{1}{\phi(\varepsilon - E_F)}$ правильно отражает тонкую структуру DOS вблизи от энергии Ферми в этих соединениях.

3.3.2 Влияние примесного рассеяния.

При рассмотрении транспортных свойств сплавов, в которых РЗ компоненты случайным образом заполняют узлы редкоземельной подрешетки, необходимо учитывать вклад, связанный с рассеянием на этом

беспорядке. В духе правила Матиссена полное “спектральное сопротивление” сплава $\rho(\varepsilon, T) = \frac{1}{\omega(\varepsilon, T)}$ можно представить в виде суммы фоновонного сопротивления $\rho_{\text{ph}}(\varepsilon, T) = \frac{1}{\omega_{\text{ph}}(\varepsilon, T)}$ и примесного сопротивления $\rho_{\text{imp}}(\varepsilon) = \frac{1}{\omega_{\text{imp}}(\varepsilon)}$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\omega(\varepsilon, T)} &= \frac{1}{\omega_{\text{ph}}(\varepsilon, T)} + \frac{1}{\omega_{\text{imp}}(\varepsilon)} \\ &= \frac{\omega_{\text{ph}}(\varepsilon, T) + \omega_{\text{imp}}(\varepsilon)}{\omega_{\text{ph}}(\varepsilon, T)\omega_{\text{imp}}(\varepsilon)}, \end{aligned} \quad (3.33)$$

или

$$\begin{aligned} \omega(\varepsilon, T) &= \frac{\omega_{\text{ph}}(\varepsilon, T)\omega_{\text{imp}}(\varepsilon)}{\omega_{\text{ph}}(\varepsilon, T) + \omega_{\text{imp}}(\varepsilon)} \\ &= \frac{\Lambda(T)\phi(\varepsilon)\omega_{\text{imp}}(\varepsilon)}{\Lambda(T)\phi(\varepsilon) + \omega_{\text{imp}}(\varepsilon)}. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Для того, чтобы продвинуться дальше нужно знать вид функции $\omega_{\text{imp}}(\varepsilon)$. Стандартная теория транспорта дает разные зависимости времен релаксации для рассеяния на фононах и на примесях. Мы однако используем здесь приближение, в котором электрон-фононное и электрон-примесное рассеяние имеют одинаковую зависимость от энергии. Это приближение основано на модели Мотта. В этой модели главным фактором определяющим зависимость скорости релаксации неравновесного импульса от энергии является зависимость от энергии плотности d-состояний вблизи энергии Ферми, поскольку для любого механизма рассеяния вероятность рассеяния пропорциональна плотности конечных состояний. Поэтому $\omega_{\text{imp}}(\varepsilon)$ можно представить в виде:

$$\omega_{\text{imp}}(\varepsilon) = a\phi(\varepsilon), \quad (3.35)$$

где, согласно формулам 3.8 и 3.34, $\frac{1}{a}$ есть остаточное сопротивление сплава.

Тогда для полной спектральной проводимости получим:

$$\omega(\varepsilon, T) = \phi(\varepsilon) \frac{\Lambda(T)a}{\Lambda(T) + a}. \quad (3.36)$$

Множитель $\frac{\Lambda(T)a}{\Lambda(T)+a}$ сокращается в выражении для термоэдс. Это означает, что в рамках использованного приближения примесное рассеяние не дает специфического вклада в термоэдс.

Из 3.36 получаем для проводимости:

$$\sigma(T) = \frac{\Lambda(T)a}{\Lambda(T) + a} \int_0^{\infty} \phi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = \frac{\Lambda(T)a}{\Lambda(T) + a} \sigma_0(T), \quad (3.37)$$

где

$$\sigma_0(T) = \int_0^{\infty} \phi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon. \quad (3.38)$$

Для сопротивления последнее выражение можно представить в виде:

$$\rho(T) = \frac{\Lambda(T) + a}{\Lambda(T)a\sigma_0(T)} = \frac{\rho_0}{\sigma_0(T)} + \rho_{\text{ph}}(T). \quad (3.39)$$

Последнее уравнение показывает, что примесный вклад в сопротивление зависит от температуры. Причина этой зависимости в точности та же, что и причина нелинейности фононного сопротивления. Зависимости остаточного и фононного сопротивления от состава сплавов представлены на Рис. 3.25. Остаточное сопротивление изменяется в зависимости от состава в соответствии с правилом Курнакова–Норгейма, а фононное сопротивление при низких температурах линейно зависит от состава сплава. Однако при высоких температурах эта зависимость становится заметно нелинейной. Величина и знак отклонения от линейности находятся в соответствии с выражением 3.39 и знаком и величиной нелинейности температурной зависимости сопротивления. Зависимость термоэдс от состава сплавов показана на Рис. 3.26. При высоких температурах термоэдс линейно зависит от состава, однако при понижении температуры зависимости от состава становятся заметно нелинейными. Эта нелинейность коррелирует с нелинейным изменением параметров спектральной проводимости ϕ в зависимости от состава сплавов, Рис. 3.27. Линейность концентрационных зависимостей термоэдс при высоких тем-

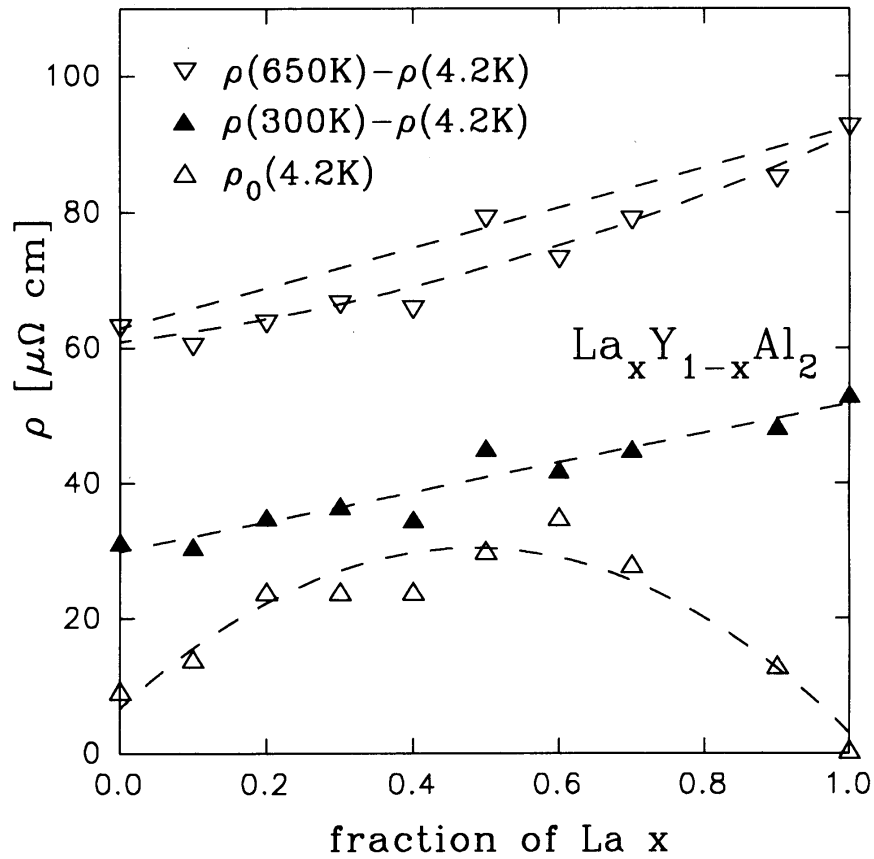


Рис. 3.25: Зависимость остаточного ρ_0 и фононного $\rho_{ph} = R(T) - \rho_0$ сопротивления от состава сплава.

пературах связана с тем, что ширина распределения Ферми при таких температурах становится сравнимой с шириной функции спектральной проводимости.

3.4 Основные результаты главы

В этой главе мы представили результаты экспериментального изучения термоэдс и сопротивления семейства интерметаллических соединений RAl_2 и их сплавов при высоких температурах: от 100 К до 1000 К. Целью этого изучения было определение относительного влияния фононного, примесного и магнитного рассеяния и электронной структуры на электронный транспорт. Результаты можно кратко сформулировать

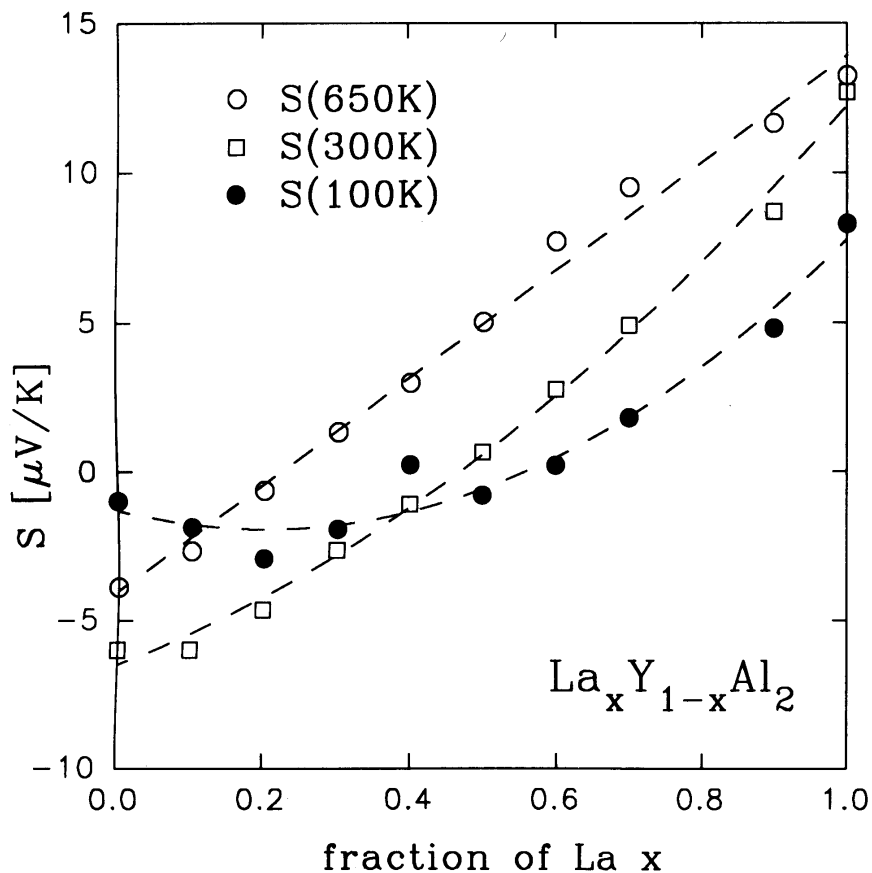


Рис. 3.26: Зависимость термоэдс сплавов $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ от состава.

следующим образом:

1. Экспериментальные температурные зависимости термоэдс и сопротивления соединений RAl_2 и их сплавов в парамагнитной области температур существенно отличаются от зависимостей “типичного металла”: сопротивление имеет ярко выраженную тенденцию к насыщению при высоких температурах; термоэдс зависит от температуры не только не линейно, но и не монотонно.
2. Эти особенности не связаны с рассеянием на 4f магнитных моментах РЗЭ или с примесным рассеянием, поскольку наблюдаются как в магнитных, так и в немагнитных соединениях семейства RAl_2 , а также в сплавах.

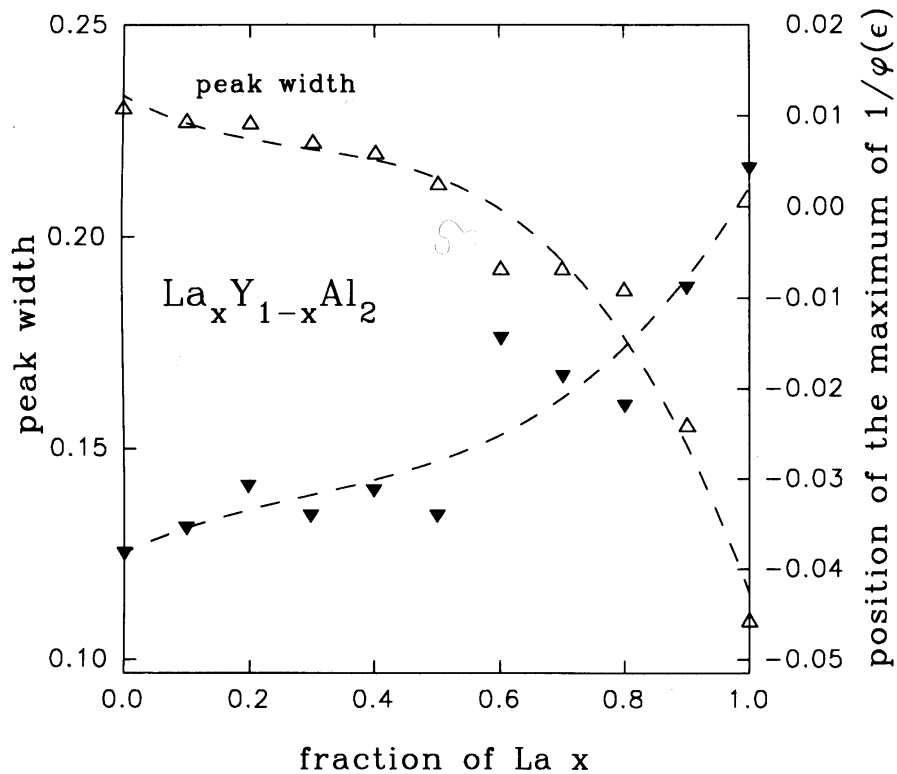


Рис. 3.27: Изменение ширины пика функции $\phi(\varepsilon)$ и его положения относительно энергии Ферми, в зависимости от состава сплавов $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$.

3. Наличие магнитного (в парамагнитной области температур) и примесного рассеяния не меняет характера температурных зависимостей термоэдс.
4. Нелинейность температурных зависимостей сопротивления в парамагнитной области температур выше температуры Дебая, а также сложный характер зависимости термоэдс от температуры обусловлены тонкой структурой плотности электронных состояния в окрестности порядка ± 0.2 eV энергии Ферми.
5. Представлен метод обработки экспериментальных температурных зависимостей термоэдс и сопротивления, позволяющий получить спектральную проводимость, которая в случае соединений RAl_2 непосредственно связана с плотностью электронных состояний в

окрестности энергии Ферми.

6. Механизм, приводящий к нелинейным температурным зависимостям сопротивления в соединениях, в сплавах приводит к зависимости от температуры примесного сопротивления .
7. Примесное рассеяние не дает специфического вклада в термоэдс сплавов. Это связано с тем, что зависимость амплитуды примесного рассеяния от энергии электронов проводимости, также как и зависимость амплитуды фононного рассеяния, определяется структурой плотности состояний в окрестности энергии Ферми.

Глава 4

Соединения $R\text{Co}_2$ и сплавы на их основе.

4.1 Структура и магнитные свойства.

Семейство соединений $R\text{Co}_2$ включает в себя 12 интерметаллических соединений редкоземельных элементов Pr, Nd, Sm, Gd Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, а также Y и Sc, с кобальтом. Все соединения имеют структуру кубических фаз Лавеса, Рис. 3.1.

Соединения были предметом очень интенсивных экспериментальных исследований на протяжении последних 30 лет, главным образом из-за их интересных магнитных свойств, связанных со взаимодействием двух фундаментально разных магнитных подсистем: локализованных 4f моментов РЗЭ и зонной метамагнитной 3d системы кобальта [40, 46, 77, 113, 156, 193, 216, 217] (важная роль магнитной нестабильности 3d системы кобальта проявляется при сравнении свойств соединений $R\text{Co}_2$ и $R\text{Fe}_2$ [73–75]). Эти магнитные подсистемы связаны сильным обменным взаимодействием. Для соединений с легкими редкоземельными элементами (Pr, Nd и Sm) это взаимодействие ферромагнитное, т.е. 3d-зона поляризуется обменным полем параллельно направлению полного 4f-момента. А в соединениях с тяжелыми магнитными РЗЭ (Gd – Tm) обмен антиферромагнитный: 3d-зона поляризуется антипараллель-

но 4f-моменту. Основное состояние соединений с магнитными РЗЭ соответственно ферромагнитное для легких РЗЭ или ферримагнитное – для тяжелых РЗЭ, Рис. 4.1. Подобная схема обменной связи в RCo_2 со-

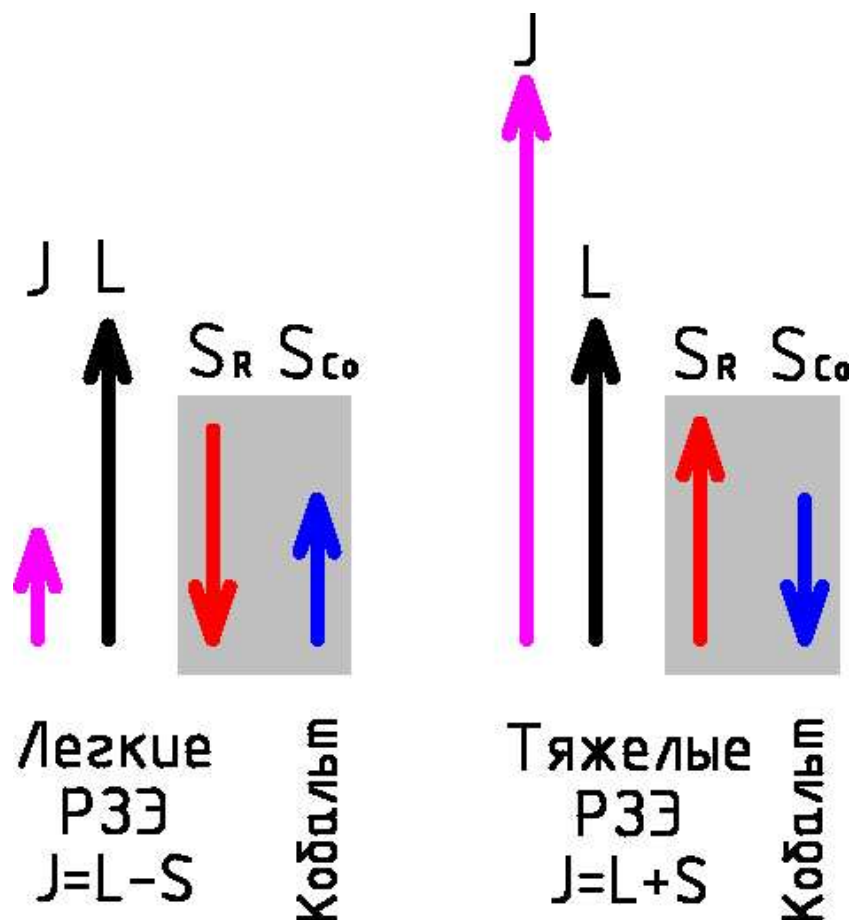


Рис. 4.1: Схема обменной f-d связи в соединениях RCo_2 с легкими и тяжелыми РЗЭ.

единениях объясняется общим правилом, выполняющимся во всех известных интерметаллических соединениях редкоземельных элементов с 3d-металлами: обменная связь спина редкоземельного иона и спина 3d-момента всегда антиферромагнитная [46]. Согласно правилу Хунда [215], в ионах легких РЗЭ орбитальный и полный момент антипараллельны спину, поэтому для этих элементов 3d-4f обменная связь положительна. В то время как в тяжелых РЗЭ орбитальный и полный момент параллельны спину, Рис. 4.2, в результате 3d-4f обмен имеет отрицательный знак.

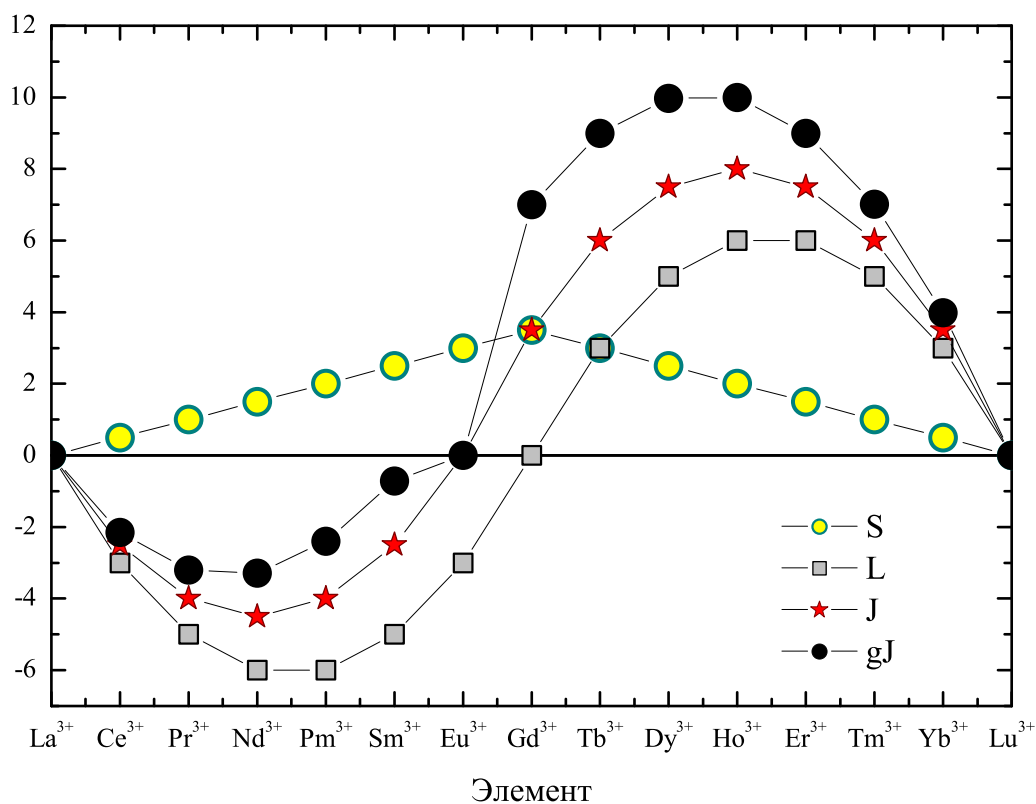


Рис. 4.2: Спиновый (S), орбитальный (L), полный (J) и магнитный (gJ) моменты редкоземельных ионов.

Соединения с элементами не имеющими 4f магнитного момента: иттрием, скандием и лутецием, являются обменно-усиленными парамагнетиками. Коллективизированные 3d-электроны кобальта в этих соединениях находятся очень близко к границе магнитной неустойчивости: критерий Стонера для зонного ферромагнетизма $I \cdot N_f = 1$ (здесь I – обменный интеграл, а N_f – плотность электронных состояний на уровне Ферми) для них почти выполняется, Рис. 4.3 и Рис. 4.4. Благодаря этому, а также из-за особой формы зависимости плотности состояний от энергии вблизи уровня Ферми, 3d-зона метамагнитна: в достаточно сильном магнитном поле происходит фазовый переход первого рода в ферромаг-

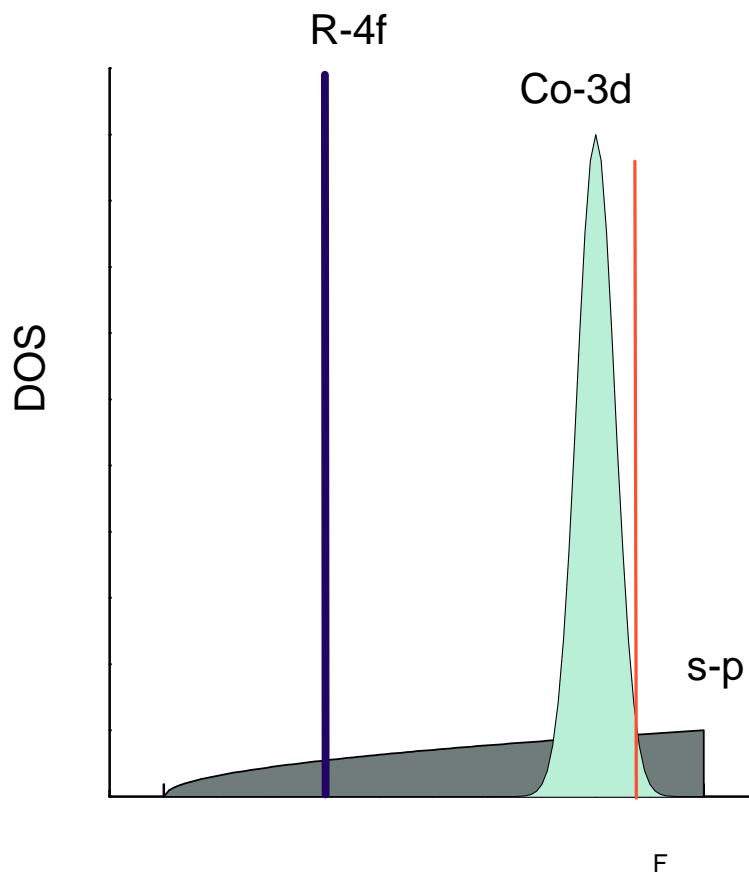


Рис. 4.3: Плотность состояний в соединениях $R\text{Co}_2$ (схематически): показаны парциальные вклады, связанные с 4f состояниями РЗЭ, 3d - состояниями кобальта и зона гибридизированных s-p состояний.

нитное основное состояние. Возможность такого зонного электронного метамагнетизма (ЭЗМ) для этих соединений была предсказана вначале теоретически [46, 151, 173]. Позднее метамагнетизм 3d-электронов был подтвержден экспериментально, как резкое увеличение намагниченности во внешнем магнитном поле при достижении некоторой критической

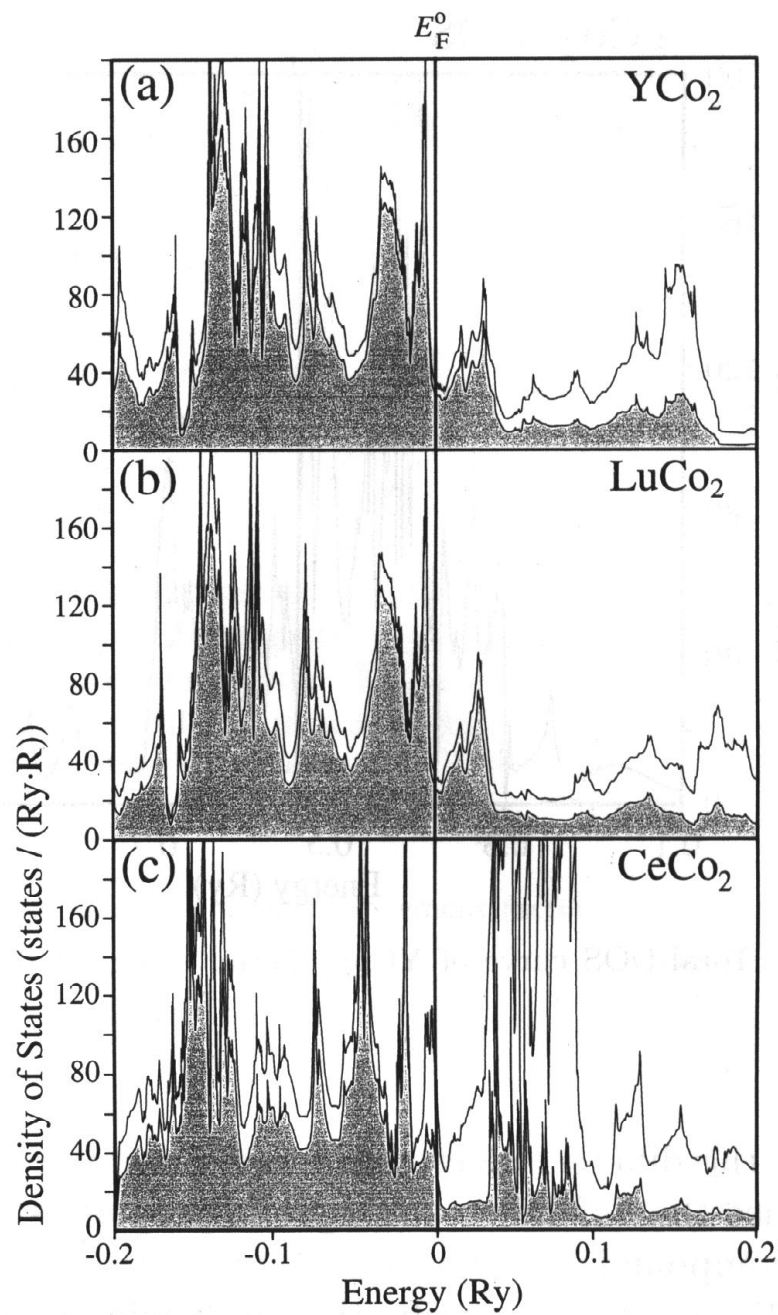


Рис. 4.4: Плотность состояний в соединениях $R\text{Co}_2$ - теоретический расчет [155]

величины этого поля [57, 69, 71, 72, 193, 217], для соединения YCo_2 критическое поле метамagnитного перехода составляет около 70 тесла, Рис. 4.5. Физический механизм этого явления на качественном уровне заключается в следующем: при определенной форме зоны (зависимости плотности состояний от энергии) в окрестности энергии Ферми, поляризация

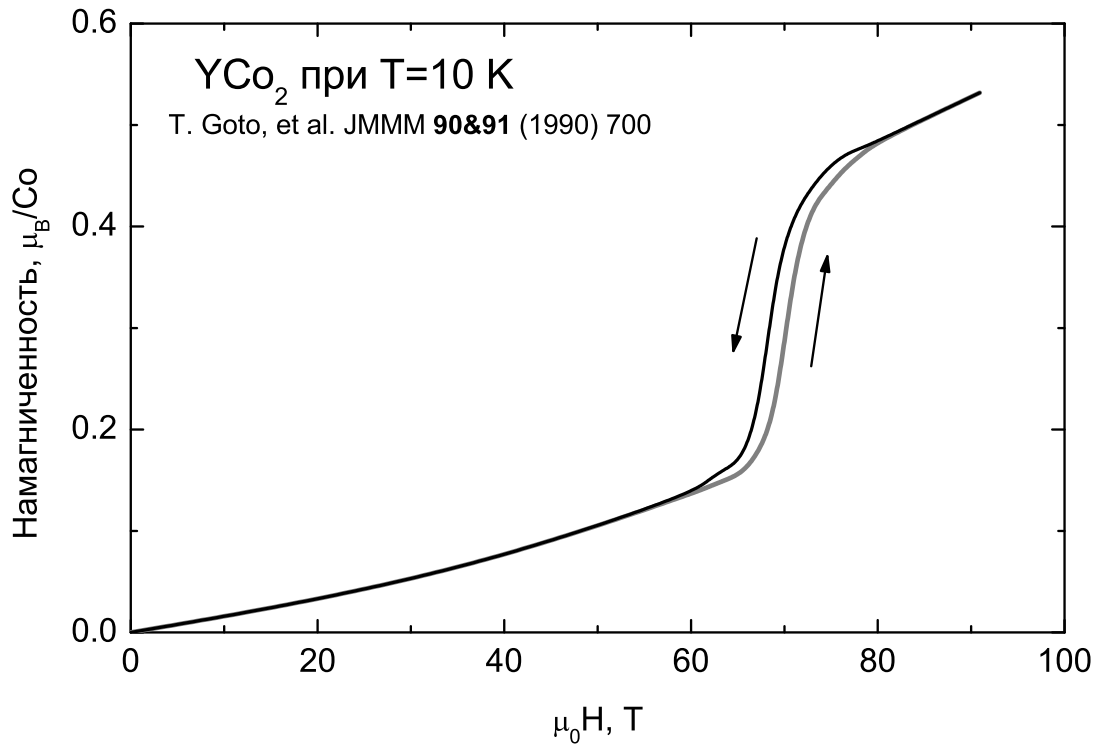


Рис. 4.5: Зависимость намагниченности YCo_2 от магнитного поля. Стрелки показывают направление изменения магнитного поля.

этой зоны во внешнем магнитном поле приводит к росту полной плотности состояний на уровне Ферми и при некоторой величине расщепления спиновых подзон, критерий Стонера выполняется, рис. 4.6. В результате система переходит в ферромагнитное основное состояние. Характерным свойством, присущим системам с ЭЗМ является максимум в температурной зависимости магнитной восприимчивости, наблюдаемый при конечных температурах. Рис. 4.7 демонстрирует такое поведение на примере соединения YCo_2 и сплавов $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ [69]. При высоких температурах восприимчивость ЭЗМ систем зависит от температуры по закону Кюри-Вейса, т.е. ведет себя подобно восприимчивости системы локализованных магнитных моментов с ферромагнитным основным состоянием. В настоящее время известно несколько групп соединений в которых

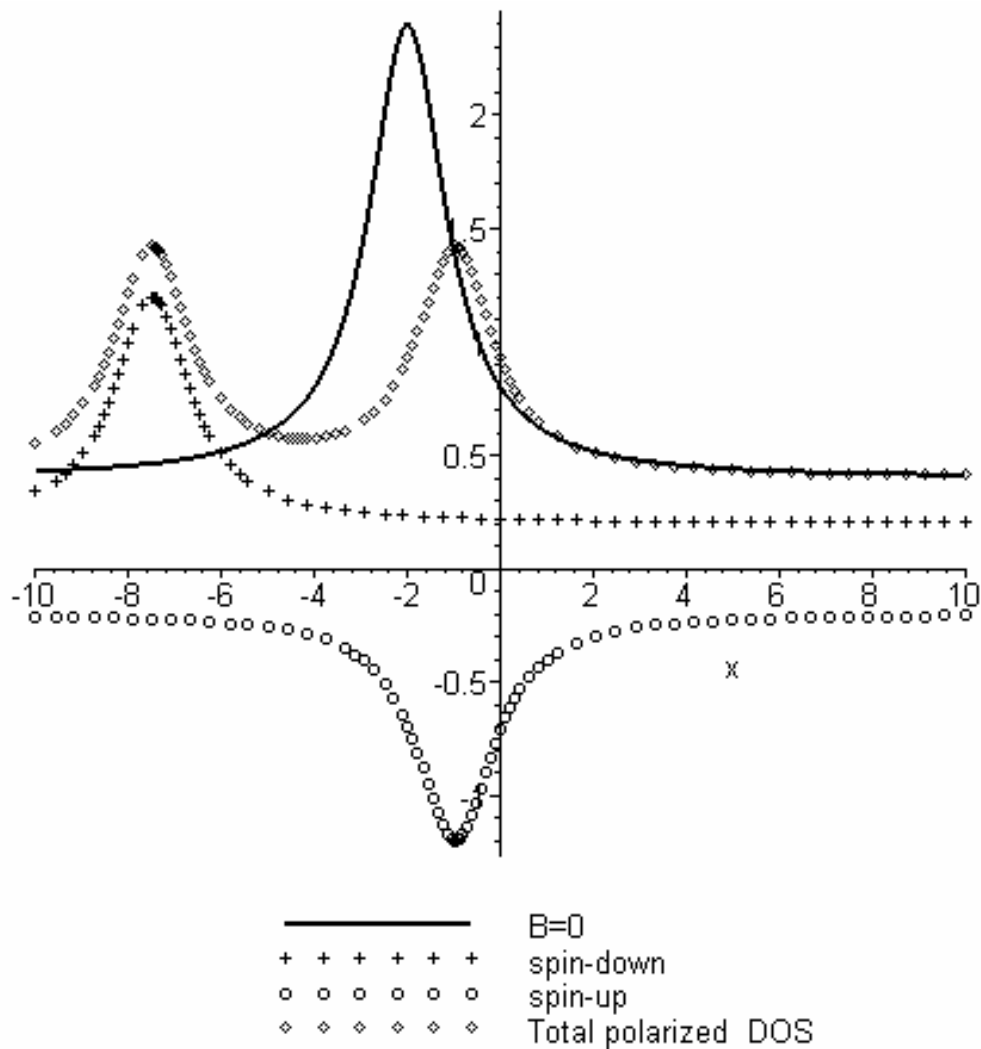


Рис. 4.6: Схема, показывающая увеличение плотности состояний на уровне Ферми при поляризации 3d зоны в магнитном поле.

наблюдается зонный метамагнетизм. Кроме семейства RCO_2 и сплавов на основе этих соединений, ЭЗМ наблюдается в сплавах $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, в соединениях $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ и UCoAl [69].

Соединения RCO_2 с магнитными РЗЭ, т.е. соединения в которых R-элемент несет локализованный 4f магнитный момент имеют магнитоупорядоченное основное состояние: ферромагнитное для легких РЗЭ, и ферримагнитное для тяжелых РЗЭ. Поскольку 4f состояния в РЗЭ хорошо локализованы, прямое взаимодействие между 4f магнитными моментами мало. Основным механизмом взаимодействия между 4f магнитными мо-

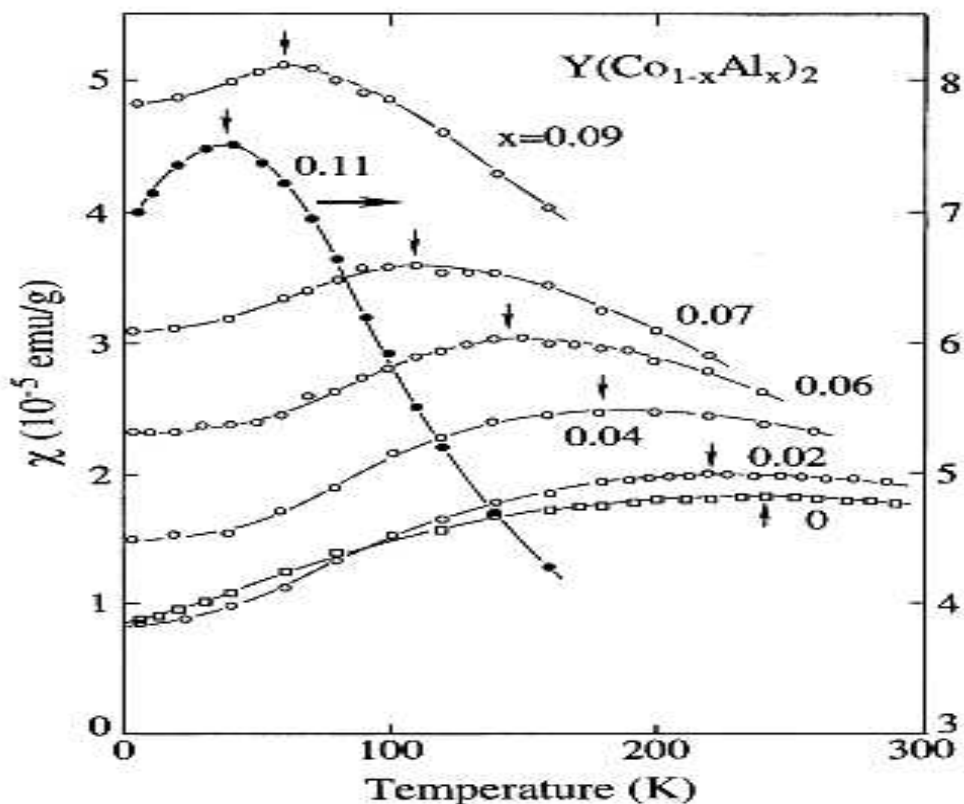


Рис. 4.7: Магнитная восприимчивость соединения YCo_2 и сплавов $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ [69]. Стрелки указывают положение максимума в восприимчивости.

ментами в RCo_2 соединениях считается не прямой обмен (РККИ) через поляризацию делокализованных электронов. Делокализованные электроны можно разделить в свою очередь на две группы:

- Электроны s-p зоны с высокой подвижностью. Электроны в этих состояниях ответственны за перенос заряда.
- 3d электроны кобальта, образующие сравнительно узкую зону с высокой плотностью состояний, рис. 4.3. Система 3d электронов ответственна за зонный магнетизм RCo_2 соединений.

Поскольку температуры магнитного упорядочения в соединениях RCo_2 значительно выше, чем температуры Кюри в изоструктурных RAl_2 соединениях, можно сделать вывод о том, что f-d обмен играет важную

роль во взаимодействии между 4f моментами в RCo₂ соединениях.

Взаимодействие между 4f и 3d магнитными подсистемами играет очень важную роль в термодинамических и в транспортных свойствах соединений. Как будет видно в последующем, некоторые необычные свойства соединений и сплавов на их основе целиком зависят от этого взаимодействия. Транспортные свойства RCo₂ соединений сильно зависят от магнитного состояния 3d системы, которое определяется как внешними параметрами, так и взаимодействием с магнитной 4f системой. В рамках приближения молекулярного поля это взаимодействие можно выразить в виде эффективного поля B_{eff} , действующего на 3d систему [14, 216]. В отсутствие внешних полей эффективное поле пропорционально намагниченности M_f редкоземельной подрешетки:

$$B_{\text{eff}} = n_{\text{fd}} M_f, \quad (4.1)$$

здесь коэффициент молекулярного поля n_{fd} можно выразить через коэффициент обменного взаимодействия $I_{\text{R-Co}}$, который в первом приближении одинаков для всей серии соединений [15]:

$$n_{\text{fd}} = \frac{g-1}{g} I_{\text{R-Co}}, \quad (4.2)$$

где g – есть фактор Ланде редкоземельного иона. Коэффициент n_{fd} положителен для соединений с легкими РЗЭ и отрицателен для соединений с тяжелыми РЗЭ. Обменное поле в магнитоупорядоченной фазе магнитных соединений превосходит критическое поле метамагнитного перехода 3d системы. Поэтому при упорядочении 4f моментов происходит также переход 3d системы в состояние с высокой намагниченностью.

При наличии внешнего магнитного поля B полное эффективное поле, действующее на 3d систему выражается как:

$$B_{\text{eff}} = n_{\text{fd}} M_f + B. \quad (4.3)$$

Поскольку константа f-d обмена отрицательна для тяжелых РЗЭ, в соединениях с этими элементами B_{eff} является немонотонной функцией

внешнего поля: в магнитоупорядоченной области температур эффективное поле сначала убывает с ростом внешнего поля, а затем снова возрастает. В результате должны существовать два критических поля B_1 и B_2 : при первом поле должна происходить демагнетизация 3d системы (обратный метамагнитный переход), а при втором - снова переход в состояние с высокой намагниченностью. Такие переходы действительно наблюдались в ультра-сильных полях [50].

Таблица 4.1: Свойства соединений $R\text{Co}_2$

Соединение	T_c , К	a , Å	$(g-1)^2J(J+1)$	γ , мJ/К ² mol	A , $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$	B_c , Т
PrCo_2	39	7.308	0.8			
NdCo_2	98	7.305	1.84			
SmCo_2	203	7.262	4.54			
GdCo_2	395	7.258	15.75			
TbCo_2	233	7.213	10.5			
DyCo_2	136	7.191	7.08			
HoCo_2	77	7.173	4.5			
ErCo_2	31	7.154	2.55			
TmCo_2	3.9	7.137	1.17			
ScCo_2		6.919		18	0.004	
LuCo_2		7.106		26	0.012	74 [72]
YCo_2		7.221		34	0.015	70 [72]

Температура Кюри соединений, в соответствии с теорией РККИ обмена, в первом приближении пропорциональна $(g-1)^2J(J+1)$. Однако наблюдаются также заметные отклонения от простой пропорциональности, качественно похожие на соответствующие зависимости для $R\text{Al}_2$ соединений, Рис. 4.8. Температуры Кюри (T_c), постоянная решетки (a), фактор Де Женна $(g-1)^2J(J+1)$, коэффициент электронной теплоемкости (γ), коэффициент пропорциональности квадратичного по температуре вклада в низкотемпературное сопротивление (A) и критическое поле метамагнитного перехода (B_c) для соединений $R\text{Co}_2$ приведены в таблице 4.1.

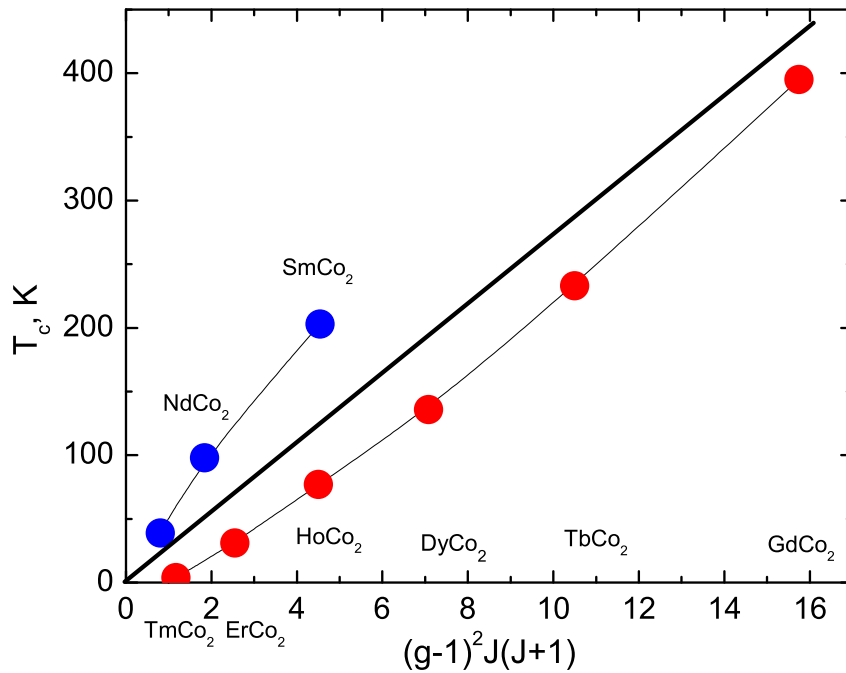


Рис. 4.8: Зависимость температуры Кюри соединений $R\text{Co}_2$ от фактора Де Женна РЗЭ ионов.

4.2 Транспорт в соединениях $R\text{Co}_2$.

Транспорт в соединениях $R\text{Co}_2$ существенно зависит от магнитного состояния обеих магнитных подсистем и от их взаимодействия. Кроме того, можно обоснованно ожидать, что сложная структура электронного спектра вблизи энергии Ферми также влияет на эти свойства, как это было показано выше для соединений $Y\text{Al}_2$. На первый взгляд столь многофакторная зависимость транспортных свойств в $R\text{Co}_2$ соединениях делает задачу построения физической модели транспорта очень трудной. Однако на самом деле, семейство соединений $R\text{Co}_2$ обладает свойствами, которые делают эти соединения очень удобным объектом изучения,

параметры которого можно осмысленно изменять. К таким свойствам относятся:

- В семейство входят 12 изоструктурных соединений, три из которых являются парамагнетиками, в этих соединениях редкоземельный ион не несет магнитного момента. В остальных соединениях редкоземельный ион несет хорошо локализованный 4f магнитный момент, амплитуда которого закономерно изменяется в ряду РЗЭ.
- Структура плотности электронных состояний в окрестности энергии Ферми, которая важна для электронного транспорта, определяется главным образом 3d-состояниями кобальта и поэтому, в первом приближении, одинакова для всего семейства RCo₂ соединений. Это позволяет отделить эффекты, связанные с магнетизмом редкоземельной подрешетки от эффектов электронной структуры и магнетизма 3d электронной системы кобальта.
- На основе RCo₂ соединений можно создавать изоструктурные сплавы с замещением компонент как в редкоземельной, так и в кобальтовой подрешетке. В первом случае структура плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми в первом приближении не меняется, а изменяется средний магнитный момент РЗ подрешетки. Дополнительным фактором при этом является структурный беспорядок в РЗ подрешетке, который приводит к статическому магнитному беспорядку. Во втором случае (при замещении кобальта) основным эффектом является изменение структуры плотности состояний в окрестности энергии Ферми.
- Существуют изоструктурные соединения РЗЭ с другими металлами, такие как RAl₂, RNi₂, RFe₂, которые можно использовать в определенных случаях, как материалы сравнения, для выделения влияния на свойства какого-то фактора. Например в RAl₂ соединениях, при

похожей структуре DOS, отсутствует магнитная подсистема делокализованных электронов и связанное с ней рассеяние на динамических спиновых флуктуациях.

- Определяющий вклад в электронный транспорт практически при всех температурах дает один механизм рассеяния—рассеяние на магнитных флуктуациях в 3d зоне.

Приготовление соединений.

Соединения готовились прямым сплавлением компонент. Для плавки использовалась система с высокочастотным индукционным нагревом, описанная в предыдущей главе (Рис. 3.2) или дуговая плавка на медном, охлаждаемом водой подду, в атмосфере аргона или гелия. Для того, чтобы избежать появления фазы RCo_3 , исходная смесь содержала небольшой избыток редкоземельного элемента (2–3%). В обеих системах образцы переплавлялись 3–4 раза. Все образцы затем отжигались в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре около 1100 К в течение 100 часов. Структура и фазовый состав контролировались до и после отжига с помощью порошковых рентгеновских спектров.

Одной из известных проблем с RCo_2 является трудность получения образцов хорошего механического качества. Как правило образцы имеют плотность ниже теоретической, т.е. содержат заметную фракцию пор. Это в свою очередь приводит к большим ошибкам при определении абсолютного значения сопротивления. Поэтому, при сравнительном анализе свойств разных соединений мы часто используем нормированное сопротивление.

Качество образцов, в особенности такая важная для транспорта характеристика как остаточное сопротивление, сильно зависит от чистоты используемых РЗ металлов. Металлы коммерческой чистоты (в настоящее время это металлы с номинальной чистотой 99.9%) недостаточно

чисты для получения соединений с низким остаточным сопротивлением. Так например, для получения образцов YCo_2 с $RRR \approx 100$ необходимо использовать иттрий полученный дистилляцией в высоком вакууме. Это же справедливо и для других соединений RCo_2 .

4.2.1 Парамагнитные соединения.

Важной особенностью RCo_2 соединений является то, что основной вклад в электронный транспорт в этих соединениях связан с рассеянием электронов проводимости на спиновых флуктуациях [78]. Одним из подтверждений этого является характер зависимости сопротивления парамагнитных соединений от температуры. На Рис. 4.9 показано сопротивление YCo_2 [33]. Известным результатом теории Ферми–жидкости является утверждение, что сопротивление металлов при достаточно низких температурах, когда доминирующим каналом рассеяния электронов становится электрон–электронное рассеяние, должно быть пропорционально квадрату температуры: $\rho \propto T^2$. Такие зависимости сопротивления действительно наблюдаются, как правило при очень низких температурах, порядка 1 К и ниже. Сопротивление же YCo_2 пропорционально квадрату температуры вплоть до 50 К. Это указывает на то, что основным механизмом рассеяния для электронов проводимости является электрон–электронное рассеяние. В данном случае это рассеяние на коллективных возбуждениях в системе 3d–электронов кобальта – спиновых флуктуациях.

Низкотемпературное сопротивление трех парамагнитных соединений YCo_2 , $ScCo_2$ и $LuCo_2$ в зависимости от квадрата температуры показано на Рис. 4.10. Как видно, сопротивление этих парамагнитных соединений при низких температурах, до приблизительно 30 К, меняется с температурой как

$$\rho(T) = AT^2. \quad (4.4)$$

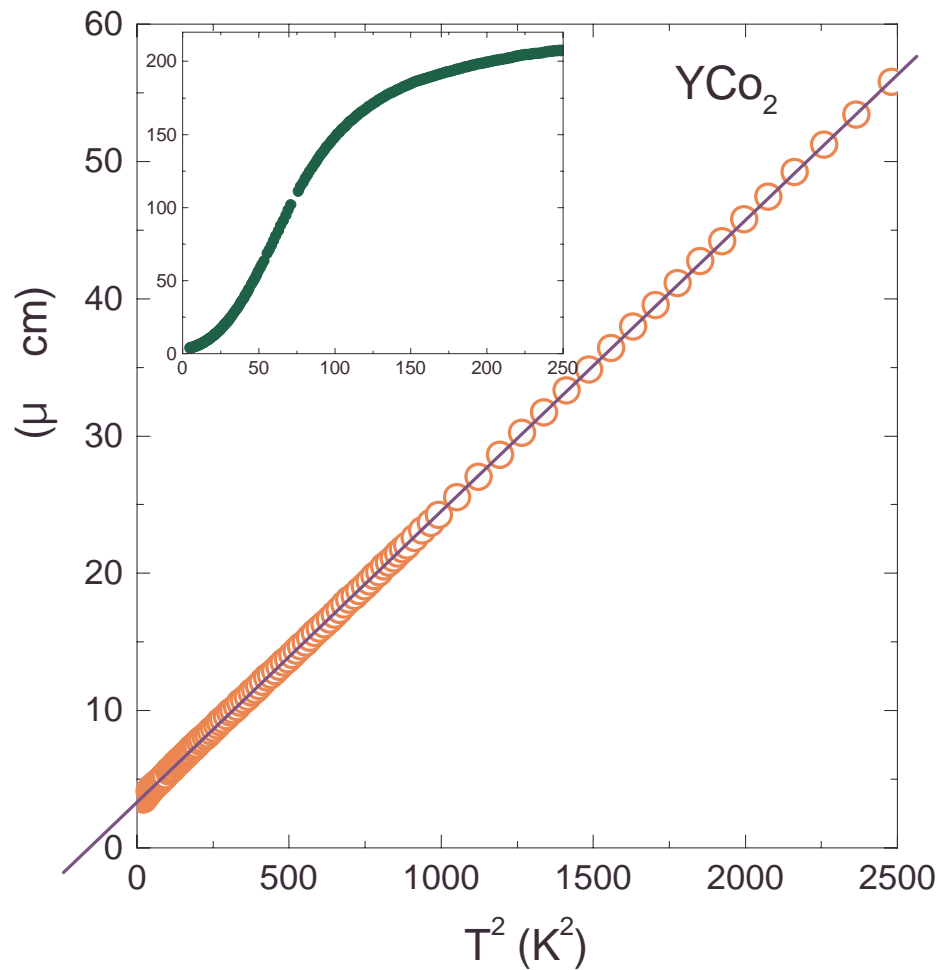


Рис. 4.9: Сопротивление YCo_2 в зависимости от T^2 . На вставке сопротивление показано в линейном масштабе. Сопротивление меняется с температурой как $\rho \propto T^2$ в необычайно широком интервале температур.

На этих зависимостях хорошо проявляется интересная закономерность: в то время как сопротивление YCo_2 и LuCo_2 пропорционально квадрату температуры во всем показанном диапазоне температур (около 30 К), сопротивление соединения ScCo_2 , которое характеризуется меньшей степенью обменного усиления, следует этой зависимости в значительно более узком интервале температур. На первый взгляд отклонение от квадратичной зависимости связано с проявлением в высокотемпературном отрезке интервала фоннного вклада в сопротивление. Однако возможно, что на самом деле ситуация прямо противоположная: отклонения от

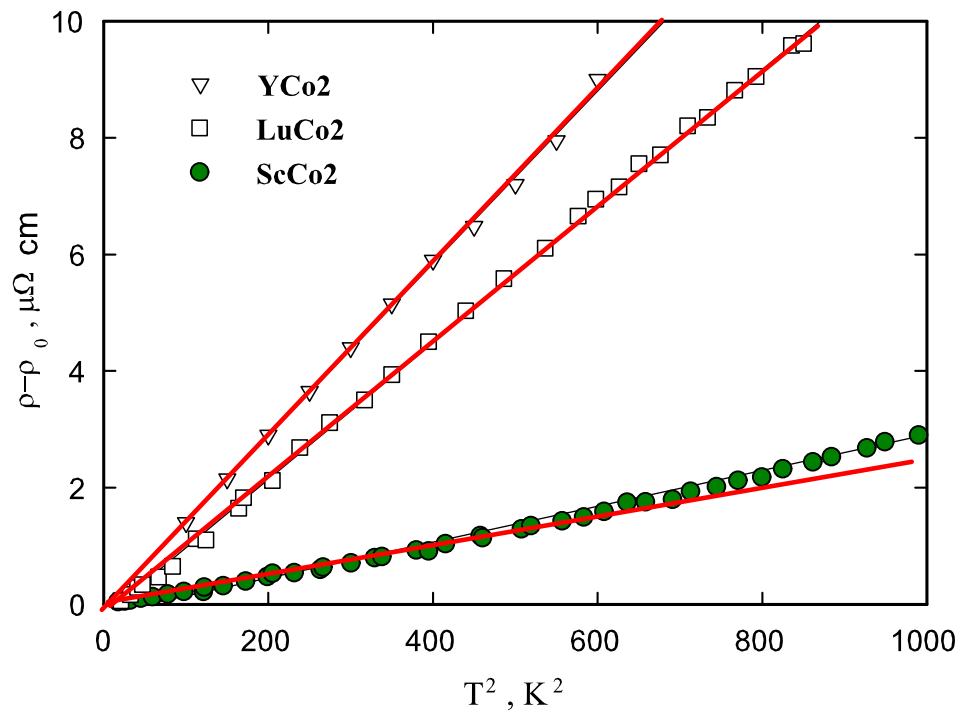


Рис. 4.10: Зависимость сопротивления парамагнитных YCo_2 , ScCo_2 и LuCo_2 от квадрата температуры.

квадратичной температурной зависимости проявляются в низкотемпературной части интервала в ScCo_2 и, в более узком интервале, в LuCo_2 . Эта картина яснее проявляется в производных температурных зависимостей сопротивления, Рис. 4.11. Если это действительно так, то это могло бы означать, что при низких температурах в менее усиленных материалах рассеяние электронов проводимости на спиновых флуктуациях становится не эффективным.

Поскольку пропорциональность сопротивления квадрату температуры связана с электрон-электронным рассеянием, можно ожидать, что коэффициент A связан с плотностью электронных состояний. Действительно Кадоваки и Вудс показали, что для многих сильно коррелированных металлов существует эмпирическая линейная зависимость между этим коэффициентом и коэффициентом γ – электронным вкладом в низ-

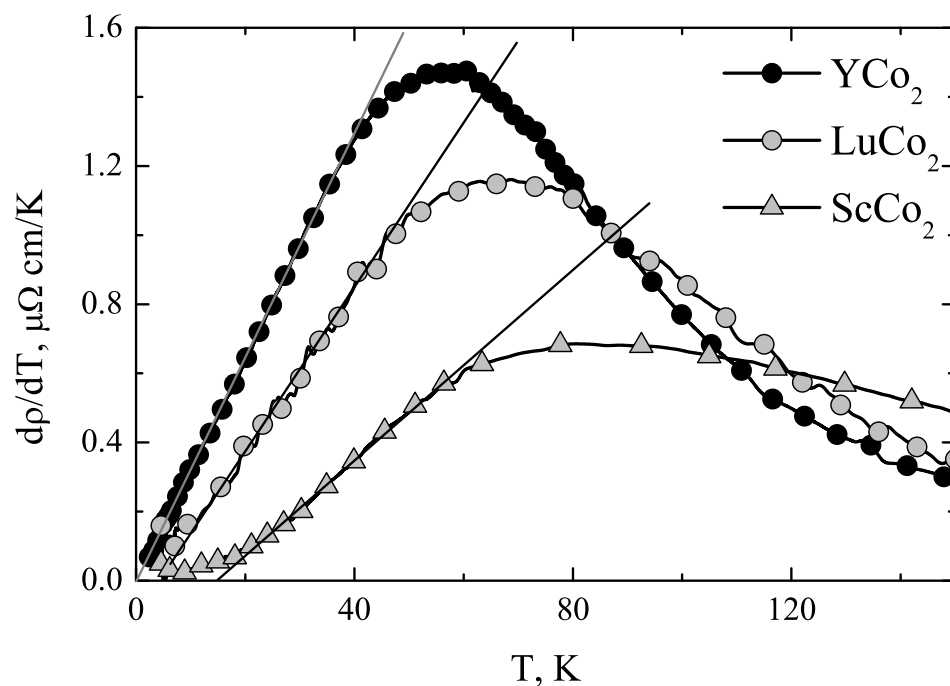


Рис. 4.11: Производная сопротивления по температуре для трех парамагнитных соединений.

котемпературную теплоемкость [100]. Коэффициенты A трех $R\text{Co}_2$ парамагнитных соединений также ложатся на основную зависимость этой эмпирической закономерности, рис. 4.12, на которой находятся в основном Кондо системы.

Рис. 4.13 показывает температурные зависимости сопротивления парамагнитных соединений в расширенном температурном диапазоне: вплоть до 1000 К. Для сравнения на рисунке представлены зависимости для изоструктурных соединений YAl_2 и LuNi_2 . Наиболее примечательной чертой этих зависимостей является сильное изменение наклона в районе 150–200 К. В целом эти зависимости сильно напоминают зависимости сопротивления ферромагнетика, в котором аномалия в сопротивлении при температуре Кюри сильно сглажена. Сравнение с температурными зави-

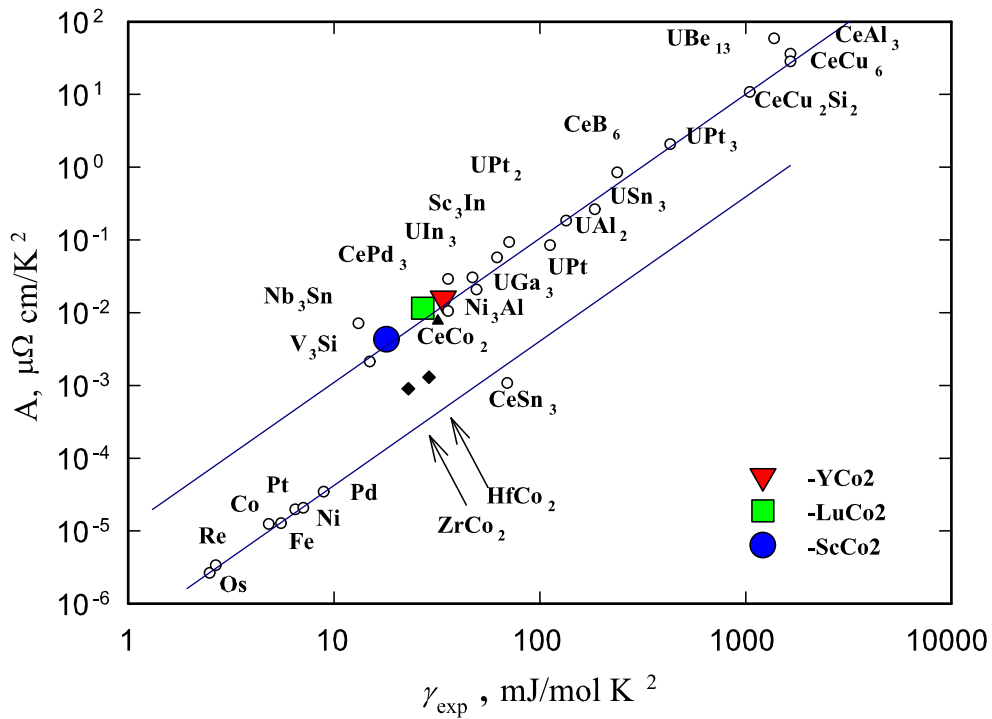


Рис. 4.12: Зависимость Кадоваки-Вудса между коэффициентом A квадратичного по температуре вклада в сопротивление и коэффициентом электронной теплоемкости γ . Точки для трех парамагнитных RCo_2 соединений находятся на главной последовательности этой эмпирической зависимости.

симостями для изоструктурных соединений YAl_2 и YNi_2 определенно указывает на то, что эта особенность в сопротивлении парамагнитных RCo_2 соединений связана с кобальтом, точнее – с флуктуациями локальной намагниченности делокализованных $3d$ электронов кобальта. Вклад спиновых флуктуаций в сопротивление металлов рассматривался для зонных магнитных и почти магнитных металлов в рамках двухзонной модели s – d рассеяния с использованием приближения случайных фаз (RPA) (приближение Хартри–Фока) для описания магнитных флуктуаций [112]. Основным результатом этих работ, касающийся электронного транспорта – это то, что сопротивление благодаря этому рассеянию пропорционально квадрату температуры. Это приближение удовлетворительно описыва-

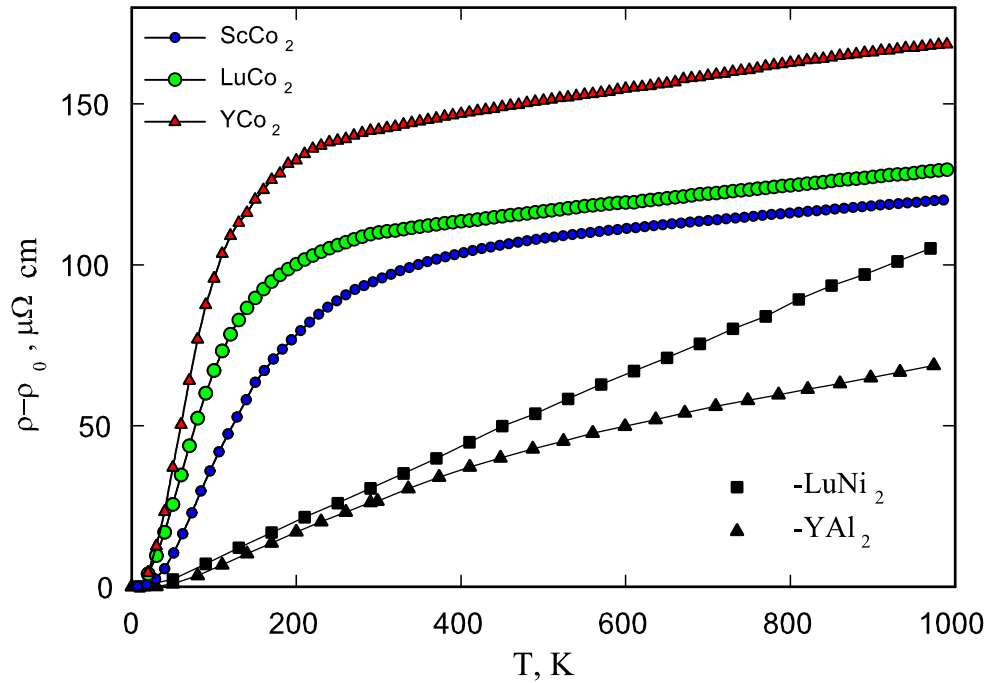


Рис. 4.13: Температурные зависимости сопротивления парамагнитных соединений RCo_2 и изоструктурных соединений YAl_2 и $LuNi_2$. Остаточное сопротивление (ρ_0 для всех соединений вычтено): $\rho_0(YCo_2)=22 \mu\Omega \text{ cm}$, $\rho_0(LuCo_2)=23 \mu\Omega \text{ cm}$, $\rho_0(ScCo_2)=9 \mu\Omega \text{ cm}$.

ет экспериментальные данные только при низких температурах и совершенно не адекватно при высоких температурах. Позднее, Мория [115], на основе своей самосогласованной теории магнетизма указал, что причиной этой неадекватности является то, что в рамках РРА не учитывается взаимодействие спиновых флуктуаций, приводящее к ограничению роста их амплитуды с ростом температуры. Мы не будем здесь останавливаться на изложении теории, а представим лишь качественную модель, из которой будет ясна физическая картина явления и параметры, от которых зависят свойства металла.

Локальная амплитуда спиновых флуктуаций, ее связь с зонной структурой и сопротивление соединений.

Начнем с обсуждения двух противоположных подходов к описанию магнетизма твердых тел: это приближение локализованных магнитных моментов (Гейзенберг) с одной стороны, и приближение зонного магнетизма (модель Стонера). В модели Гейзенберга магнетизм связан с системой магнитных моментов, локализованных на ионах решетки. Амплитуда магнитных моментов μ фиксирована и не зависит от температуры или магнитного поля. Однако направление каждого момента может меняться под воздействием магнитных, обменных сил и температуры. Моменты могут взаимодействовать друг с другом путем прямого или косвенного (РККИ) обмена и при определенных условиях могут образовывать магнитоупорядоченное основное состояние. В этом состоянии при нулевой температуре все моменты ориентированы в одном направлении, так, что система имеет ненулевой магнитный момент. При повышении температуры возникают локальные нарушения взаимной ориентации моментов, которые при температурах ниже температуры Кюри имеют коллективный характер и носят название спиновых волн. При температуре Кюри корреляции между магнитными моментами разрушаются, моменты с равной вероятностью принимают все возможные ориентации и полный средний момент системы обращается в нуль. При этом амплитуда каждого момента остается неизменной. Магнитная система достигает максимально возможного беспорядка и дальнейшее повышение температуры уже не меняет свойств системы магнитных моментов. Восприимчивость, т.е. отклик на внешнее магнитное поле, меняется с температурой как: $\chi \propto \frac{1}{T-\Theta}$ – закон Кюри–Вейса, поскольку магнитная энергия μB постоянна, а тепловая энергия, разрушающая магнитный порядок, растет как T . В такой системе магнитное сопротивление, т.е. сопротивление связанное с рассеянием на магнитных флуктуациях при температурах ниже температуры

Кюри растет пропорционально квадрату температуры, а выше температуры Кюри не зависит от температуры.

Модель Стонера основывается на картине делокализованных, или зонных электронов. При нулевой температуре электроны заполняют состояния вплоть до уровня Ферми. При этом при отсутствии взаимодействия и внешнего магнитного поля каждое состояние занято двумя электронами с противоположными спинами. При наличии достаточно сильного обменного взаимодействия энергетически выгодной может оказаться конфигурация с неравным заполнением каждой из спиновых подзон. При этом в системе возникает ненулевой магнитный момент, пропорциональный разности заселенностей спиновых подзон. С ростом температуры разность заселенностей подзон уменьшается, и при температуре Кюри спонтанная намагниченность обращается в нуль. В отличие от случая локализованных магнитных моментов, здесь происходит уменьшение амплитуды момента благодаря уменьшению расщепления спиновых подзон. Выше температуры Кюри в этой модели не только средняя, но и локальная намагниченность равна нулю. Восприимчивость выше температуры Кюри не зависит от температуры. Следует отметить, что реально по-видимому не существует ферромагнитных металлов, имеющих все признаки стонеровского ферромагнетика. Например в никеле, который считается классическим примером зонного ферромагнетика, выше температуры Кюри наблюдаются ферромагнитные корреляции, а восприимчивость зависит от температуры. В классической модели зонного магнетизма также трудно объяснить наблюдаемое экспериментально магнитное сопротивление. Магнитная часть сопротивления в зонных ферромагнетиках, таких как никель, велика, т. е. по крайней мере того же порядка, что и фононное сопротивление. При низких температурах это сопротивление пропорционально квадрату температуры, а при высоких температурах, т.е. выше температуры Кюри, постоянно. Миллс и Ледерер [112] раз-

вили теорию вклада s-d рассеяния в ферромагнетике с делокализованными d-электронами в рамках приближения RPA. Эта теория правильно предсказывает пропорциональность сопротивления квадрату температуры при низких температурах. Однако сопротивление при высоких температурах при условии, что $k_B T \ll \Delta_d$ (Δ_d здесь ширина d зоны) также пропорционально квадрату температуры и в $(\frac{k_B T}{\Delta_d})^2$ раз меньше, чем сопротивление в модели локализованных магнитных моментов, которое близко к экспериментальному. С другой стороны, другие экспериментальные данные, такие как теплоемкость, определенно указывают на делокализованный характер состояний, ответственных за магнетизм. Попыткой преодолеть это противоречие является **Общая теория магнетизма**, развитая Морией с соавторами [115]. Не вдаваясь в детали теоретического описания я изложу здесь на очень качественном уровне некоторые моменты, существенные для настоящей работы. Начнем с рассмотрения зонного, обменно-усиленного парамагнетика. При конечной температуре в таком парамагнетике существуют локальные флуктуации заполнения спиновых подзон и связанные с ними флуктуации локальной намагниченности. Амплитуда флуктуаций локальной намагниченности зависит от параметров зонной структуры, степени обменного усиления и температуры. При нулевой температуре флуктуации равны нулю. При конечной температуре имеются температурные флуктуации локальной намагниченности m , связанные со спонтанным расщеплением спиновых подзон. За счет обменного усиления (α , определяемое соотношением $\chi = \alpha \chi_0$, где χ_0 – восприимчивость не взаимодействующих d-электронов) амплитуда этих флуктуаций увеличивается в α раз. Амплитуду флуктуаций M_L можно грубо оценить как :

$$M_L = \langle |m| \rangle = \alpha N k_B T,$$

где N – параметр размерности плотности состояний, определяемый из условия $n = N \Delta$, здесь n – полное число состояний в зоне, а Δ – ее ширина.

Поэтому $M_L = \alpha n \frac{k_B T}{\Delta}$. Ясно, что M_L имеет предельное значение, зависящее от n и степени заполнения зоны. Для RCo_2 соединений максимальное экспериментальное значение момента кобальта составляет $1 \mu_B/\text{Co}$, это соответствует заполнению $1/10$ или $9/10$ d-зоны. Как термодинамические, так и транспортные данные указывают на то, что 3d-зона в RCo_2 заполнена более, чем наполовину, т.е. на $9/10$. Когда спонтанное расщепление спиновых подзон достигает такой величины, при которой одна из подзон оказывается полностью заполненной, дальнейшее увеличение расщепления не приводит к увеличению момента. Это предельное значение магнитного момента можно выразить в виде:

$$M_s = \frac{\delta}{\Delta} n,$$

где δ – расстояние от верхнего края d-зоны до уровня Ферми. Температуру, при которой достигается максимальная амплитуда спиновых флуктуаций можно определить из условия: $M_L = M_s$ или

$$n\alpha \frac{k_B T^*}{\Delta} = n \frac{\delta}{\Delta}.$$

Таким образом $T^* = \frac{\delta}{k_B \alpha}$. Выше этой температуры амплитуда спиновых флуктуаций постоянна и они во многих отношениях имеют свойства, подобные свойствам локализованных магнитных моментов. В частности, восприимчивость при $T > T^*$ должна меняться согласно закону Кюри-Вейса, что на самом деле и наблюдается, Рис. 4.14.

Зная температуру T^* можно оценить параметры d-зоны. Из данных для восприимчивости следует, что $T^* \approx 400$ К. Фактор обменного усиления для парамагнитных RCo_2 соединений находится в интервале от 15 до 25 [98], а отношение $\frac{\Delta}{\delta} \approx 10$. Используя эти параметры получим оценку для полной ширины d-зоны $\Delta \approx 5$ eV, разумное значение, которое согласуется как с расчетами электронной структуры [155, 183, 184], так и с экспериментальными данными по фотоэмиссии [52, 101].

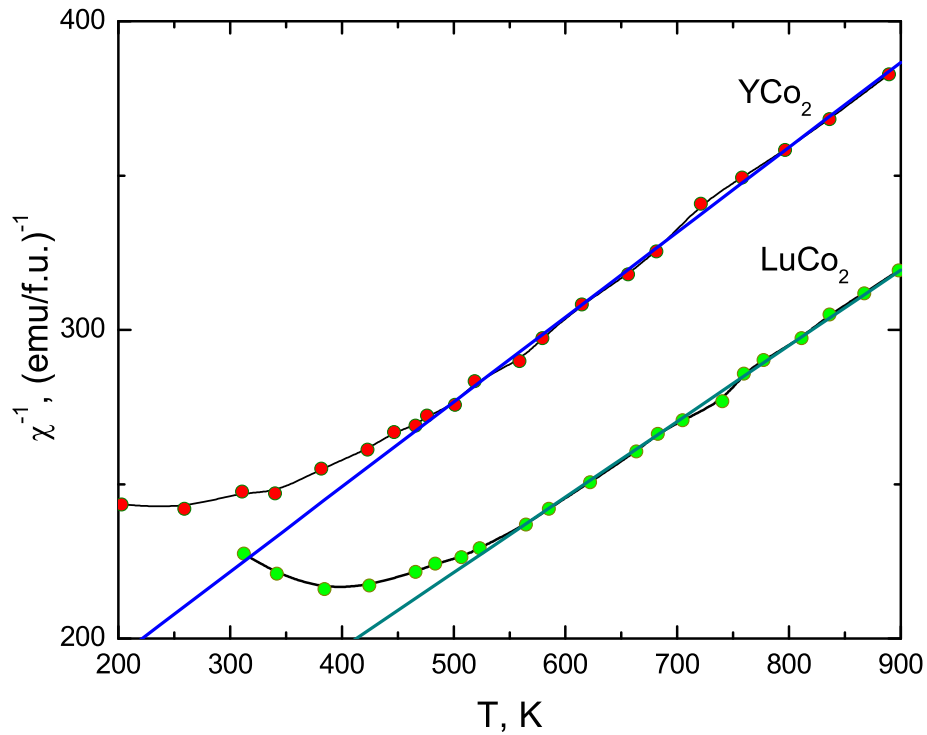


Рис. 4.14: Обратная восприимчивость соединений YCo_2 и LuCo_2 при высоких температурах [41]. Линейная зависимость от температуры – характерный признак локализованных магнитных моментов.

Таким образом общая картина изменения средней амплитуды флуктуаций локальной намагниченности такова: при низких температурах амплитуда растет пропорционально температуре, при высоких температурах достигает предельное значение и остается постоянной при дальнейшем повышении температуры. Соответственно этому, магнитная часть сопротивления, которая пропорциональна квадрату рассеивающего магнитного момента [51], при низких температурах растет как T^2 , а при высоких температурах не зависит от температуры. Экспериментальные температурные зависимости сопротивления, Рис. 4.13 соответствуют этой картине. При низких температурах сопротивление меняется как T^2 , а выше комнатной температуры сопротивление в первом приближении

пропорционально температуре: $\rho(T) - \rho_0 = \rho_{sf} + \rho_{ph}(T) = \rho_{sf} + BT$. Экстраполируя эту зависимость из области высоких температур к $T = 0$, можно оценить величину ρ_{sf} . Такая оценка дает величину порядка $100 \mu\Omega\text{см}$, что составляет 70–80% полного сопротивления при комнатной температуре. Таким образом рассеяние на магнитных флуктуациях делокализованных 3d-электронов дает вклад в полное сопротивление, значительно превосходящий вклад, связанный с рассеянием на фононах.

Термоэдс парамагнитных соединений.

Температурные зависимости термоэдс трех парамагнитных соединений показаны на Рис. 4.15. Как и в случае соединений RAl_2 , термоэдс имеет сложную зависимость от температуры, совсем не похожую на простую линейную зависимость приближения свободных электронов. При этом все три соединения имеют качественно сходные температурные зависимости термоэдс. Высокотемпературное поведение парамагнитных RCo_2 соединений похоже на поведение термоэдс в RAl_2 , и обусловлено той же причиной: влиянием структуры плотности состояний вблизи энергии Ферми. Подтверждением этому служит очень хорошая корреляция между температурой, при которой наблюдается высокотемпературный минимум, и значением электронного вклада в теплоемкость для трех парамагнитных соединений, Рис. 4.16. Если, аналогично YAl_2 , немонотонная зависимость термоэдс от температуры связана с узким пиком DOS в окрестности энергии Ферми, существование которого показывают как расчеты электронной структуры RCo_2 соединений [155], так и экспериментальные данные о различных свойствах, то температура минимума в термоэдс пропорциональна ширине этого пика DOS. С другой стороны, при данной степени заполнения зоны, значение DOS на уровне Ферми, определяющее коэффициент γ , обратно пропорционально ширине зоны. Поэтому, должна иметься корреляция между γ и T_{\min} .

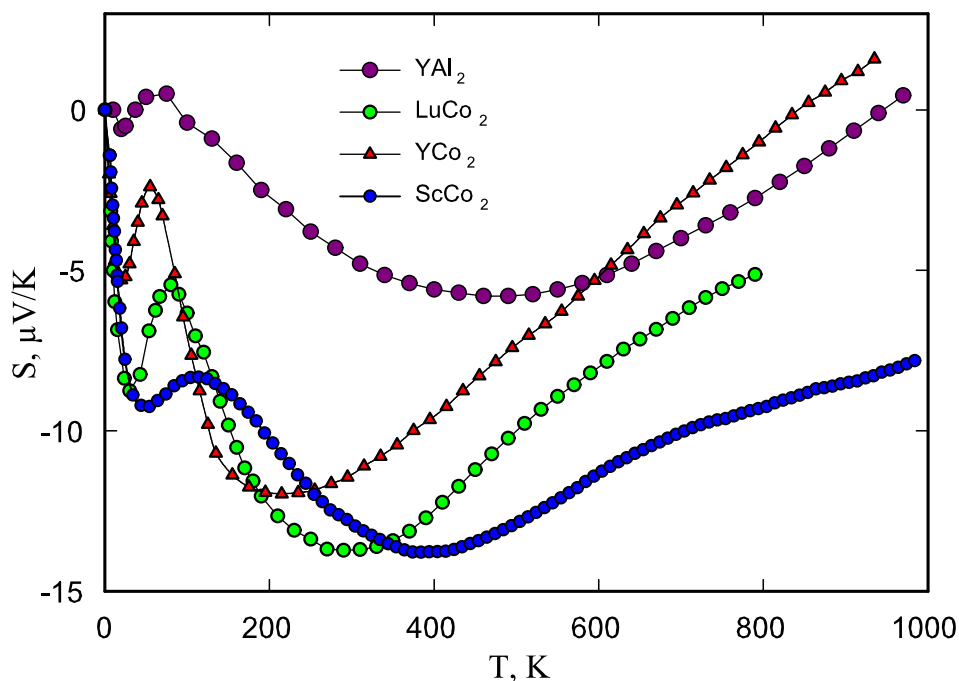


Рис. 4.15: Термоэдс парамагнитных $R\text{Co}_2$ соединений. Термоэдс YAl_2 показана для сравнения.

Минимумы при низких температурах характерны для $R\text{Co}_2$ и по-видимому связаны с магнитными флуктуациями в системе $3d$ – электронов. Амплитуда термоэдс в минимуме коррелирует со степенью чистоты соединения: для соединений с большей величиной RRR , амплитуда минимума больше. Амплитуда также увеличивается в очень разбавленных сплавах парамагнитных соединений с магнитными, таких как $(\text{Y-Gd})\text{Co}_2$ или $(\text{Y-Er})\text{Co}_2$, Рис. 4.17, и достигает очень больших величин в TmCo_2 , температура магнитного упорядочения в котором ниже температуры минимума термоэдс. Эти корреляции указывают на то, что амплитуда термоэдс в минимуме зависит, с одной стороны, от степени близости $3d$ – системы к метамагнитной нестабильности: при замещении немагнитного иттрия магнитными R -элементами эффективное обменное поле приводит к усилению спиновых флуктуаций. С другой стороны,

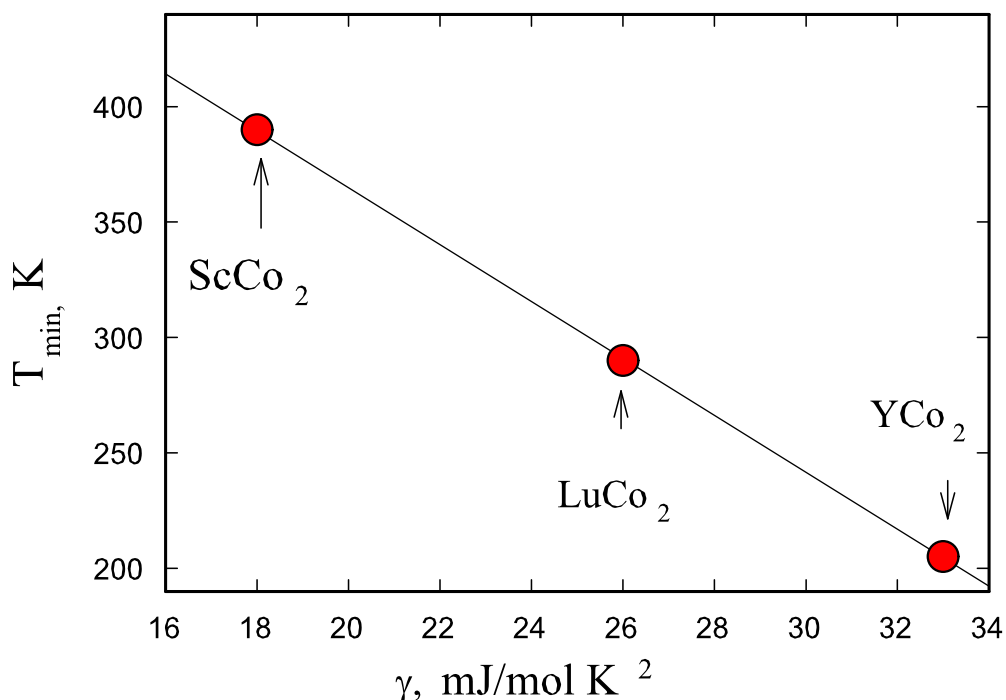


Рис. 4.16: Зависимость температуры, при которой наблюдается высокотемпературный минимум в термоэдс от коэффициента электронной теплоемкости γ для парамагнитных соединений.

рассеяние на примесях приводит к уменьшению амплитуды термоэдс. Одним из возможных механизмов возникновения низкотемпературного минимума термоэдс в $R\text{Co}_2$ является увлечение электронов проводимости потоком неравновесных спиновых флуктуаций, или парамагнонов [63,78]. Этот механизм аналогичен хорошо известному эффекту фононного увлечения [6, 209–211]. Возникающий в градиенте температуры поток парамагнонов при определенных условиях передает неравновесный импульс системе электронов проводимости, приводя таким образом к переносу заряда и возникновению вклада в термоэдс. Свойства $R\text{Co}_2$ благоприятствуют реализации этого механизма:

1. Как было показано выше, основным механизмом рассеяния для электронов проводимости является рассеяние на спиновых флукту-

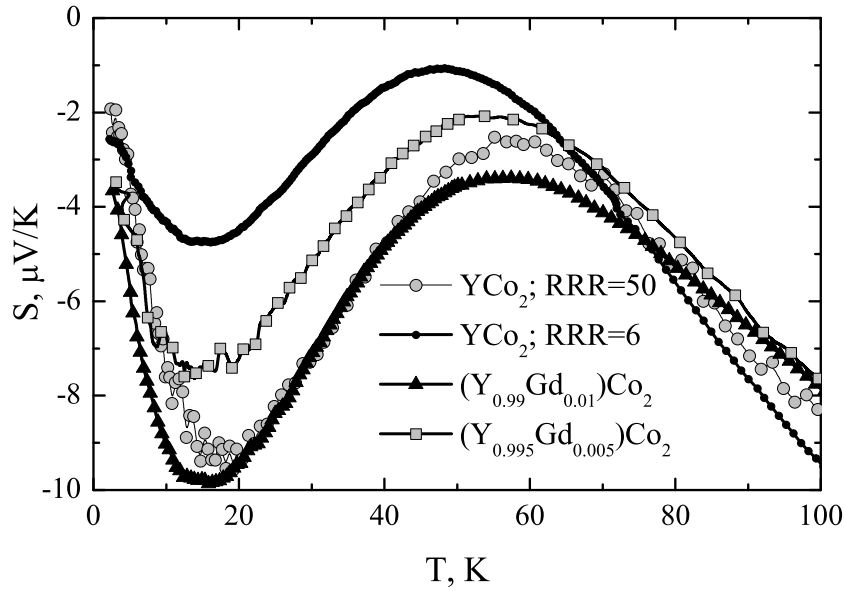


Рис. 4.17: Термоэдс двух образцов YCo_2 разной чистоты, характеризуемой отношением сопротивления при комнатной температуре к остаточному сопротивлению (RRR), и двух YCo_2 образцов с примесью 0.5% и 1% Gd.

ациях. Это значит, что имеется сильная связь между электронами проводимости и системой спиновых флуктуаций.

2. Теплоемкость системы $3d$ -электронов велика. Это значит, что при рассеянии парамагнетона на электроны проводимости переданный неравновесный импульс транслируется в большую дрейфовую скорость системы электронов проводимости и, как результат, приводит к большому вкладу в термоэдс.

Хотя возможность парамагнетонного увлечения обсуждается уже длительное время [63], и для нескольких систем (в их числе и парамагнитные RCo_2 соединения) этот механизм предлагался для объяснения низкотемпературных аномалий в термоэдс, серьезного анализа этого вопроса не проводилось. Такой анализ должен включать рассмотрение всех возможных альтернативных механизмов, приводящих в принципе к наблюдае-

мым аномалиям термоэдс, а также рассмотрение других свойств в которых эти механизмы могут проявляться. К таким механизмом можно отнести следующие:

1. Фононное увлечение.
2. Эффект Кондо.
3. Эффект Нильсена-Тейлора–учет более высоких порядков при вычислении амплитуд рассеяния.
4. Смена режима рассеяния с квазиупругого при высоких температурах на не упругий – при низких температурах.
5. Существование порога для s–d рассеяния, связанного с разделением s– и d–листов поверхности Ферми.

Фононное увлечение

Термоэдс фононного увлечения S_g должна быть пропорциональна вероятности взаимодействия фонона с электроном проводимости, взвешенной с суммарной вероятностью всех возможных взаимодействий фонона, в которых он теряет неравновесную энергию и импульс:

$$S_g \propto \frac{P_{\text{ph-el}}}{\sum_i P_{\text{ph-i}}}.$$

В нормальных металлах, при высоких температурах два механизма рассеяния фононов наиболее важны: это рассеяние на электронах, и рассеяние фононов на фононах за счет ангармонизма решеточных колебаний. Считается, что при $T > \Theta_D$ основной механизм релаксации неравновесных фононов связан с фонон-фононным рассеянием, а вклад фононного увлечения в термоэдс пропорционален $\frac{1}{T}$. При низких температурах, когда фононный спектр слабо возбужден, основным механизмом релаксации для фононов может быть рассеяние на электронах. При этом энер-

гия, передаваемая от фононной системы в электронную, пропорциональна решеточной теплоемкости, поэтому при $T \ll \Theta_D$, $S_g \propto T^3$. Аналогичные рассуждения применимы и к спиновым флуктуациям.

В случае RCo_2 соединений парамагнетонное увлечение представляется более вероятной причиной низкотемпературного минимума термоэдс, чем фононное увлечение, по следующим причинам:

- относительная слабость электрон-фононного рассеяния по сравнению с электрон-парамагнетонным рассеянием;
- практически полное отсутствие похожей аномалии в изоструктурных соединениях RAI_2 ;
- амплитуда термоэдс фононного увлечения в нормальных металлах в тех случаях, когда этот механизм достаточно надежно идентифицирован, не превосходит $1 - 2 \mu V/K$, в то время как в RCo_2 соединениях термоэдс в низкотемпературном минимуме достигает величин порядка $-20 \mu V/K$;
- низкотемпературное поведение термоэдс сильно зависит от магнитного состояния $3d$ -электронов.
- Так как энергия и импульс, передаваемые из фононной системы и из системы парамагнетонов, пропорциональны соответствующим теплоемкостям, относительная эффективность увлечения электронов проводимости фононами и парамагнетонами пропорциональна отношению их теплоемкостей. Малость электронной теплоемкости C_{el} по сравнению с решеточной теплоемкостью C_{ph} для большинства простых и переходных металлов является одним из важных аргументов против механизма магнетонного или парамагнетонного увлечения [13]. Однако отношение $\frac{C_{ph}}{C_{el}}$ для YCo_2 при $T=20$ К составляет около 5 [94], в то время как для никеля это отношение при этой же температуре составляет 40 [13]. Таким образом и с этой точки зрения ситуация

в RCO_2 соединениях кажется более благоприятной для механизма парамагнетного увлечения.

Эффект Кондо

Существование гигантской термоэдс в разбавленных магнитных сплавах-классических Кондо системах, было предсказано теоретически Кондо в 1965 г. [105]. Вклад в термоэдс, связанный с эффектом Кондо наблюдается экспериментально как в классических Кондо системах, так и в системах тяжелых фермионов, в виде минимумов или максимумов при низких температурах [8,13,105,218]. Амплитуда термоэдс и температуры, при которых наблюдаются эти особенности, такого же порядка как и в RCO_2 соединениях. Однако, для Кондо систем характерно наличие вклада в сопротивление $\rho_K \propto \log(T)$, приводящего к появлению минимума на температурных зависимостях сопротивления. В чистых RCO_2 соединениях такой вклад определенно отсутствует, сопротивление, как было показано выше, пропорционально при низких температурах T^2 . Поэтому эффект Кондо не может быть причиной низкотемпературного минимума в термоэдс RCO_2 соединений.

Эффект Нильсена-Тейлора

Нилсен и Тейлор показали, что поправки второго порядка в расчете амплитуд рассеяния электронов проводимости фононами или примесями сильно зависят от энергии электрона [13]. Поэтому, хотя сами поправки малы и не приводят к заметному изменению сопротивления, они могут заметно изменять термоэдс. Учет этих поправок приводит при низких температурах ($T \ll \Theta_D$) к зависимостям термоэдс от температуры, аналогичным зависимостям, связанным с фононным увлечением. Поэтому экспериментально трудно сделать различие между этими двумя механизмами. Несмотря на многочисленные попытки, к настоящему времени

нет определенных свидетельств наблюдения этого эффекта. Можно однако ожидать, что поправки не очень чувствительны к магнитному полю. Поэтому сильная зависимость термоэдс от магнитного поля в RCO_2 соединениях говорит против эффекта Нильсена–Тейлора, как причины низкотемпературных аномалий термоэдс.

Смена режима рассеяния в рамках s–d модели

В рамках s–d модели Мотта, которую мы рассматривали ранее, зависимость проводимости от энергии определяется зависимостью от энергии d – плотности электронных состояний в окрестности энергии Ферми. В свою очередь эта зависимость определяет знак и амплитуду термоэдс:

$$S \propto - \left[\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} \propto (\pm) \left[\frac{dN}{d\varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} .$$

Знак в последнем отношении пропорциональности определяется характером s–d рассеяния электронов проводимости. При упругом рассеянии энергия электрона не меняется, электрон совершает “вертикальный” переход (Рис. 4.18): электрон с энергией меньше ε_F рассеивается в d–состояния с энергией меньше ε_F , и наоборот. При таком рассеянии

$$\left[\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} \propto - \left[\frac{dN}{d\varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} .$$

При неупругом рассеянии энергия электрона меняется. При рассеянии на фононах при температуре ниже Θ_D энергия изменяется на $\pm k_B T$, и рассеяние является существенно неупругим. При этом электрон с энергией меньше ε_F переходит в результате s–d рассеяния преимущественно в d–состояния с энергией выше ε_F , и наоборот. При этом

$$\left[\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} \propto + \left[\frac{dN}{d\varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} .$$

Это значит, что знак термоэдс для упругого и для неупругого рассеяния разный. При высоких температурах, т.е. при температурах выше

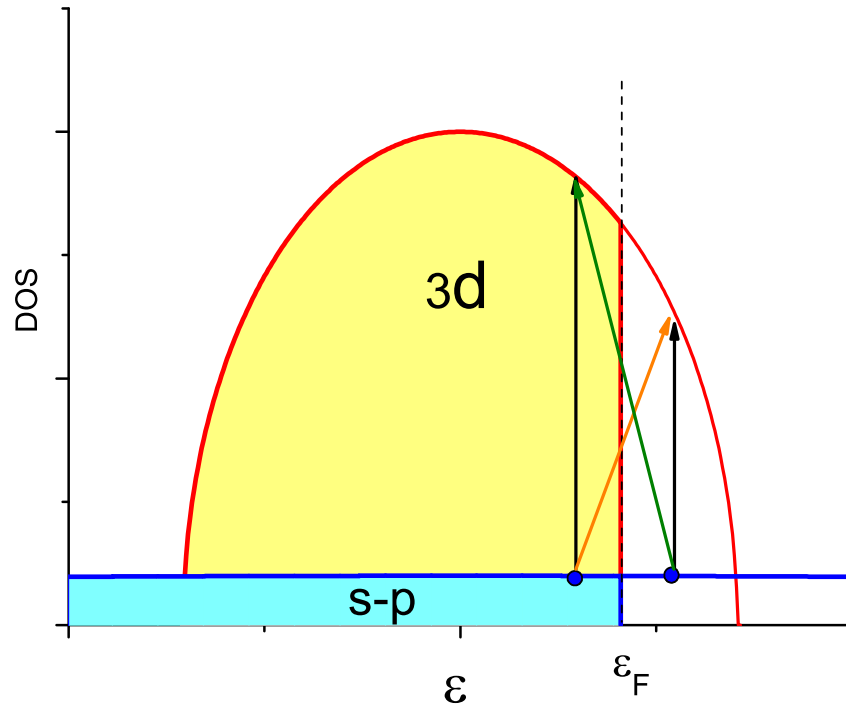


Рис. 4.18: Схема упругого и неупругого s-d рассеяния.

характеристической энергии рассеивателя, например температуры Дебая в случае фононов, рассеяние упругое. Но когда температура падает ниже этой характеристической температуры, характер рассеяния меняется, оно становится неупругим. Если s-d рассеяние является основным механизмом релаксации неравновесного импульса, смена режима рассеяния должна сопровождаться изменением знака термоэдс. Металл, например с отрицательной термоэдс при высоких температурах, должен иметь положительную термоэдс при низких температурах, и наоборот. Такая ситуация действительно довольно часто встречается. Аналогичные рассуждения применимы и для рассеяния на спиновых флуктуациях, характеристической температурой при этом является температура спиновых флуктуаций, которую можно грубо оценить, например как температуру, при которой происходит насыщение магнитного вклада в сопротивление

парамагнитных RCO_2 соединений, т.е. порядка 200 К. Исходя из описанного выше сценария следовало бы ожидать, что отрицательная термоэдс в RCO_2 соединениях при высоких температурах сменяется, в парамагнитных соединениях, положительной термоэдс при низких температурах. В действительности картина прямо противоположная: за отрицательным высокотемпературным минимумом следует низкотемпературный отрицательный минимум. Это значит, что сам по себе этот механизм не может приводить к наблюдаемой температурной зависимости термоэдс.

Вымораживание s–d рассеяния

Как уже упоминалось выше, высокотемпературная термоэдс определяется рассеянием высокоподвижных электронов с участков поверхности Ферми с s – характером электронных состояний на участки с d – характером, со значительно меньшей подвижностью. Если такие участки разделены в k – пространстве конечным расстоянием q_{\min} , s–d рассеяние с участием спиновых флуктуаций (SF) возможно только при условии $q > q_{\min}$, где q – волновой вектор SF. При низких температурах SF имеют закон дисперсии [63, 115]

$$\omega_{\text{sf}} \propto \frac{q}{k_{\text{F}}} \frac{1 - JN(\varepsilon_{\text{F}})}{JN(\varepsilon_{\text{F}})},$$

поскольку $\langle \omega_{\text{sf}} \rangle \propto k_{\text{B}}T$, при достаточно низких температурах условие $q > q_{\min}$ не может быть удовлетворено и s–d рассеяние становится невозможным. Вблизи от этого порога такое рассеяние должно приобрести дополнительную сильную зависимость от энергии и, таким образом, могло бы приводить к особенностям в температурных зависимостях термоэдс. Однако, вымораживание s–d рассеяния должно также приводить и к дополнительному уменьшению сопротивления. Экспериментально, как было отмечено выше, признаки такого уменьшения проявляются с уменьшением степени обменного усиления в LuCo_2 и в ScCo_2 . Уменьшение степени обменного усиления должно сопровождаться изменением характе-

ристической энергии SF , T_{sf} , а именно: T_{sf} увеличивается с уменьшением степени обменного усиления. Поэтому в соединениях с меньшим обменным усилением вымораживание $s-d$ рассеяния должно начинаться при более высоких температурах. Это значит, что минимум в термоэдс должен сдвигаться в сторону высоких температур с уменьшением степени обменного усиления, что действительно наблюдается. Поскольку магнитное поле приводит к изменению степени поляризации $3d$ -зоны, и соответственно меняет геометрию поверхности Ферми, этот эффект должен быть чувствителен к внешнему магнитному полю и магнитному состоянию $3d$ -зоны, что тоже согласуется с экспериментальными результатами. Однако состояние теории не позволяет предсказать каков характер зависимостей термоэдс от магнитного поля в рамках этого механизма.

Подводя итог обсуждению возможных причин для низкотемпературного минимума в термоэдс парамагнитных RCo_2 соединений, можно сказать, что два механизма могут быть наиболее вероятной причиной этого минимума: парамагнетонное увлечение и вымораживание $s-d$ рассеяния. Требуется дополнительная работа, чтобы решить этот вопрос окончательно.

4.2.2 Магнитные соединения.

Магнитные RCo_2 соединения характеризуются тем, что R -ионы в них несут хорошо локализованные $4f$ магнитные моменты.

Сопротивление магнитных соединений.

При температурах выше температуры Кюри $4f$ моменты R -подрешетки полностью разупорядочены и дают дополнительный вклад ρ_{spd} в сопротивление, который в первом приближении не зависит от температуры. В приближении правила Маттисена полное сопротивление при $T > T_c$

можно представить в виде:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{spd}} + \rho_{\text{sf}}(T) + \rho_{\text{ph}}(T). \quad (4.5)$$

Из-за наличия ρ_{sf} в этих соединениях нельзя выделить вклад ρ_{spd} путем

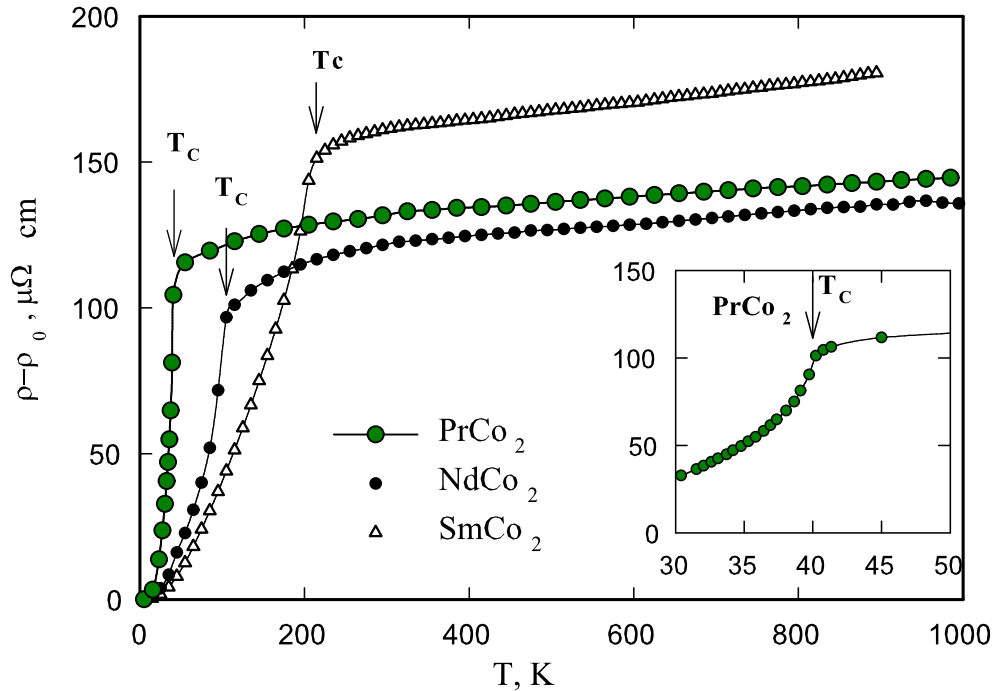


Рис. 4.19: Температурные зависимости сопротивления соединений RCo_2 с легкими РЗЭ. На вставке показано сопротивление PrCo_2 в окрестности температуры Кюри.

экстраполяции высокотемпературного сопротивления к $T = 0$. С помощью такой процедуры можно получить только сумму $\rho_{\text{spd}} + \rho_{\text{sf}}$. Поскольку ρ_{sf} связано с флуктуациями локальной намагниченности $3d$ -зоны, которую мы считаем одинаковой для всей серии RCo_2 соединений, можно достаточно обоснованно предположить, что высокотемпературный предел ρ_{sf} также одинаков для всех соединений серии. Тогда можно использовать ρ_{sf} , полученное выше для парамагнитных соединений для того, чтобы определить ρ_{spd} .

Температурные зависимости сопротивления для соединений с легкими РЗЭ показаны на Рис. 4.19, а для соединений с тяжелыми РЗЭ – на

Рис. 4.20 и 4.21. Магнитная часть сопротивления, связанная с рассея-

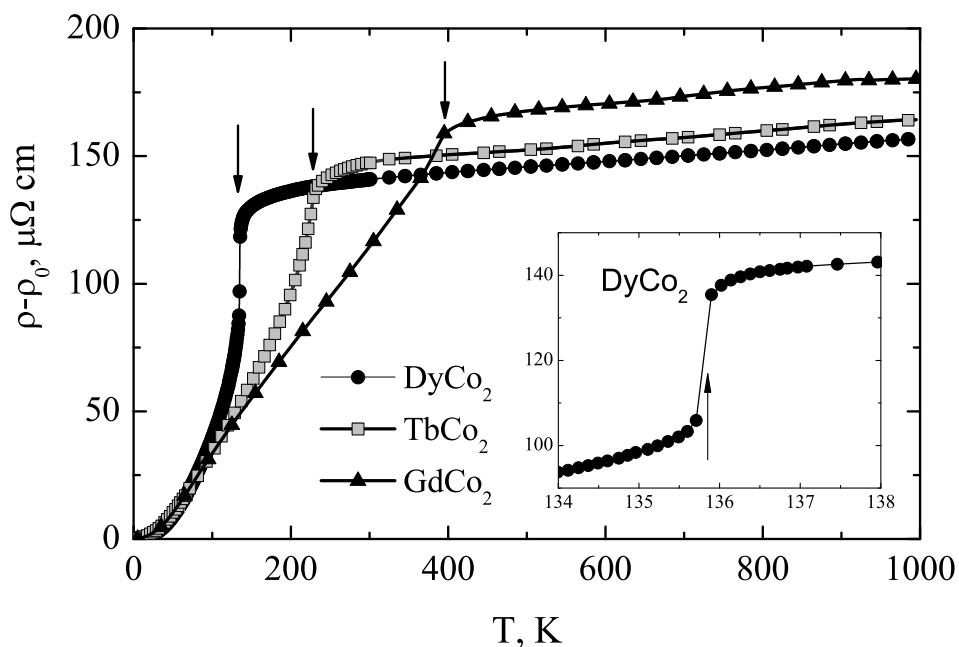


Рис. 4.20: Температурные зависимости сопротивления GdCo₂, TbCo₂ и DyCo₂. На вставке показано сопротивление DyCo₂ в окрестности температуры Кюри. Стрелки указывают температуру Кюри.

нием на $4f$ моментах, ρ_{spd} , определенная по описанной выше процедуре, показана на Рис. 4.22. Для сравнения на рисунке приведены соответствующие данные для соединений RAl₂ и RPt. Как видно, отклонения от пропорциональности фактору Де Женна в случае RCo₂ соединений заметно значительнее. Наиболее яркие особенности на температурных зависимостях связаны с магнитным упорядочением. Интересной особенностью RCo₂ соединений является разный тип фазового перехода при магнитном упорядочении: в трех соединениях, DyCo₂, HoCo₂ и ErCo₂ упорядочение происходит как фазовый переход первого рода, в то время как в остальных соединениях, согласно результатам большинства исследований, это переход второго рода [78, 79, 124, 136]. Недавно однако, на основании исследования магнитного сверхтонкого поля в RCo₂ соедине-

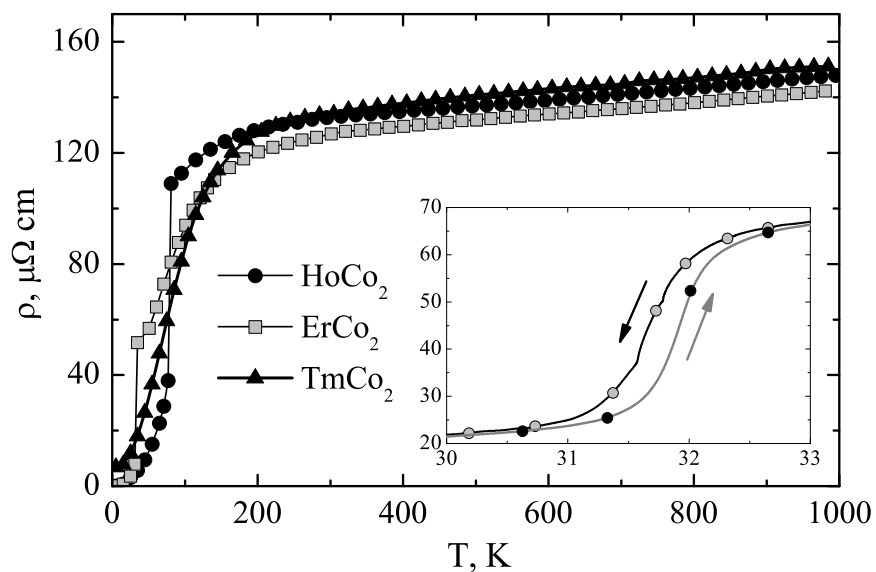


Рис. 4.21: Температурные зависимости сопротивления соединений HoCo_2 , ErCo_2 и TmCo_2 . На вставке показано сопротивление ErCo_2 вблизи температуры Кюри, стрелки указывают направление изменения температуры.

ниях, был сделан вывод о том, что в соединениях PrCo_2 и NdCo_2 магнитное упорядочение происходит как переход первого рода [61]. Против этого вывода, однако имеются возражения [92] и дебаты продолжаются до сих пор [62, 93], так что вопрос нельзя считать окончательно решенным.

Существование фазового перехода первого рода в точке Кюри связано с метамагнетизмом 3d-электронов кобальта [14, 99]. Появление ненулевого среднего 4f момента в точке Кюри приводит, благодаря 4f-3d обмену, к поляризации 3d зоны и в конечном итоге к метамагнитному переходу этой зоны в состояние с высокой намагниченностью. Переход первого рода сопровождается скачкообразным уменьшением сопротивления из-за подавления спиновых флуктуаций и заметным температурным гистерезисом (см. вставку на Рис. 4.21). Причина различия в типе фазового перехода в точке Кюри в ряду RCo_2 соединений обсуждалась разными авторами. Иноэ и Шимицу [99] связывали это с тем, что метамагнитный

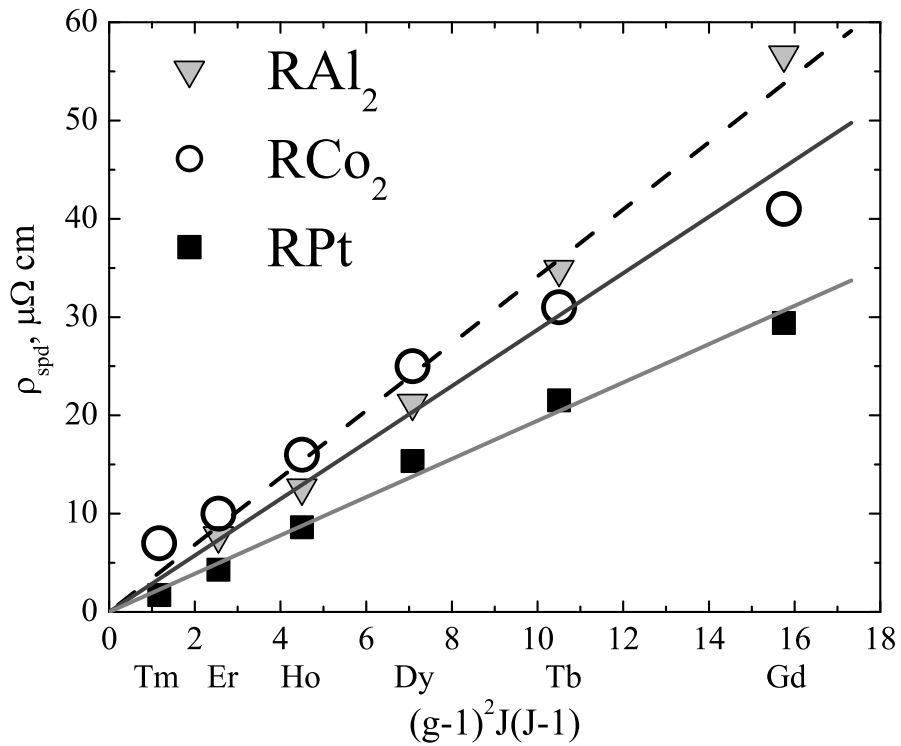


Рис. 4.22: Магнитный вклад в сопротивление соединений $R\text{Co}_2$, связанный с рассеянием на $4f$ магнитных моментах. Для сравнения на рисунке показаны соответствующие данные для соединений $R\text{Al}_2$, в которых нет $3d$ спиновых флуктуаций, и для соединений RPt , характеризующиеся значительно меньшим обменным усилением.

переход в системе $3d$ электронов возможен только ниже некоторой критической температуры, которая согласно их оценкам составляет величину порядка 100 К. Соответственно, в соединениях с температурой Кюри, выше этой температуры, фазовый переход должен быть переходом второго рода. Эта модель однако не объясняет переход второго рода в соединениях PrCo_2 и NdCo_2 с температурами Кюри 39 К и 98 К, соответственно. Альтернативная модель была предложена Хмелевским и Моном [103]. В этой модели критическим параметром является постоянная решетки, от величины которой зависит степень перекрытия $3d$ волновых функций и, следовательно, структура $3d$ плотности состояний. К настоящему момен-

ту вопрос о причине различия в типе фазового перехода при температуре Кюри в RCo_2 соединениях нельзя считать решенным. Очень интересные

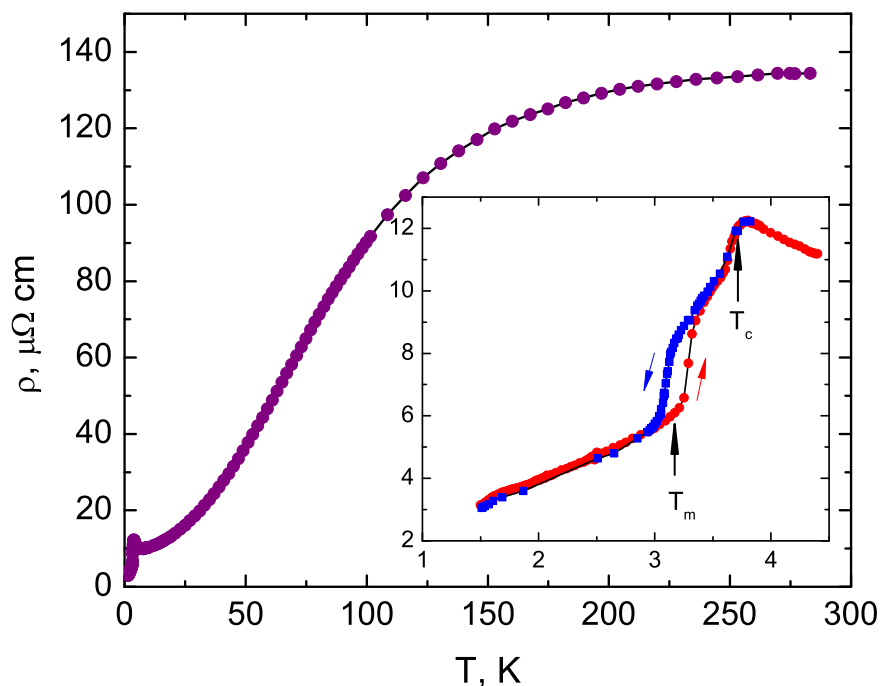


Рис. 4.23: Сопротивление соединения TmCo_2 . На вставке показана область вблизи температуры Кюри.

и показательные свойства имеет соединение TmCo_2 . В этом соединении эффективное обменное поле B_{eff} , действующее на 3d электроны со стороны упорядоченных 4f моментов составляет около 60 – 80 Т, т.е. очень близко к критическому полю метамагнитного перехода 3d магнитной системы. С этой близостью связан и характер фазового перехода в этом соединении. На рис. 4.23 показано сопротивление этого соединения. На температурных зависимостях сопротивления ясно видно наличие двух особенностей, связанных с фазовыми переходами. Согласно данным магнитных, нейтронографических, термодинамических и транспортных исследований [49,67,68,76,126,142] особенность наблюдаемая при $T_c = 3.7$ К связана с упорядочением 4f магнитной системы подрешетки тулия, т.е.

точкой Кюри. В интервале температур от T_c до $T_m = 3.2$ К наблюдается неколлинеарная ферромагнитная структура. При температурах ниже T_m соединение является коллинеарным ферромагнетиком. Мы вернемся к более подробному обсуждению вопроса о природе низкотемпературной фазы $TmCo_2$ при обсуждении гальвано- и термомагнитных свойств этого соединения.

Термоэдс магнитных соединений.

Поскольку, как было показано выше на примере соединений RAl_2 и парамагнитных соединений RCo_2 , форма температурных зависимостей термоэдс зависит от структуры плотности электронных состояний в окрестности энергии Ферми, термоэдс можно использовать как чувствительный инструмент для изучения изменений электронной структуры. В магнитных соединениях RCo_2 два фактора могут существенно влиять на электронную структуру:

- Изменение состава - вместо немагнитных элементов Y, Sc с пустой 4f-оболочкой, или Lu - с заполненной 4f оболочкой, в магнитных соединениях участвуют редкоземельные элементы с частично заполненной 4f оболочкой и, соответственно, с ненулевым магнитным моментом.
- Магнитное упорядочение [124]. Поляризация делокализованных электронов обменным полем упорядоченных 4f магнитных моментов может существенно модифицировать электронную структуру в окрестности энергии Ферми.

Влияние первого фактора можно проследить изучая температурные зависимости термоэдс парамагнитной фазы соединений. Характерная форма этих зависимостей, присущая немагнитным соединениям – отрицательная термоэдс с хорошо выраженным минимумом при температурах

200 К – 400 К, позволяет определить наличие или отсутствие заметных изменений в электронном строении. Зависимости термоэдс от температуры представлены на Рис. 4.24 (легкие РЗЭ), 4.25 и 4.26. Как видно во всем

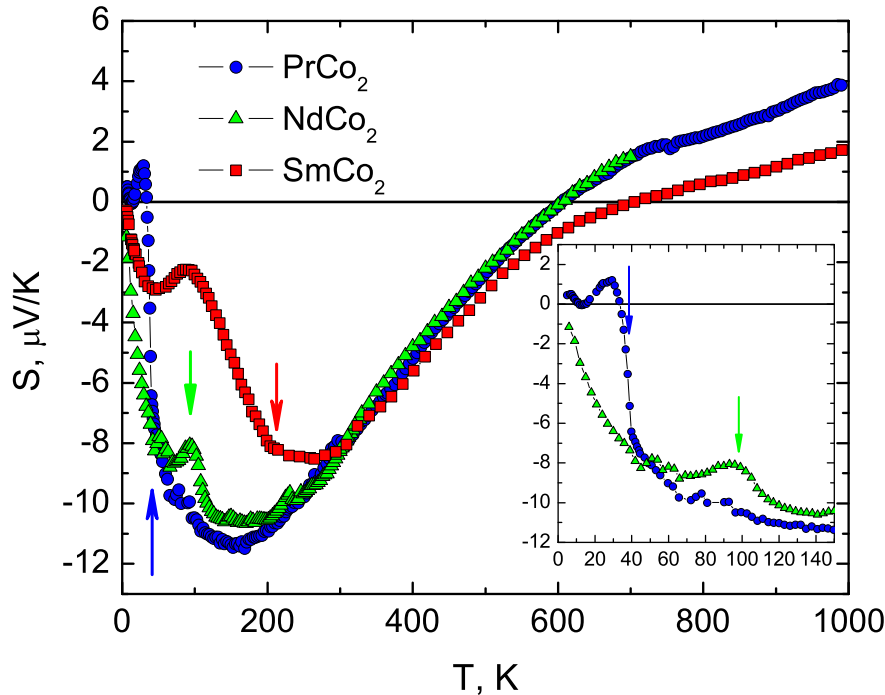


Рис. 4.24: Термоэдс соединений с легкими РЗЭ: PrCo_2 , NdCo_2 и SmCo_2 . Стрелки показывают температуры Кюри. На вставке показаны температурные зависимости термоэдс PrCo_2 и NdCo_2 вблизи от температуры Кюри.

ряду магнитных RCo_2 соединений при температурах выше температур магнитного упорядочения сохраняются упомянутые выше особенности температурных зависимостей термоэдс, характерные для немагнитных соединений. Это указывает на то, что замена немагнитного элемента на магнитный в RCo_2 не приводит к принципиальным изменениям электронной структуры в окрестности энергии Ферми. Тем не менее в температурных зависимостях термоэдс все же имеются заметные и закономерные изменения. Наиболее очевидное – это изменение положения высокотемпературного минимума T_{min} термоэдс. По аналогии с парамагнитными

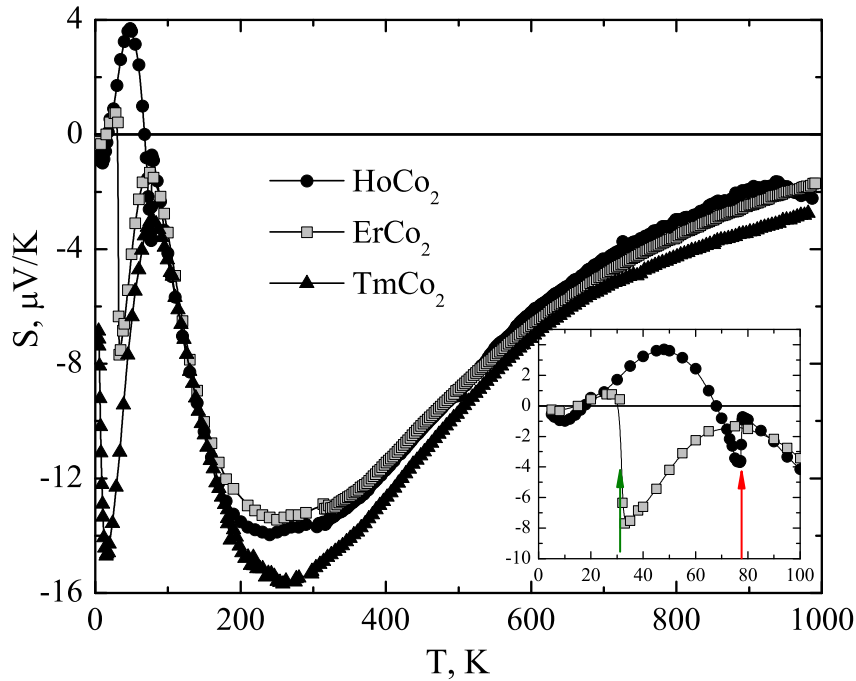


Рис. 4.25: Термоэдс соединений с тяжелыми РЗЭ: TmCo_2 , ErCo_2 и HoCo_2 . Стрелки показывают температуры Кюри. На вставке показаны температурные зависимости термоэдс ErCo_2 и HoCo_2 вблизи от температуры Кюри.

соединениями, мы полагаем, что эти изменения связаны с изменением ширины $3d$ – зоны, которая в свою очередь связана со степенью перекрытия соответствующих волновых функций соседних ионов кобальта, т.е. в конечном итоге – с постоянной решетки соединений. Если это так, то должна наблюдаться корреляция между T_{\min} и постоянной решетки a . Зависимость T_{\min} от a показана на Рис. 4.27. Действительно наблюдается очень хорошая корреляция между T_{\min} и a . Это подтверждает гипотезу о $s - d$ рассеянии как основном механизме проводимости в RCo_2 соединениях и указывает на то, что рассеяние происходит в $3d$ зону кобальта.

Вторым интересным обстоятельством является отсутствие в термоэдс каких-либо специфических признаков, связанных с рассеянием электронов проводимости на $4f$ – магнитных моментах. Это также указывает

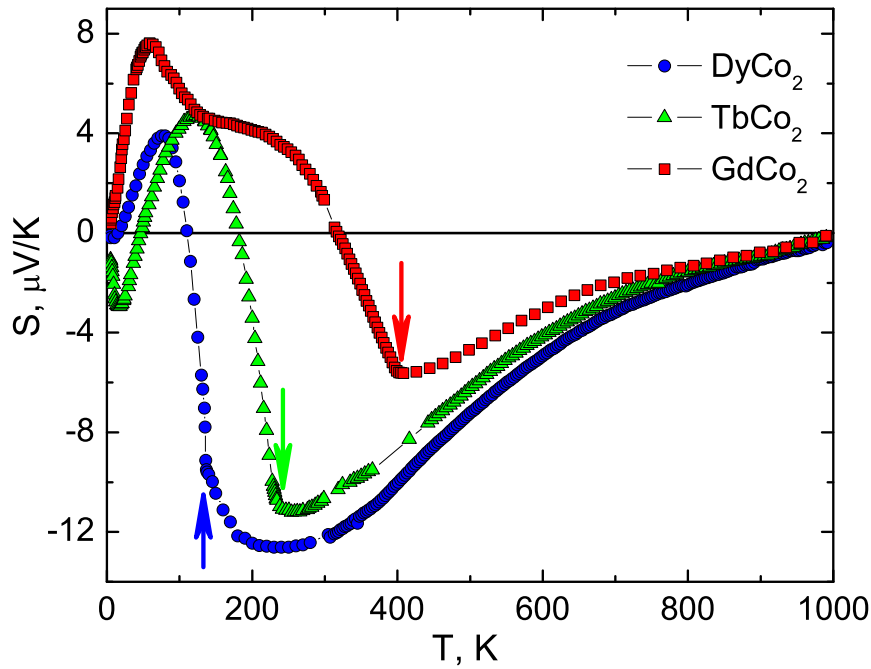


Рис. 4.26: Термоэдс соединений с тяжелыми РЗЭ: DyCo_2 , TbCo_2 и GdCo_2 . Стрелки показывают температуры Кюри.

на s-d механизм как основной канал рассеяния, поскольку при этом зависимость вероятности рассеяния от энергии определяется в основном формой 3d плотности состояний в окрестности энергии Ферми и мало зависит от типа рассеивателя.

Магнитное упорядочение существенно влияет на температурные зависимости термоэдс. Это влияние обусловлено двумя основными факторами:

1. Изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми из-за поляризации 3d-зоны.
2. Изменением характера магнитных возбуждений, на которых происходит рассеяние электронов проводимости.

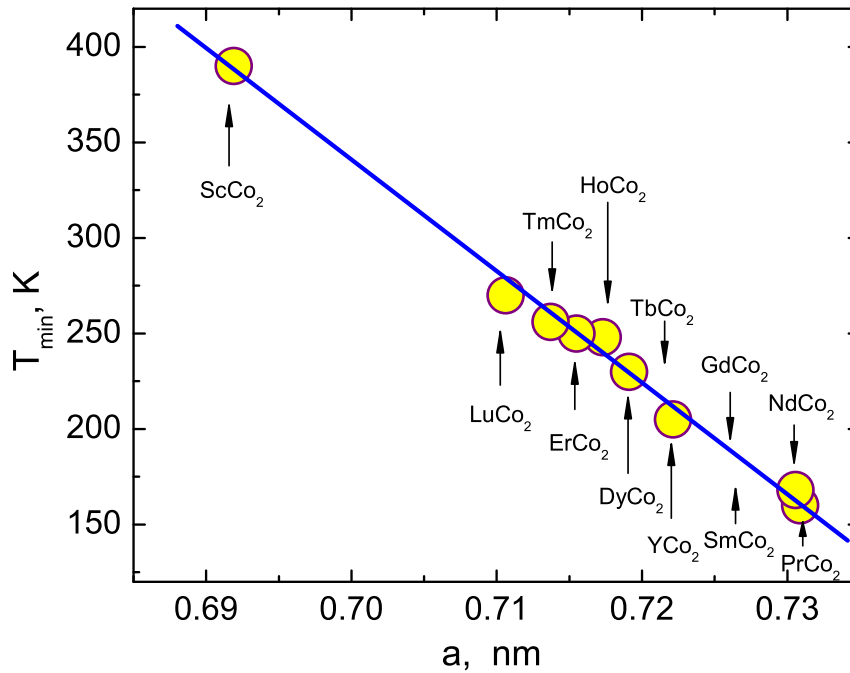


Рис. 4.27: Зависимость температуры высокотемпературного минимума термоэдс от постоянной решетки в семействе $R\text{Co}_2$. Температура Кюри соединений SmCo_2 , TbCo_2 и GdCo_2 выше, чем температура высокотемпературного минимума, для этих соединений стрелки указывают температуру, оцененную по постоянной решетки.

Изменение плотности $3d$ состояний вблизи уровня Ферми при поляризации этой зоны схематически показано на Рис. 4.6. Когда основным механизмом релаксации является s - d рассеяние, термоэдс определяется главным образом знаком и величиной наклона зависимости $N_d(\varepsilon)$ в окрестности ε_F и слабо зависит от амплитуды $N_d(\varepsilon_F)$. Поскольку $\left. \frac{dN_d}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon_F}$ при упорядочении меняется мало (см. Рис. 4.6), само это изменение не должно существенным образом менять термоэдс. Более важным фактором является изменение характера рассеяния. При поляризации $3d$ зоны происходит подавление флуктуаций локальной намагниченности (одночастичных возбуждений) в этой зоне и этот канал рассеяния для электронов проводимости выключается. При температурах ниже темпе-

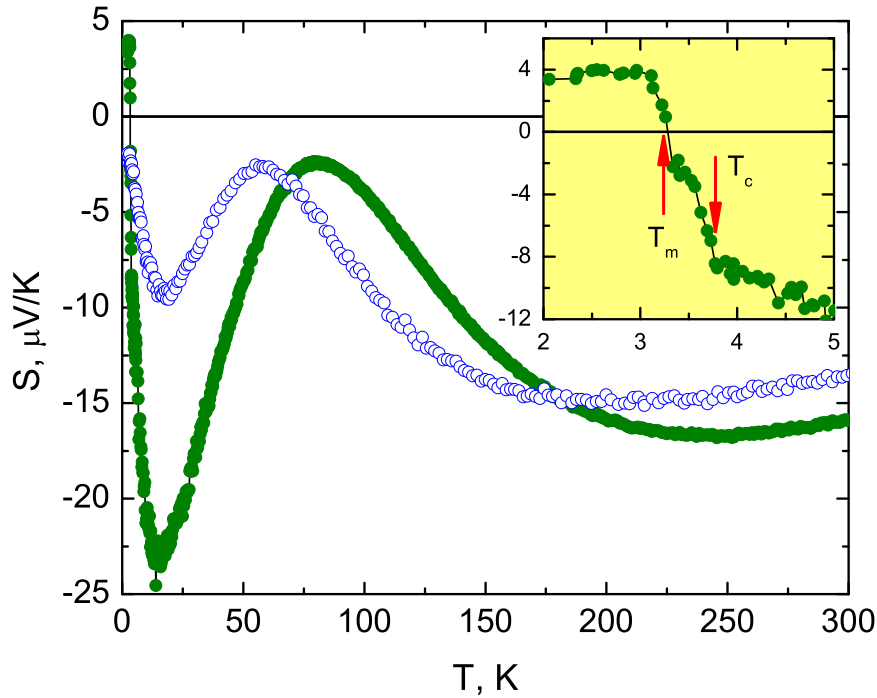


Рис. 4.28: Термоэдс соединения $TmCo_2$ в зависимости от температуры. Для сравнения показана температурная зависимость термоэдс парамагнитного YCo_2 . На вставке термоэдс $TmCo_2$ показана в окрестности магнитных переходов.

ратуры Кюри в обеих магнитных подсистемах существуют коллективные возбуждения—спиновые волны, с которыми взаимодействуют электроны проводимости. Взаимодействие электронов проводимости с локальными флуктуациями $3d$ намагниченности в отсутствие дальнего магнитного порядка (парамагнонами) при низких температурах приводит к парамагнетонному увлечению, результатом которого является большая отрицательная термоэдс в парамагнитных RCo_2 и в $TmCo_2$ при низких температурах, Рис. 4.28. Подавление этого вклада при поляризации $3d$ зоны приводит к тому, что главным каналом рассеяния в чистых соединениях при $T < T_c$ становится рассеяние на спиновых волнах в упорядоченных $3d$ – и $4f$ магнитных подсистемах. Это рассеяние является при низких температурах неупругим и приводит к положительной термоэдс. Этот

сценарий подтверждается следующими фактами:

- При самых низких температурах, т.е. температурах значительно ниже температуры Кюри, термоэдс чистых RCo_2 соединений положительна.
- Имеется очевидный скейлинг температурных зависимостей термоэдс в магнитоупорядоченной фазе с температурой Кюри, Рис. 4.30.
- При уменьшении степени чистоты соединения (характеризуемой остаточным сопротивлением $RRR \equiv \frac{\rho(300)}{\rho(4.2)}$) при низких температурах появляется участок отрицательной термоэдс. Это хорошо видно, например, на Рис. 4.26, где RRR соединения TbCo_2 в несколько раз меньше, чем RRR двух других соединений (т.е. в этом образце вклад примесного рассеяния значительно больше). Механизм изменения знака термоэдс при этом связан опять с изменением режима рассеяния: рассеяние на примесях является упругим, в то время как рассеяние на спиновых волнах – неупругое. Соответствующие вклады в термоэдс RCo_2 соединений имеют разные знаки: положительный для неупругого рассеяния, и отрицательный – для упругого. При самых низких температурах не зависящее от температуры примесное рассеяние всегда доминирует. С повышением температуры возбуждаются спиновые волны и при некоторой температуре, зависящей от степени чистоты образца, их вклад в электронный транспорт становится преобладающим.

Несколько более детальный анализ можно сделать на основе известной формулы суммирования вкладов в термоэдс [189]. Термоэдс проводника, в котором в электронный транспорт основной вклад дают два механизма рассеяния, можно выразить в виде:

$$S = \frac{\rho_0}{\rho_0 + \rho_1} S_0 + \frac{\rho_1}{\rho_0 + \rho_1} S_1. \quad (4.6)$$

Будем считать, что ρ_0 и S_0 связаны с примесным рассеянием, а ρ_1 и S_1 – с рассеянием на 3d-спиновых флуктуациях. Примесное сопротивление ρ_0 не зависит от температуры, а сопротивление, связанное с рассеянием на спиновых флуктуациях, при низких температурах пропорционально квадрату температуры: $\rho_1 = AT^2$. Оба вклада в термоэдс будем считать пропорциональными температуре:

$$S_0 = b_0T$$

$$S_1 = b_1T.$$

Подставляя эти зависимости в формулу 4.6, получим:

$$S = \frac{T}{1 + \frac{A}{\rho_0}T^2} \left(b_0 + b_1 \frac{A}{\rho_0} T^2 \right). \quad (4.7)$$

Отношение $\frac{A}{\rho_0}$ можно определить, например, через температуру T_2 , при которой зависящий от температуры вклад сравнивается с остаточным сопротивлением:

$$\frac{AT_2^2}{\rho_0} = 1,$$

отсюда $\frac{A}{\rho_0} = \frac{1}{T_2^2}$. В результате для термоэдс получаем:

$$S = \frac{T}{1 + \frac{T^2}{T_2^2}} \left(b_0 + b_1 \frac{T^2}{T_2^2} \right). \quad (4.8)$$

Эта формула была использована для описания температурных зависимостей низкотемпературной термоэдс соединений TbCo₂ и DyCo₂, при этом коэффициенты b_0 и b_1 , а также T_2 определялись путем подгонки формулы 4.8 к экспериментальным температурным зависимостям. Результаты показаны на Рис. 4.29 и в таблице 4.2. Как видно, формула очень хорошо описывает экспериментальные зависимости при вполне разумных значениях подгоночных параметров.

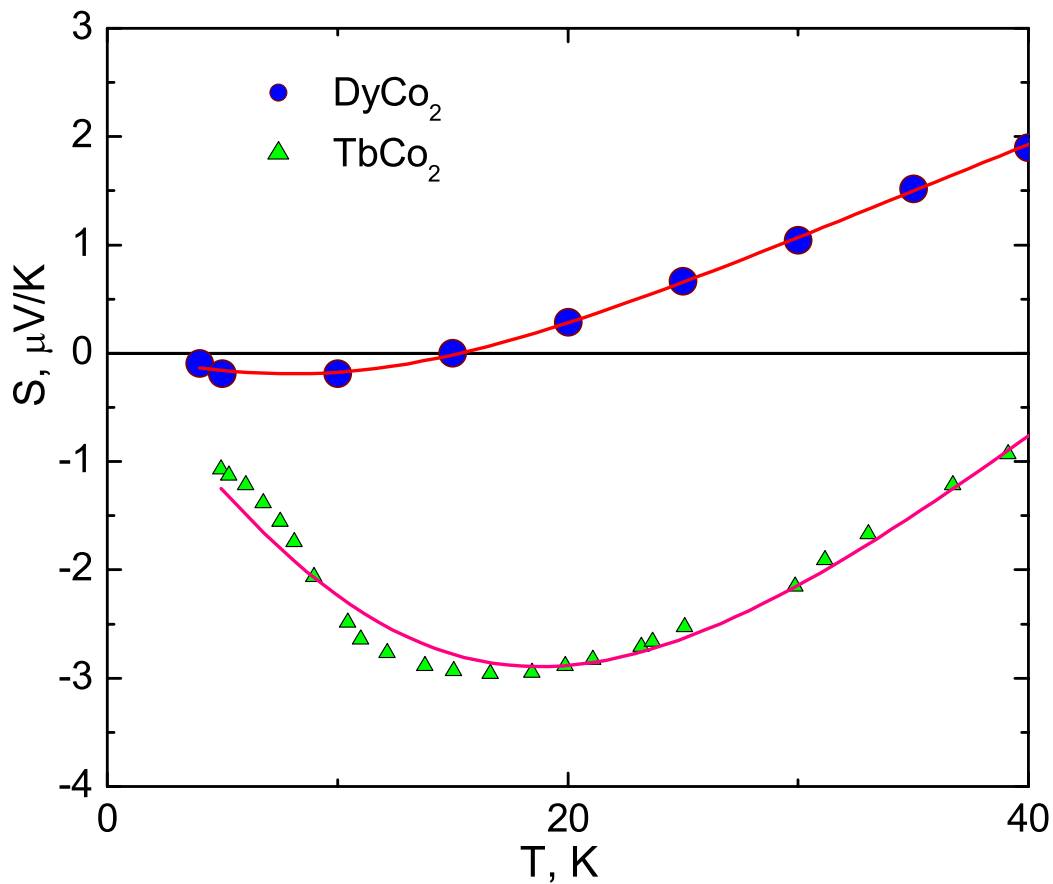


Рис. 4.29: Термоэдс соединений DyCo₂ и TbCo₂. Линия - функция (4.8) с параметрами, указанными в таблице 4.2.

Таблица 4.2: Параметры подгоночной функции.

	T ₂ эксп.	T ₂ fit	b ₀	b ₁
DyCo ₂	38	21	-0.04	0.07
TbCo ₂	54	29	-0.26	0.1

4.3 Гальвано – и термомагнитные свойства TmCo₂.

Как уже отмечалось выше, TmCo₂ занимает несколько особое место в ряду RCo₂ соединений. Причиной этого является то, что амплитуда обменного поля 4f моментов в этом соединении близка к критическому полю метамагнитного перехода 3d – системы кобальта [2, 49, 76, 89–91, 126, 142]. Поэтому свойства TmCo₂ особенно чувствительны к внешним воздей-

ствиям. В частности, это приводит к тому, что тип основного состояния соединения зависит от степени совершенства образца. Уже относительно небольшое содержание примесей приводит к исчезновению или размытию одного из фазовых переходов, наблюдаемых в чистом соединении.

4.3.1 Природа основного состояния $TmCo_2$

В отличие от других магнитных соединений, в $TmCo_2$ не происходит одновременного упорядочения 4f и 3d магнитных подсистем. При температуре $T_c=3.7$ К упорядочивается только 4f магнитная система, в этой точке, в отличие от соединений $ErCo_2$ и $HoCo_2$ происходит переход второго рода. При понижении температуры до $T_m=3.2$ К обменное поле $B_{\text{eff}} = n_{fd}M_f$ возрастает и достигает критического поля метамагнитного перехода 3d магнитной подсистемы. В результате при $T = T_m$ происходит переход первого рода в состояние с высоким 3d моментом. Оба перехода и наличие температурного гистерезиса, являющегося индикатором перехода первого рода, при T_m хорошо разрешаются на температурных зависимостях сопротивления, Рис. 4.23 и термоэдс, Рис. 4.28.

Природа этих переходов была предметом длительных дебатов и исследований (см. [2, 68, 89]), и вопрос нельзя считать окончательно решенным вплоть до настоящего времени. Проблема связана с чрезвычайно высокой чувствительностью магнитной структуры соединения к стехиометрии образца. Как было показано в [68], даже образцы приготовленные из одинаковых исходных материалов и по единой технологии могут иметь различные магнитные структуры при низких температурах. Согласно результатам детального изучения магнитной структуры $TmCo_2$ с помощью дифракции нейтронов [68], магнитные моменты Tm в интервале температур $T_m - T_c$ упорядочены в несоразмерную геликоидальную структуру. Ниже T_m 4f моменты упорядочены в коллинеарную ферромагнитную структуру. Это упорядочение сопровождается значительным ромбоэдри-

ческим искажением решетки, связанным с упорядочением 4f моментов вдоль [111]. Согласно результатам этой работы 3d система кобальта не упорядочена (т.е. находится в состоянии с низкой намагниченностью) во всем изученном интервале температур - вплоть до 1.5 К.

Тем не менее вопрос о типе магнитного упорядочения ниже T_m нельзя считать закрытым. Во-первых, согласно результатам [68] температура магнитного упорядочения $TmCo_2$ (T_c) увеличивается в условиях гидростатического давления и достигает 10 К при давлении около 20 kBar. Однако, согласно другим данным [89], температуры магнитного упорядочения *всех* магнитных соединений RCo_2 - включая $TmCo_2$, уменьшаются под давлением. Этот последний результат представляется более надежным, поскольку, во-первых, получен на большом количестве материалов и образцов, и во-вторых, он согласуется с теоретическим ожиданием для этих соединений. Давление приводит к увеличению перекрытия 3d-орбиталей кобальта, что соответствует увеличению ширины 3d зоны и уменьшению плотности состояний на уровне Ферми. Это, в свою очередь, стабилизирует парамагнитное состояние 3d системы. Это противоречие в поведении под давлением вызывает некоторое сомнение в правильности выводов [68].

Во-вторых, согласно нашим результатам, термоэдс магнитных тяжелых RCo_2 соединений в низкотемпературной фазе, когда упорядочены обе магнитные системы, имеет совершенно характерные температурные зависимости и положительный знак. Об этом мы уже упоминали выше. Зависимости термоэдс магнитных RCo_2 соединений от приведенной температуры $\frac{T}{T_c}$ в магнитоупорядоченной фазе качественно одинаковы, Рис. 4.30. Это является указанием на то, что 3d электроны кобальта в $TmCo_2$ находятся, также как и в остальных тяжелых магнитных RCo_2 соединениях, в состоянии с высокой намагниченностью. То, что оба перехода, при T_c и при T_m имеют магнитную природу, показывают, в част-

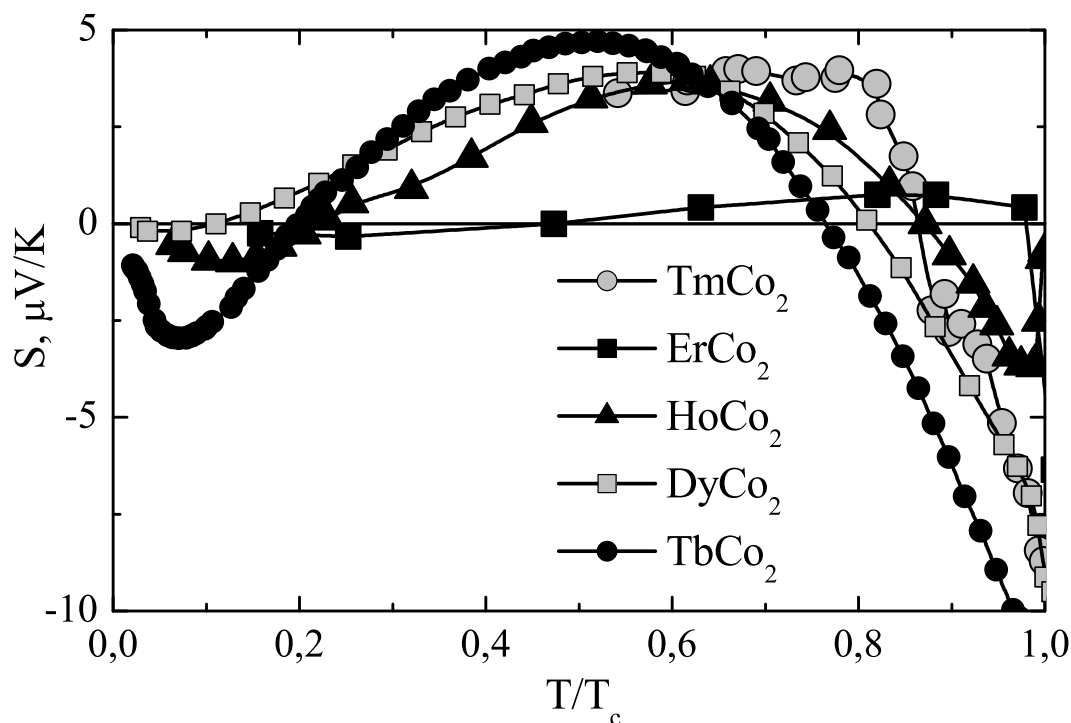


Рис. 4.30: Термоэдс соединений TmCo_2 , ErCo_2 , HoCo_2 , DyCo_2 и TbCo_2 в зависимости от приведенной температуры $\frac{T}{T_c}$.

ности, зависимости термоэдс от магнитного поля, Рис. 4.31. Полевые зависимости термоэдс измерены при температурах выше T_c , т.е. в области парамагнитной фазы в нулевом поле. Поведение термоэдс в зависимости от поля соответствует поведению при метамагнитном переходе из высокотемпературной парамагнитной фазы в низкотемпературную магнитоупорядоченную фазу. Конечное значение термоэдс в поле совпадает со значением термоэдс в низкотемпературной магнитоупорядоченной фазе. Конечно, сами по себе эти результаты не являются доказательством того, что 3d система в чистом TmCo_2 при низких температурах находится в состоянии с высокой намагниченностью, однако они показывают, что имеются основания сомневаться в выводах некоторых предыдущих работ [68], о том, что в этом соединении перехода в эту фазу не происходит.

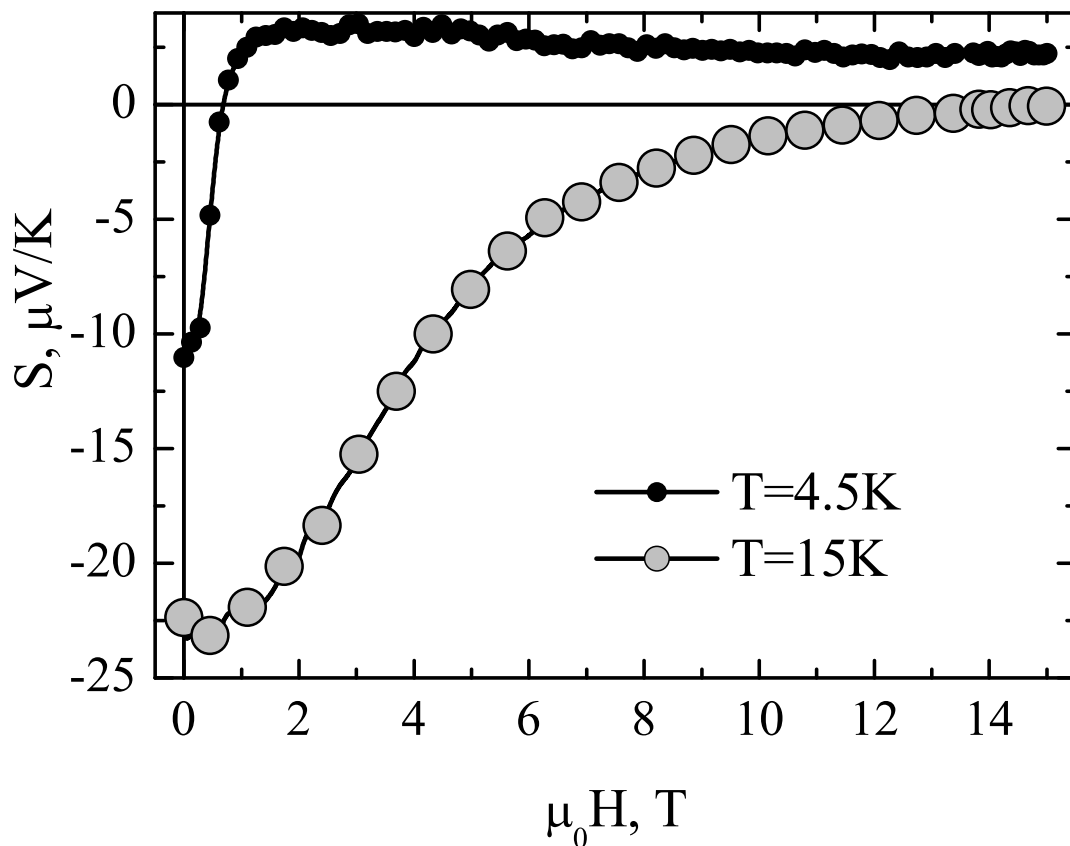


Рис. 4.31: Термоэдс соединения TmCo_2 в зависимости от магнитного поля при $T=4.5\text{ K}$ и $T=15\text{ K}$.

4.3.2 Гальваномагнитные свойства TmCo_2

Из-за низкой температуры магнитного упорядочения основной вклад в электронный транспорт в TmCo_2 при температурах порядка температуры Кюри и ниже связан только с магнитным и примесным рассеянием. Поэтому это соединение является наиболее подходящим объектом для изучения гальваномагнитных свойств в окрестности температуры Кюри. Две проблемы представляют здесь особый интерес:

1. Относительная роль обменного ($n_{\text{fd}}M_{\text{f}}$) и реального (B) магнитного поля в магнитосопротивлении. Амплитуды этих полей сильно различаются. Максимальное значение B в наших экспериментах составляет около 16 Т,

а обменное поле в TmCo_2 достигает почти 80 Т ($n_{\text{fd}} \approx 13 \text{ Tf.u.}/\mu_{\text{B}}$ [18], $M_{\text{f}} = 6 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$).

2. Взаимное влияние флуктуаций в 4f и 3d магнитных системах вблизи температуры Кюри.

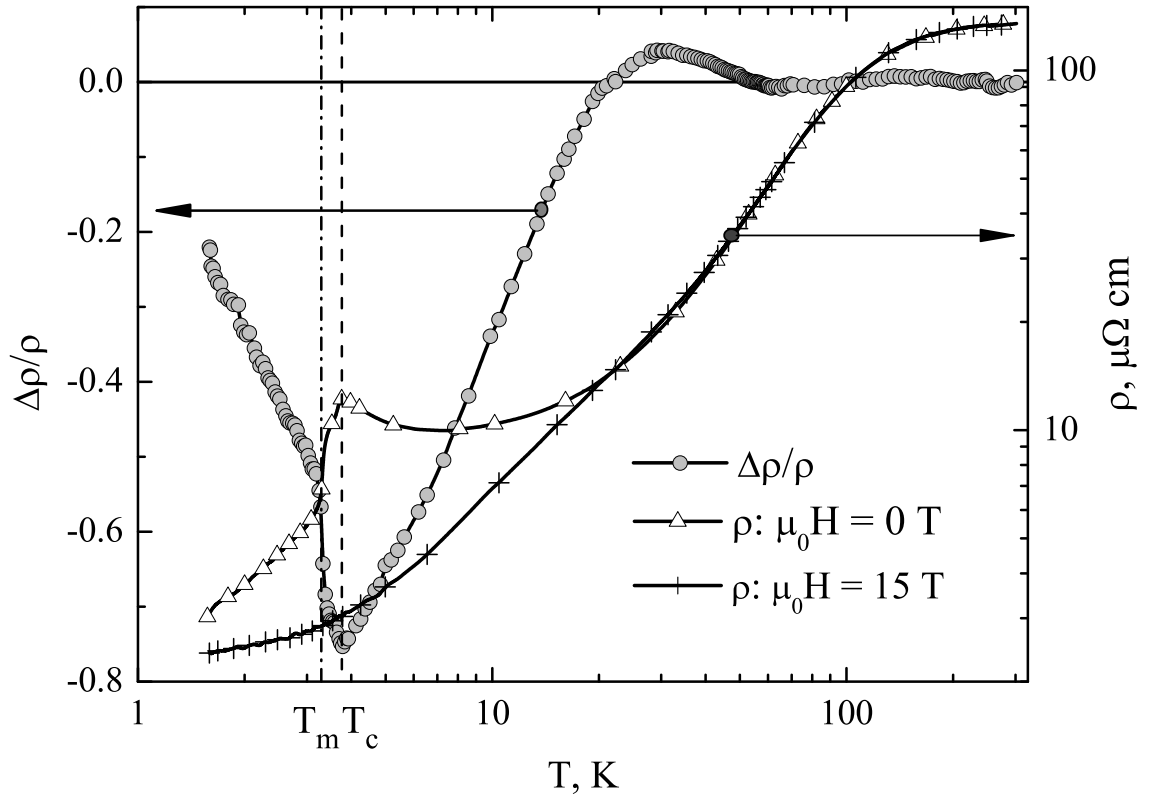


Рис. 4.32: Температурные зависимости сопротивления TmCo_2 : Δ – без поля; $+$ – в поле 15 Т. \bullet –магнитосопротивление, $\frac{\rho(T,H)-\rho(T,0)}{\rho(T,0)}$. Вертикальные линии указывают температуру Кюри T_c и температуру метамагнитного упорядочения T_m .

Сопротивление и магнитосопротивление (МС) TmCo_2 показаны на Рис. 4.32. Детали поведения сопротивления в нулевом поле в окрестности температуры Кюри были показаны ранее на Рис. 4.23. Напомним, что в чистом TmCo_2 при низких температурах существует два магнитных перехода [76, 126, 142]. Более высокотемпературный, при $T=T_c$, связан с магнитным упорядочением редкоземельной подрешетки. Относительно

природы второго перехода, происходящего при температуре T_m на 0.5 К ниже T_c , вплоть до настоящего времени нет единого мнения. Наши результаты указывают на то, что при $T=T_m$ происходит метамагнитное упорядочение 3d зоны кобальта. Некоторые аргументы в пользу этого были приведены выше. Согласно результатам по сопротивлению, температуры переходов, определенные по максимумам $\frac{d\rho}{dT}$ в нулевом поле, составляют: $T_c = 3.7$ К; $T_m = 3.1$ К при охлаждении и $T_m = 3.3$ К при нагревании образца. В пределах экспериментальной точности определения температуры (лучше чем 0.05 К), температурного гистерезиса при $T = T_c$ не обнаружено. Особенностью сопротивления $TmCo_2$ в нулевом

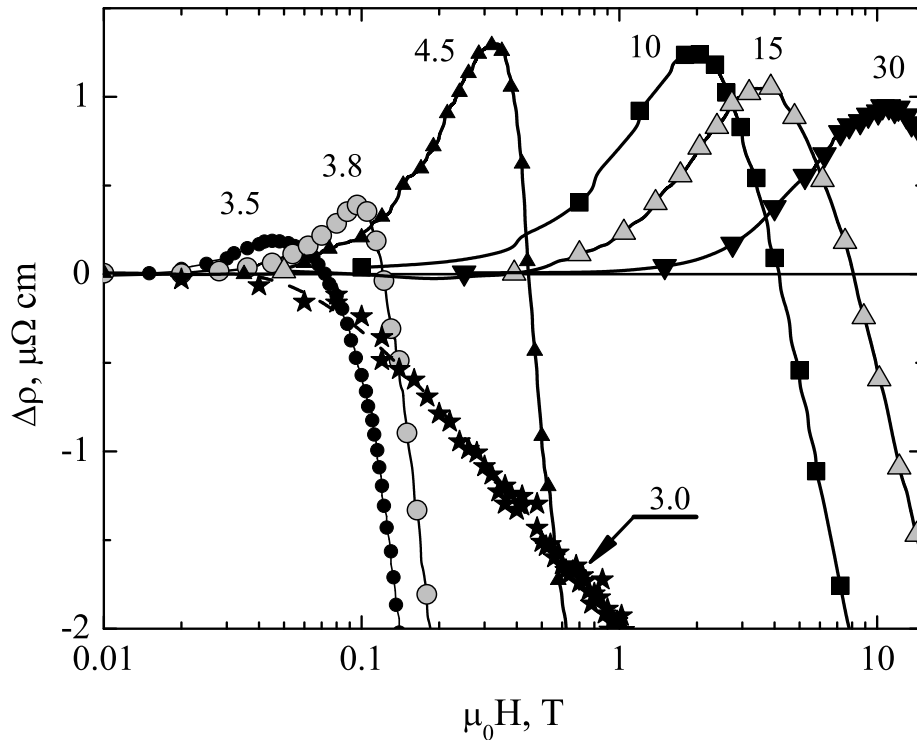


Рис. 4.33: Зависимость магнитосопротивления $TmCo_2$ от магнитного поля. Цифры у кривых показывают температуру.

поле является значительный рост сопротивления при понижении температуры в парамагнитной области от 20 К до температуры Кюри. Эта

особенность присуща и другим RCO_2 соединениям.

Магнитосопротивление отрицательно ниже 20 К и достигает 80 % при температуре Кюри. Необычным является положительное МС, наблюдае-

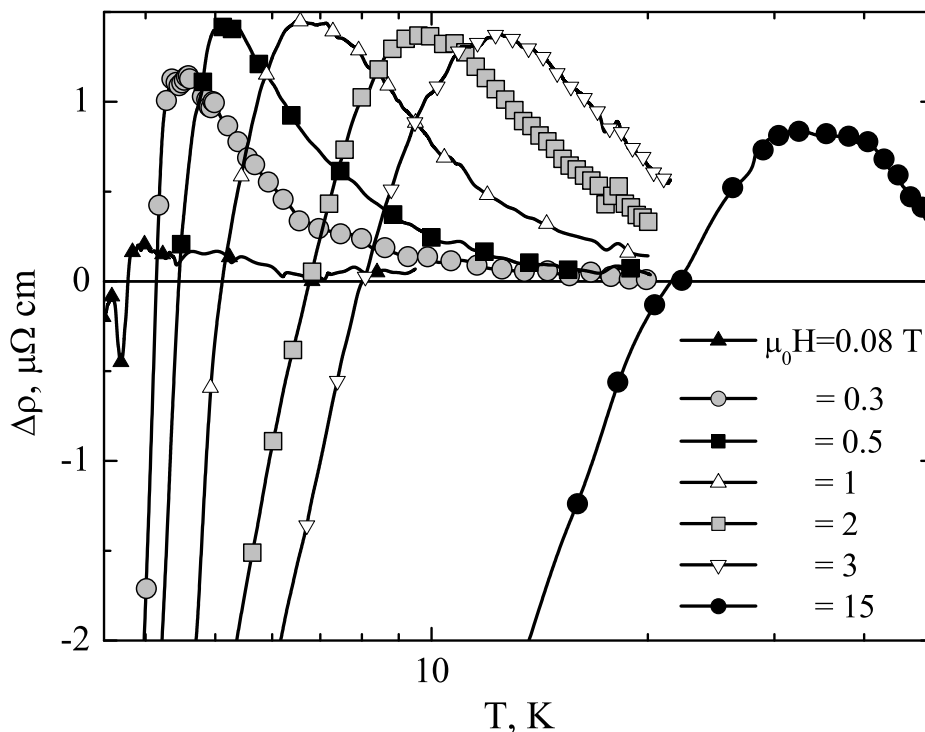


Рис. 4.34: Температурные зависимости магнитосопротивления TmCo_2 в разных внешних магнитных полях.

мое в широком интервале температур заметно выше температуры Кюри, что противоречит теории [185]. Ниже мы покажем, что эти две особенности (рост сопротивления вблизи T_c и положительное МС) связаны с метамагнетизмом соединения и с взаимодействием $4f$ и $3d$ магнитных подсистем. Рис. 4.33 и Рис. 4.34 представляют детальные данные о полевых и температурных зависимостях МС. МС при фиксированной температуре T^* положительно в некотором интервале магнитных полей, зависящем от T^* , и достигает максимума при поле H_{max} , которое растет с T^* как $H_{\text{max}} = K_h T^{*1.5}$. Положительное МС не наблюдается при температурах

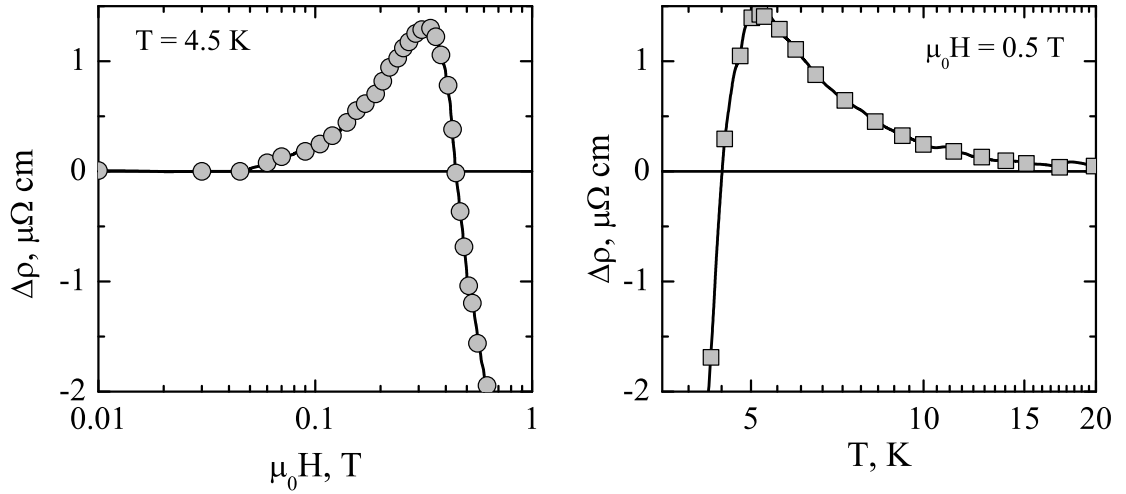


Рис. 4.35: Рисунок демонстрирует зеркальную симметрию полевых (слева) и температурных (справа) зависимостей магнитосопротивления $TmCo_2$.

ниже T_m . Поскольку положительное МС связано с метамагнитным поведением 3d системы кобальта, отсутствие положительного МС ниже T_m является еще одним аргументом в пользу того, что при T_m происходит метамагнитное упорядочение 3d зоны.

Положительное МС с максимумом наблюдается также в температурных зависимостях МС, измеренных при фиксированном внешнем магнитном поле H^* , Рис. 4.34. Имеется по крайней мере две возможных причины этой сильной зависимости МС от температуры. Во-первых, это изменение эффективного магнитного поля $B_{\text{eff}} = n_{\text{fd}}M_f - B$, при этом изменяются как обменное поле $B_{\text{ex}} = n_{\text{fd}}M_f$ - из-за изменения намагниченности 4f подрешетки, так и внутреннее поле $B = \mu_0H + M$, где M - полная однородная намагниченность. Во-вторых, МС может иметь и собственную зависимость от температуры. Наблюдаемое поведение является результатом комбинации этих эффектов. Температура T_{max} , при которой МС достигает максимума зависит от H^* как $K_t T_{\text{max}}^{1.5} = H^*$. Зеркальная сим-

метрия полевых и температурных зависимостей (см. Рис. 4.35) указывает на то, что причиной положительного МС и его сильной зависимости от температуры является изменение величины эффективного поля $B_{\text{eff}} = n_{\text{fd}}M_{\text{f}} - B$, связанное с зависимостью намагниченности редкоземельной подрешетки от температуры или внешнего магнитного поля.

Полное сопротивление TmCo_2 включает в себя несколько вкладов, связанных с соответствующими механизмами рассеяния:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{ph}} + \rho_{\text{sf}} + \rho_{\text{spd}}, \quad (4.9)$$

где ρ_0 - примесное сопротивление, ρ_{ph} - фононное сопротивление, ρ_{sf} - вклад, связанный с рассеянием на флуктуациях намагниченности 3d зоны, и ρ_{spd} возникает из-за рассеяния на 4f моментах Tm. Для дальнейшего анализа полезно иметь оценку величины этих вкладов. Для этого можно использовать специфический для каждого из вкладов тип температурной зависимости. Как уже выше было показано, фононный вклад в RCo_2 соединениях значительно меньше, чем магнитные вклады при температурах вплоть до 1000 К. При низких температурах фононное сопротивление зависит от температуры как $\rho_{\text{ph}} \propto T^n$, где n находится в диапазоне от 3 до 6 (в зависимости от геометрии поверхности Ферми). Оба магнитных вклада, ρ_{sf} и ρ_{spd} пропорциональны при низких температурах T^2 , при $T > T_{\text{c}}$, ρ_{spd} не зависит от температуры. При $T > T_{\text{c}}$, вообще говоря, имеется два зависящих от температуры вклада: ρ_{sf} и ρ_{ph} . На Рис. 4.36 **а.** представлена зависимость сопротивления от квадрата температуры. Эта зависимость линейна по крайней мере до $T = 30$ К, т.е. сопротивление в этом диапазоне температур ведет себя как: $\rho = AT^2$, что подтверждает малость фононного вклада. Коэффициент A , определяющий ρ_{sf} , равен $0.011 \mu\Omega \text{ cm K}^{-2}$. Экстраполяция этой линейной зависимости к $T = 0$ дает для суммы $\rho_0 + \rho_{\text{spd}} = 9.2 \mu\Omega\text{cm}$. При температурах ниже T_{c} сопротивление также пропорционально квадрату температуры, Рис. 4.36 **б.**, экстраполяция этой зависимости к нулевой температуре да-

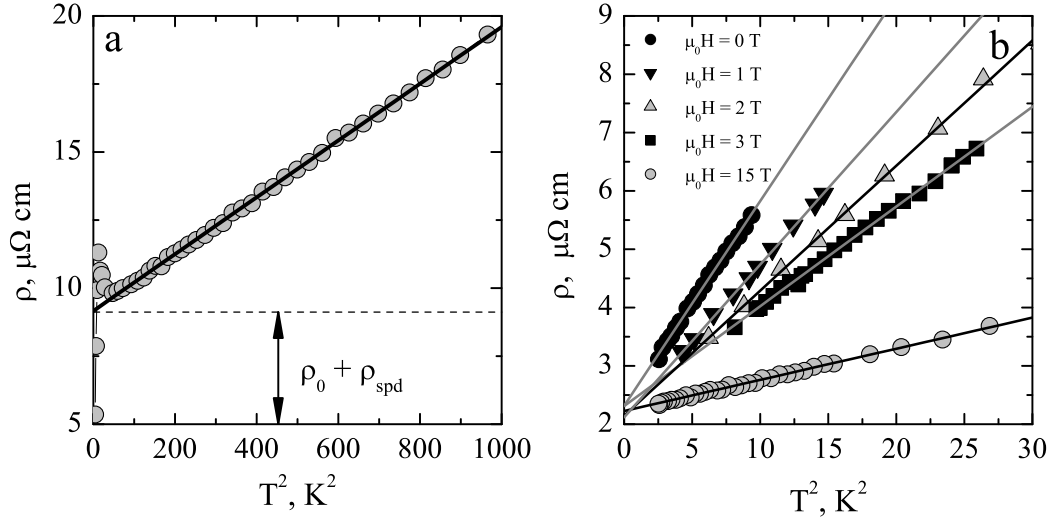


Рис. 4.36: **a.** Сопротивление TmCo_2 в зависимости от квадрата температуры, область температур выше T_c . **b.** То же при температурах ниже T_c и при разном внешнем магнитном поле.

ет остаточное сопротивление $\rho_0 = 2.2 \mu\Omega \text{ cm}$, не зависящее, в пределах экспериментальной точности, от магнитного поля. Таким образом, при $T > T_c$, $\rho_{\text{spd}} = 7 \mu\Omega \text{ cm}$. Вклад ρ_{sf} очень мал при $T = T_c$, однако он быстро растет с температурой. При $T \gtrsim 26 \text{ K}$ он превышает ρ_{spd} . Полное сопротивление в парамагнитной области можно представить в виде: $\rho(T, H) = \rho_0(H) + \rho_{\text{sf}}(T, H) + \rho_{\text{spd}}(H)$.

Наличие максимума в полевых зависимостях МС означает, что имеется по крайней мере два вклада с разным знаком и с разной зависимостью от поля. Известно несколько механизмов влияния внешнего магнитного поля на сопротивление ферромагнетика. Во-первых, внутреннее поле $B = M + \mu_0 H$ действует на электроны проводимости благодаря силе Лоренца, вызывая искривление их траекторий, что приводит к увеличению сопротивления в поле, т.е. к положительному МС ($\Delta\rho_L$). При слабых полях $\Delta\rho_L \sim B^2$, как в продольной, так и в поперечной ориентации

поля относительно тока. В пределе сильных полей зависимость МС от поля определяется геометрией поверхности Ферми [214]. Учитывая относительно большое полное сопротивление образцов, можно утверждать, что предел сильного поля в данной экспериментальной ситуации не достигается.

Во-вторых, внешнее магнитное поле подавляет беспорядок в системе локализованных $4f$ магнитных моментов, приводя к появлению однородной намагниченности M и отрицательному магнитосопротивлению $\Delta\rho_{\text{spd}}$. Для системы локализованных спинов S , ρ_{spd} выражается в виде [47, 102]:

$$\rho_{\text{spd}} = \rho_{\infty} \left(1 - \frac{\langle S \rangle^2}{S(S+1)} \right), \quad (4.10)$$

где ρ_{∞} – константа, пропорциональная $S(S+1)$. Соответствующее магнитосопротивление равно:

$$\Delta\rho_{\text{spd}} = \rho_{\text{spd}}(H) - \rho_{\text{spd}}(0) = -\rho_{\infty} \frac{\langle S \rangle^2}{S(S+1)} = -CM^2, \quad (4.11)$$

где C – не зависящая от температуры константа.

И в-третьих, эффективное молекулярное поле $B_{\text{eff}} = |n_{\text{fd}}M_f - B|$, где $n_{\text{fd}} \gg 1$, вызывает поляризацию $3d$ зоны, в результате чего изменяется (возрастает) полная $3d$ плотность электронных состояний на уровне Ферми $N_d(\varepsilon_F)$, и может измениться амплитуда $3d$ спиновых флуктуаций. Рост $N_d(\varepsilon_F)$ связан с зонным метамагнетизмом $3d$ системы, необходимым условием которого является положительная кривизна зависимости $N_d(\varepsilon)$ в окрестности энергии Ферми [181, 216]. Поскольку при поляризации $3d$ зоны эффективным полем $N_d(\varepsilon_F)$ возрастает, система приближается к магнитной неустойчивости и следует ожидать роста амплитуды $3d$ спиновых флуктуаций. Такой рост согласуется с положительным МС в парамагнитных RCo_2 соединениях [25, 29, 77] и с большим избыточным сопротивлением, наблюдаемым в магнитных RCo_2 в окрестности T_c [78]. Надо однако отметить, что теория [115, 160] и экспериментальные данные

по теплоемкости в магнитном поле [97, 98] указывают на то, что магнитное поле подавляет спиновые флуктуации. В случае TmCo_2 изменение амплитуды SF не играет определяющей роли в электронном транспорте, поскольку их вклад в сопротивление при температурах порядка T_c мал. Основную роль играет рост $N_d(\varepsilon_F)$ и связанное с этим ростом увеличение вероятности s - d рассеяния, которое должно приводить к росту всех вкладов в сопротивление (ρ_{spd} и ρ_0) в магнитном поле, т.е. к положительному МС, $\Delta\rho_{s-d}$. Это МС пропорционально изменению $N_d(\varepsilon_F)$ в магнитном поле и, в первом приближении, пропорционально магнитному полю. Увеличение примесного вклада подтверждается заметно большим положительным МС в образце TmCo_2 с большим остаточным сопротивлением [126].

Таким образом, возможно два положительных вклада в полное МС: $\Delta\rho_L$ и $\Delta\rho_{s-d}$. Между этими вкладами имеется существенная разница, позволяющая оценить их относительную величину. В то время как $\Delta\rho_{s-d}$ является функцией эффективного поля: $\Delta\rho_{s-d} = f(|n_{fd}M_f - B|)$, $\Delta\rho_L$ возникает вследствие орбитального движения носителей тока и является функцией истинного магнитного поля $B = \mu_0 H + M$: $\Delta\rho_L = f(B)$. Оценить относительную величину $\Delta\rho_L$ и $\Delta\rho_{s-d}$ можно сравнивая температурные и полевые зависимости МС. Дело в том, что изменение магнитного поля B при измерении МС в зависимости от внешнего поля при постоянной температуре $T > T_c$ существенно больше, чем при измерении МС в зависимости от температуры при постоянном внешнем поле. В первом случае B изменяется от нуля при $H = 0$, до максимального значения $\mu_0 H_{\max} + M(H_{\max}, T)$. При измерениях же температурных зависимостей МС при фиксированном поле H , B меняется от $B_{\min} \approx \mu_0 H$ (высокотемпературный предел) до $B_{\max} = \mu_0 H + M(H, T_{\min})$, где $M \ll \mu_0 H$ (парамагнитное состояние). Изменение B во втором случае много меньше, чем в первом. В тоже время, диапазон изменения эффективного поля в обоих

экспериментах примерно одинаков. Обращаясь теперь к экспериментальным данным по МС мы видим, что амплитуда МС в обоих экспериментах также одинакова, Рис. 4.33 и Рис. 4.34. Более того, зависимости МС от B_{eff} , Рис. 4.37, построенные по результатам температурных и полевых измерений, практически не отличаются друг от друга. Поскольку основной вклад в B_{eff} связан с обменным полем $n_{\text{fd}}M_{\text{f}}$, которое не дает вклада в $\Delta\rho_{\text{L}}$, эта идентичность является доказательством относительной малости $\Delta\rho_{\text{L}}$. Поэтому полное МС при $T > T_{\text{c}}$ можно представить в виде:

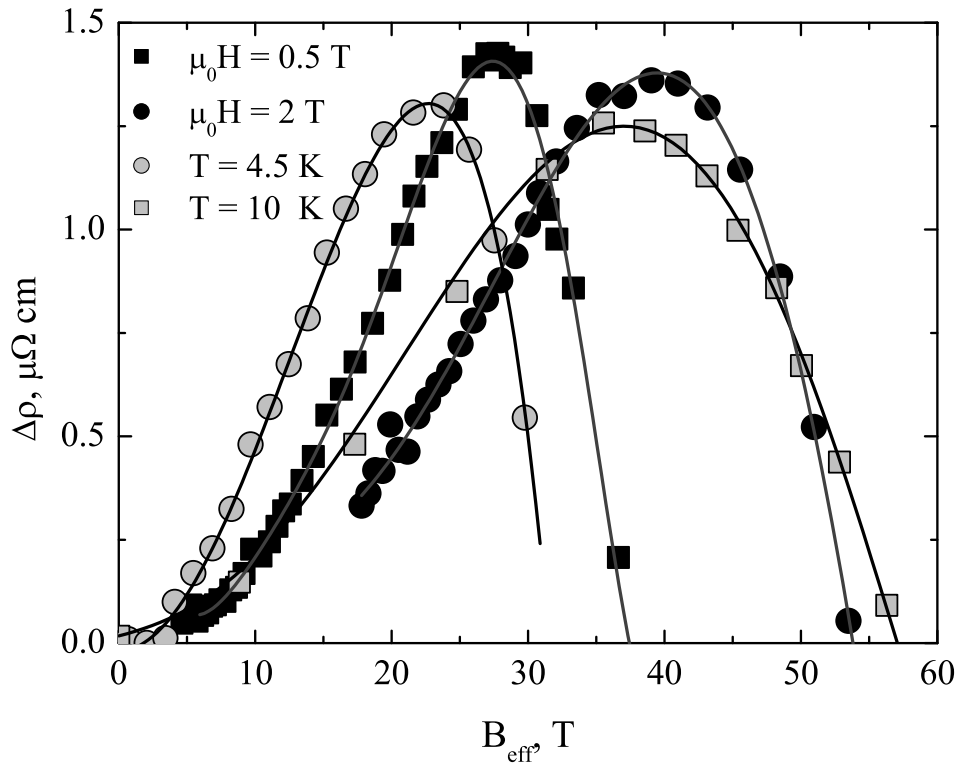


Рис. 4.37: Магнитосопротивление TmCo_2 в зависимости от эффективного поля $B_{\text{eff}} = n_{\text{fd}}M_{\text{f}} - B$. Черные значки – из измерений температурных зависимостей при постоянном внешнем поле. Серые значки – из измерений МС в зависимости от внешнего поля при фиксированной температуре.

$$\begin{aligned} \Delta\rho(T, H) &= \rho(T, H) - \rho(T, 0) = \Delta\rho_{s-d} + \Delta\rho_{spd} \\ &= AB_{\text{eff}}^\alpha - CM^2, \end{aligned} \quad (4.12)$$

где $\alpha < 2$, а A и C – не зависящие от температуры константы. Когда $B \ll n_{\text{fd}}M_f$ и $n_{\text{fd}}\frac{dM}{dH} \gg 1$ можно использовать упрощенное выражение для B_{eff} : $B_{\text{eff}} = n_{\text{fd}}M_f$. Эти условия не выполняются в сильных магнитных полях, когда M близка к намагниченности насыщения M_s , и при высоких температурах. Поскольку в парамагнитной области температур 3d система находится в состоянии с низкой намагниченностью, полная намагниченность близка к намагниченности 4f системы, и далее в этом параграфе мы заменим M_f на M . Зависимость $\Delta\rho(H)$ имеет две особые точки: H_{max} , при которой МС достигает максимального значения $\Delta\rho(H_{\text{max}}) \equiv \Delta\rho_{\text{max}}$; и H_0 , при котором $\Delta\rho$ обращается в ноль, $\Delta\rho(H_0) = 0$. Значение H_{max} можно определить из уравнения:

$$\frac{d\Delta\rho}{dH} = \frac{dM}{dH}(An_{\text{fd}}\alpha M^{\alpha-1} - 2CM) = 0. \quad (4.13)$$

В парамагнитной области, $\frac{dM}{dH} \neq 0$, поэтому из 4.13 следует

$$M_{\text{max}} = \left(\frac{An_{\text{fd}}\alpha}{2C}\right)^{\frac{1}{2-\alpha}}. \quad (4.14)$$

МС обращается в ноль при $H = 0$ и при

$$M_0 = \left(\frac{An_{\text{fd}}}{C}\right)^{\frac{1}{2-\alpha}}. \quad (4.15)$$

Заметим, что M_{max} и M_0 явно не зависят ни от магнитного поля, ни от температуры.

Чтобы определить H_{max} и H_0 необходимо знать зависимость намагниченности от магнитного поля и температуры. В парамагнитной области температур $T \gg T_c$, восприимчивость χ соединений RCo_2 следует в первом приближении закону Кюри–Вейса [15, 40, 115]. Поэтому при $M \ll M_s$, так что $M \propto \chi \cdot H$, $M = \frac{DH}{T-T_c}$. Отсюда

$$H_{\text{max}} = \left(\frac{An_{\text{fd}}\alpha}{2C}\right)^{\frac{1}{2-\alpha}} D^{-1} (T^* - T_c). \quad (4.16)$$

$$H_0 = \left(\frac{An_{\text{fd}}}{C}\right)^{\frac{1}{2-\alpha}} D^{-1} (T^* - T_c), \quad (4.17)$$

где T^* температура измерения полевой зависимости МС. Уравнения (4.16) and (4.17) показывают, что H_{\max} и H_0 линейно возрастают с T^* , однако с разным наклоном. Теоретическое отношение наклонов зависимостей $H_{\max}(T^*)$ and $H_0(T^*)$, $K = \frac{K_0}{K_m}$, равно $K = \left(\frac{2}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2-\alpha}}$. Оно зависит только от α . Экспериментальное значение K равно 2.2. Ближайшее целое решение уравнения $\left(\frac{2}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2-\alpha}} = 2.2$ это $\alpha = 1$ (для $K = 2$ это точное решение). Разница между экспериментальным $K \approx 2.2$ и $K = 2$, соответствующим $\alpha = 1$, связана с тем, что вблизи M_{\max} and M_0 , намагниченность в действительности не является линейной функцией поля [126]. Лучшим феноменологическим приближением для этой области является $M \sim H^i$, где $i < 1$. Для i получаем из соотношения $2^{\frac{1}{i}} = 2.2$, $\frac{1}{i} \approx 1.1$ ($i = 0.9$). Отчасти, это объясняет нелинейность экспериментальных зависимостей $H_{\max}(T^*)$ и $H_0(T^*)$. Другой, и более важный вклад в нелинейность зависимостей $H_{\max}(T^*)$ и $H_0(T^*)$ связан со значительным отклонением температурной зависимости $\chi(T)$ от зависимости Кюри–Вейса, особенно при измерениях в магнитном поле. Более точным теоретическим выражением для $\chi(T)$ ферромагнетика является: $\chi = \frac{D}{T^{\frac{4}{3}} - T_c^{\frac{4}{3}}}$. Выражение $M = \frac{DH^{0.9}}{T^{\frac{4}{3}}}$ с хорошей точностью воспроизводит M_{\max} с единственным значением параметра D , равным $36 \mu_B/f.u.T^{-0.9}K^{\frac{4}{3}}$. Таким образом, более точным эмпирическим выражением для H_{\max} является:

$$H_{\max} = \left[\left(\frac{An_{fd}}{2C} \right) \frac{T^{\frac{4}{3}}}{D} \right]^{1.1}. \quad (4.18)$$

Это выражение хорошо описывает экспериментальные данные, Рис. 4.38. Другим интересным экспериментальным фактом является сильная зависимость от температуры M_{\max} , Рис. 4.39, которое согласно выражению 4.14 не должно зависеть ни от температуры ни от магнитного поля. Объяснение этой сильной зависимости связано с различным временным масштабом и симметрией экспериментов по измерению сопротивления и намагниченности. Электрическое сопротивление – очень быстрый экспе-

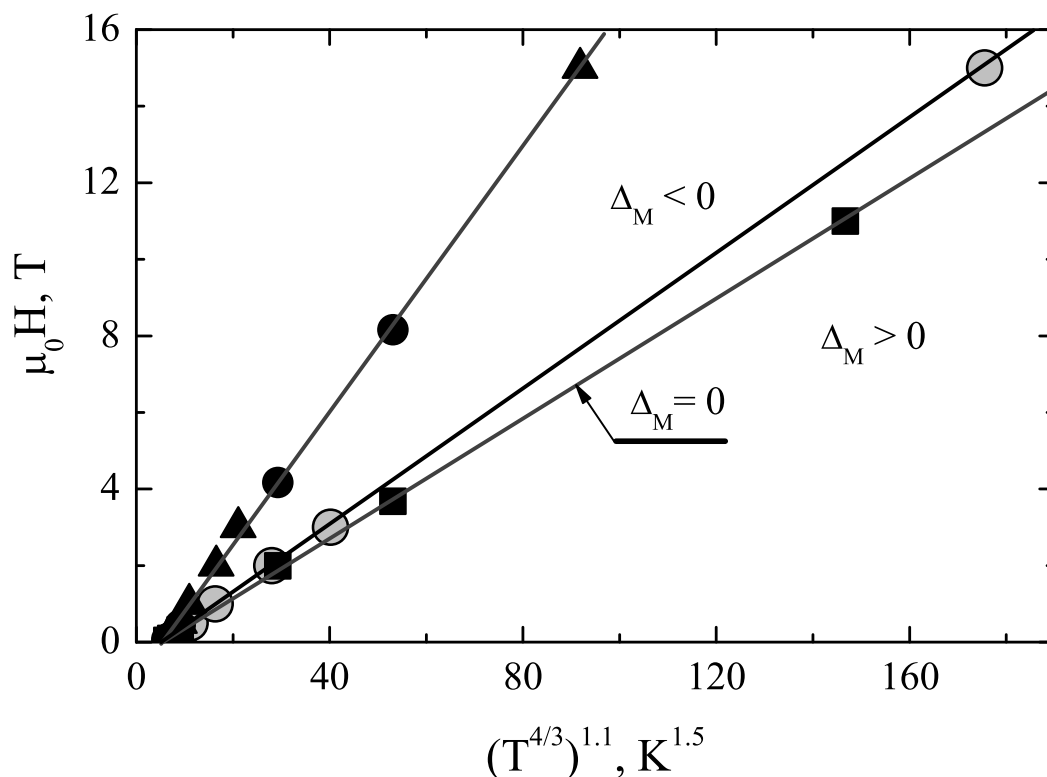


Рис. 4.38: Положение максимумов и нулей магнитосопротивления на плоскости $(\mu_0 H - (T^{4/3})^{1.1})$: \blacksquare – максимумы зависимости $\Delta\rho$ от магнитного поля при фиксированной температуре $H_{\max}(T^*)$; \circ – максимумы зависимости $\Delta\rho$ от температуры при фиксированном поле $T_{\max}(H^*)$; \bullet – нули полевых ($H_0(T^*)$) и, \blacktriangle – температурных ($T_0(H^*)$) зависимостей.

римент с характерным временным масштабом порядка $10^{-10} - 10^{-14}$ сек. Поэтому даже относительно высокочастотные флуктуации намагниченности T_m $4f$ моментов с точки зрения системы электронов проводимости представляют области статической намагниченности. Здесь под флуктуациями намагниченности мы понимаем магнитные корреляции в системе $4f$ моментов T_m с корреляционной длиной, значительно превышающей длину свободного пробега электронов проводимости. С флуктуирующей намагниченностью $4f$ моментов T_m связано флуктуирующее молекулярное поле, действующее на $3d$ электроны кобальта. Далее, магнитосопр-

тивление, в отличие от намагниченности, является четной функцией магнитного поля в том смысле, что знак МС не меняется при изменении направления поля.

С другой стороны, измерение намагниченности – существенно статический эксперимент. Среднее по времени и по объему от флуктуирующей намагниченности обращается в парамагнитной области в ноль и не дает вклада в измеряемую намагниченность. Однако при анализе электрического сопротивления необходимо учитывать полную намагниченность, которая является суммой статической намагниченности M^s и флуктуирующей намагниченности M^f : $M = M^s + M^f$. Амплитуда флуктуирующей части возрастает при приближении к температуре Кюри. В выражении 4.14 под M_{\max} нужно понимать полную намагниченность $(M^s + M^f)_{\max}$, которая не зависит от температуры. Однако, поскольку M^f растет при приближении к T_c , статическая часть, M_{\max}^s (которая и измеряется экспериментально), должна при этом уменьшаться. Флуктуирующая намагниченность присутствует и в отсутствие внешнего магнитного поля. Мы полагаем, что рост сопротивления TmCo_2 при приближении к температуре Кюри в нулевом поле связан с усилением s–d рассеяния во флуктуирующем обменном поле благодаря метамагнетизму 3d электронов, см. Рис. 4.39. Этот механизм является общим для всех магнитных RCO_2 соединений.

Магнитосопротивление $\Delta\rho_T$, измеренное в фиксированном магнитном поле H^* , зависит от температуры также не монотонно. Эта зависимость определяется по-существу тем же механизмом, что и полевые зависимости МС, $\Delta\rho_H$, при фиксированной температуре. МС определяется следующим образом:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{spd}}(M(H, T)) - \rho_{\text{spd}}(0) + \rho_{\text{s-d}}(M(H, T), T) - \rho_{\text{s-d}}(0, T) \quad (4.19)$$

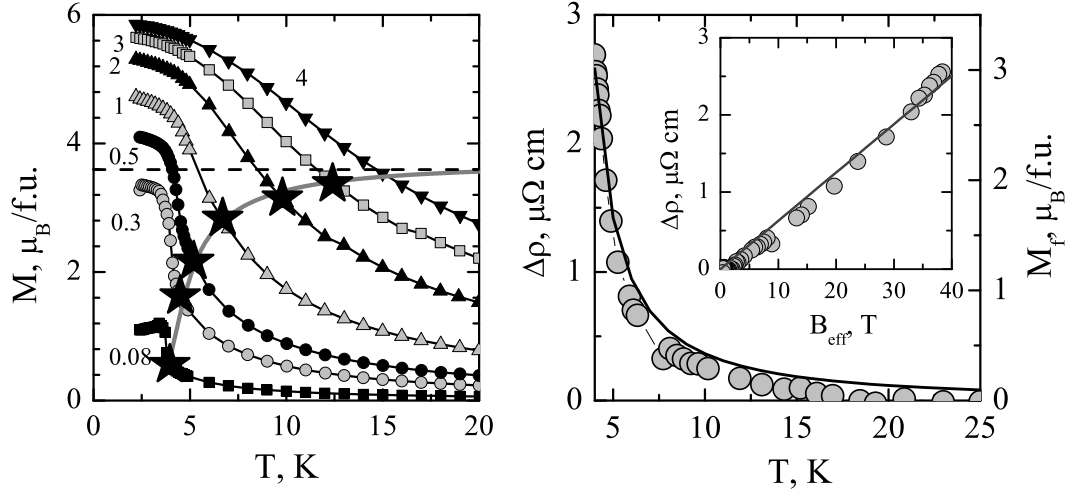


Рис. 4.39: Слева: Зависимость намагниченности TmCo_2 от температуры при разных магнитных полях, цифры у кривых указывают величину поля. \star – M_{max} . Справа: Зависимость флуктуирующей части намагниченности (линия) и флуктуационного магнитосопротивления $\Delta\rho_0$ (точки) от температуры. На вставке $\Delta\rho_0$ показано в зависимости от эффективного поля.

Условие максимума в полевой зависимости МС имеет вид:

$$\frac{d\Delta\rho_{\text{H}}}{dH} = \frac{dM}{dH} \Delta_{\text{M}} = 0, \quad (4.20)$$

где

$$\Delta_{\text{M}} \equiv \frac{\partial \rho_{\text{spd}}(M(H, T^*))}{\partial M} + \frac{\partial \rho_{\text{s-d}}(M(H, T^*), T^*)}{\partial M}.$$

Для температурной зависимости МС это условие приобретает вид:

$$\frac{d\Delta\rho_{\text{T}}}{dT} = \frac{dM}{dT} \Delta_{\text{M}} + \Delta_{\text{T}} = 0, \quad (4.21)$$

где

$$\Delta_{\text{T}} \equiv \frac{\partial \rho_{\text{s-d}}(M(H^*, T), T)}{\partial T} - \frac{\partial \rho_{\text{s-d}}(0, T)}{\partial T} = \frac{\partial \Delta\rho_{\text{s-d}}}{\partial T}.$$

Из 4.20 и 4.21 ясно что, при $\Delta_{\text{T}} \neq 0$, максимум (H_{max}, T^*) на зависимости $\Delta\rho_{\text{H}}(H)$ не совпадает с максимумом (H^*, T_{max}) зависимости $\Delta\rho_{\text{T}}(T)$. Из экспериментальных данных следует, что имеется небольшая, но систематическая разница между линией (H^*, T_{max}) и линией (H_{max}, T^*) . Точки

(H^*, T_{\max}) располагаются в области, где $\Delta_M < 0$. Поскольку $\frac{dM}{dT} < 0$, $\Delta_T < 0$ в окрестности линии максимумов МС на плоскости $H - T$, Рис. 4.38. Другими словами, положительное МС $\Delta\rho_{s-d}$ уменьшается с ростом температуры. Величину Δ_T можно оценить из $\Delta\rho_T$. Такая оценка дает: $\Delta_T \approx -0.01 \mu\Omega \text{ cm } K^{-1}$ при $T=34$ К; и $\Delta_T \approx -0.02 \mu\Omega \text{ cm } K^{-1}$ - при $T=10$ К. Общее уменьшение $\Delta\rho_{s-d}(B_{\text{eff}} = \text{const})$ в интервале температур от 5 К до 30 К не превышает $0.4 \mu\Omega \text{ cm}$, это составляет около 30% от $\Delta\rho_{\max}$. Поэтому A в уравнении 4.12 в действительности зависит от температуры, но из-за относительной малости Δ_T , экспериментальную зависимость $\Delta\rho(H^*, T)$ нельзя объяснить изменением A с температурой. Зависимость $\Delta\rho(H^*, T)$ определяется главным образом температурной зависимостью M тулия и эффективного поля $B_{\text{eff}} = |nM - B|$.

Отрицательное значение Δ_T дает некоторый вклад в изменение $\Delta\rho_{\max}$ с температурой или с магнитным полем (см. Рис 4.33 и Рис. 4.34). Но это не единственный механизм, который обуславливает уменьшение $\Delta\rho_{\max}$ при высоких температурах, и он не может объяснить быстрое уменьшение $\Delta\rho_{\max}$ при низких температурах. При низких температурах необходимо учитывать флуктуирующую часть намагниченности, как мы уже обсуждали выше. Полное МС, $\Delta\rho$, включает два вклада: во-первых, "МС нулевого поля" $\Delta\rho^0$, связанное с флуктуациями намагниченности в отсутствие внешнего магнитного поля; и, во-вторых, статическое МС, $\Delta\rho^m$, которое связано со статической намагниченностью, вызываемую внешним магнитным полем. Экспериментально определяется $\Delta\rho^m$. Согласно этой модели $\Delta\rho = An(M^s + M^f) - C(M^s + M^f)^2$. Измеряемое $\Delta\rho^m$ равно:

$$\Delta\rho^m = \Delta\rho - \Delta\rho^0 = M^s(An - CM^s - 2CM^f), \quad (4.22)$$

где $\Delta\rho^0 = AnM^f - C(M^f)^2$. Из 4.22 следует, что $\Delta\rho^m(H)$ достигает максимального значения при $M^s + M^f = \frac{An}{2C}$. В максимуме $\Delta\rho^m$ равно:

$$\Delta\rho_{\max}^m = \frac{A^2n^2}{4C} \left(1 - M_{\max}^f \frac{2C}{An}\right)^2. \quad (4.23)$$

Мы полагаем здесь, что M^f в первом приближении зависит только от температуры, но не от магнитного поля. Зависимость M_{\max}^f от температуры можно определить из температурной зависимости M_{\max}^s , Рис. 4.39. Статическая намагниченность M_{\max}^s быстро уменьшается при приближении к температуре Кюри, и стремится к постоянному значению $\frac{An}{2C}$ в пределе высоких температур, когда M^f стремится к нулю. Флуктуирующую часть намагниченности можно выразить в виде: $M_{\max}^f = \frac{An}{2C} - M_{\max}^s$. Результат изображен на Рис. 4.39 сплошной линией. На этом же рисунке показано "МС нулевого поля" $\Delta\rho_0$. Оно определено следующим образом:

1. Экспериментальное сопротивление $TmCo_2$ в нулевом поле в диапазоне температур от 15 К до 40 К аппроксимировано функцией RT^2 , которая экстраполирована в область низких температур, Рис. 4.36.
2. Эта зависимость вычтена из экспериментального сопротивления в нулевом поле.

Результат, $\Delta\rho_0$, показан на Рис. 4.39 в зависимости от эффективного поля $B_{eff} = nM^f$. $\Delta\rho_0$ почти линейно возрастает с полем, с наклоном $0.07 \mu\Omega cm/T$ – значение близкое к наклону зависимости сопротивления от внешнего магнитного поля в парамагнитном YCo_2 [28] ($0.09 \mu\Omega cm/T$). Это указывает на то, что избыточное сопротивление в $TmCo_2$ вблизи температуры Кюри по существу является положительным магнитосопротивлением, которое связано с поляризацией 3d-зоны во флуктуирующем молекулярном поле. Такое же поведение сопротивления наблюдается и в других магнитных RCo_2 соединениях [78].

При высоких температурах, или в сильных магнитных полях условие $Mn_{fd} \gg H$ не выполняется, поэтому для эффективного поля, действующего на Со 3d подсистему следует, вместо $n_{fd}M$, использовать выражение $|n_{fd}M - B|$. При высоких температурах можно не учитывать M^f , поскольку она быстро уменьшается с ростом температуры. Тогда $\Delta\rho^m = A(n_{fd}M^s - B) - C(M^s)^2$. Используя для намагниченности:

$M^s = \frac{DH^{0.9}}{T^{\frac{4}{3}}}$ получаем

$$\Delta\rho_{\max}^m \approx \frac{A^2 n_{\text{fd}}^2}{4C} \left(1 - \frac{T_{\max}^{\frac{4}{3}}}{Dn_{\text{fd}}}\right)^2 \quad (4.24)$$

Из (4.23) и (4.24), для температурной зависимости $\Delta\rho_{\max}^m$ получаем

$$\Delta\rho_{\max}^m(T) \approx \frac{A^2 n_{\text{fd}}^2}{4C} \left(1 - M_{\max}^f \frac{2C}{An_{\text{fd}}}\right)^2 \left(1 - \frac{T_{\max}^{\frac{4}{3}}}{Dn_{\text{fd}}}\right)^2 \quad (4.25)$$

Поскольку $\frac{An_{\text{fd}}}{2C} = M_{\max}$, где M_{\max} приблизительно равно $3.7 \mu_B/f.u.$ (Рис. 4.39), комбинацию коэффициентов в первом множителе выражения 4.25 можно представить в виде: $\frac{A^2 n_{\text{fd}}^2}{4C} = C \left(\frac{An_{\text{fd}}}{2C}\right)^2 = C3.7^2$. Далее, для M_{\max}^f мы используем эмпирическое аналитическое выражение: $M_{\max}^f = \frac{An_{\text{fd}}}{2C} \left(1 - \frac{T-T_c}{m_0+T-T_c}\right)$, которое хорошо описывает экспериментальную зависимость. В результате в функции (4.25) остается 3 неизвестных параметра: C , m_0 , и Dn_{fd} . Экспериментальные данные для $\Delta\rho_{\max}^m$, и функция (4.25), подогнанная к этим данным, показаны на Рис. 4.40. В результате подгонки получены следующие значения параметров: $m_0 = 0.2 \text{ K}$, $C = 0.12 \pm 0.01 \mu\Omega\text{cm} (f.u./\mu_B)^2$, $Dn_{\text{fd}} = 700 \pm 380 \text{ K}^{\frac{4}{3}}$. Фактически, из этих трех параметров по настоящему неизвестным является только m_0 , два других можно определить из независимых экспериментов. Коэффициент обменной связи n_{fd} равен $\approx 13 \text{ T } f.u./\mu_B$ [18], а коэффициент D можно оценить из наклона зависимости $M(T^{-\frac{4}{3}})$: $D \approx 36 \mu_B/f.u. \text{ K}^{\frac{4}{3}}/T$. Это дает $Dn_{\text{fd}} \approx 470 \text{ K}^{\frac{4}{3}}$ в хорошем соответствии с результатами подгонки функции (4.25). Коэффициент C можно определить из соотношения $\frac{An_{\text{fd}}}{2C} = 3.7 \mu_B/f.u.$, а A можно оценить из полевой зависимости МС соединения YCo_2 (оценка дает $0.09 \mu\Omega\text{cm}/T$), или "из МС в нулевом поле" $\Delta\rho_0 \text{ TmCo}_2$ (Рис. 4.39) ($0.07 \mu\Omega\text{cm}/T$). В результате для C получается $0.16 \mu\Omega\text{cm} (f.u./\mu_B)^2$; или $0.13 \mu\Omega\text{cm} (f.u./\mu_B)^2$, соответственно. Это очень близко к $0.12 \mu\Omega\text{cm} (f.u./\mu_B)^2$, полученному в результате подгонки.

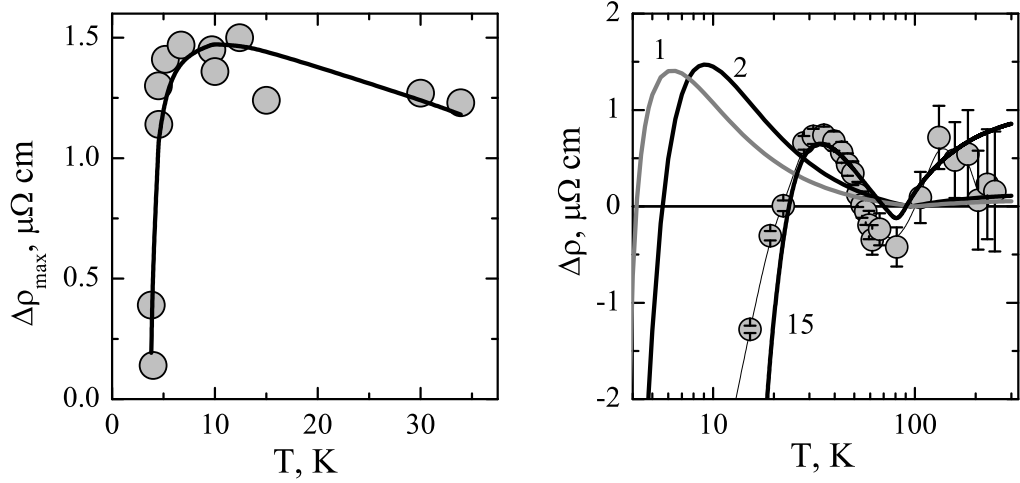


Рис. 4.40: Слева: Максимальные величины МС. Справа: Температурные зависимости МС в магнитном поле 1 Т, 2 Т и 15 Т. Сплошные линии – МС, вычисленное по формуле 4.26, точки – экспериментальные данные для $\mu_0 H = 15$ Т.

При дополнительном предположении, что $M^s(T, H)$ и $M^f(T)$ могут быть описаны выражениями, подобными выражениям для M_{\max}^s и M_{\max}^f , температурную и полевою зависимость МС можно записать в виде одного выражения:

$$\Delta\rho^m = A |n_{\text{fd}} M^s - B| - (CM^s + 2CM^f) M^s.$$

Или

$$\Delta\rho^m = A \left| n_{\text{fd}} \frac{DH^{0.9}}{T^{\frac{4}{3}}} - B \right| - \left(C \frac{DH^{0.9}}{T^{\frac{4}{3}}} + 2CM^f \right) \frac{DH^{0.9}}{T^{\frac{4}{3}}} \quad (4.26)$$

Рис. 4.40 представляет МС, вычисленное по формуле 4.26 с параметрами, определенными выше. Теоретическое $\Delta\rho^m(T, H)$ и экспериментальные данные хорошо согласуются друг с другом. На теоретической зависимости имеется интересная особенность: минимум при температуре около 100 К. Этот минимум появляется при температуре T_{com} , при которой магнитное поле B компенсирует обменное поле $n_{\text{fd}}M$: $n_{\text{fd}}M - B = 0$. Наличие этой особенности открывает новый способ определения коэффици-

ента обменной связи n_{fd} (для систем с антиферромагнитной связью между подрешетками) из измерений магнитосопротивления и намагниченности: по положению минимума МС (T_{com}, H^*) коэффициент обменной связи определяется как $n_{fd} = \frac{B}{M(T_{com}, H^*)}$. Экспериментальное МС $\Delta\rho^m$, измеренное в поле 15 Т, подтверждает наличие минимума. К сожалению, разрешение измерений сопротивления при высоких температурах недостаточно высоко для более детального сравнения теоретических и экспериментальных результатов при более слабых полях.

4.4 Сопротивление и магнитосопротивление сплавов $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$.

В сплавах появляется дополнительная степень свободы – состав сплава, позволяющая влиять как на электронную и магнитную структуры материала, так и на механизм проводимости. На основе RCo_2 соединений можно создавать два типа неупорядоченных сплавов: 1. путем замещения одного редкоземельного элемента на другой на узлах R - подрешетки; 2. путем замещения кобальта. В сплавах первого типа можно изменять величину локализованного магнитного момента на узлах R - подрешетки, а также величину и даже знак обменного взаимодействия. При этом заполнение узлов R - подрешетки ионами разных R - элементов случайно, а зонная структура в актуальной для транспорта окрестности энергии Ферми остается в первом приближении неизменной, поскольку основной вклад в плотность электронных состояний на уровне Ферми связан с 3d состояниями кобальта. С другой стороны, при замещении кобальта на другие элементы зонная структура вблизи энергии Ферми меняется существенно, в то время как локализованный магнитный момент на узлах R - подрешетки не меняется. Таким образом, системы сплавов на основе RCo_2 соединений обладают рядом весьма полезных свойств: путем

изменения состава сплавов можно, в первом приближении независимо, изменять свойства системы локализованных магнитных моментов или свойства коллективизированных электронов, а также параметры обменной связи между этими двумя фундаментально разными магнитными системами. Кроме того, как уже отмечалось выше, с точки зрения изучения транспортных свойств важно, что основной вклад в электронный транспорт связан с рассеянием электронов проводимости на магнитных флуктуациях.

При замещении магнитного R - элемента на немагнитный в сплавах типа $(R_{1-x}^1 R_x^2)Co_2$ образуются структурно неупорядоченные сплавы, в которых редкоземельные элементы случайным образом распределены по узлам R - подрешетки. Температура магнитного упорядочения уменьшается с увеличением содержания немагнитного элемента и обращается в ноль при некоторой критической концентрации. Известно, что вблизи этой критической концентрации, соответствующей ферромагнитной квантовой критической точке на фазовой диаграмме, электронная система становится сингулярной Ферми-жидкостью. Мы обнаружили гигантское положительное магнитосопротивление (МС) $\Delta\rho = \rho(T, B) - \rho(T, 0)$ в ферромагнитных структурно неупорядоченных сплавах $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$ при температурах ниже температуры Кюри в области составов, близких к ферромагнитной квантовой критической точке [36, 122]. Этот результат нельзя объяснить в рамках существующей теории магнитотранспорта в ферромагнитных металлах. Известные механизмы возникновения положительного магнитосопротивления в металлах: искривление траектории электронов проводимости во внешнем магнитном поле, или эффекты слабой локализации, приводят к положительному магнитосопротивлению, однако величина этих вкладов на один-два порядка меньше наблюдаемого магнитосопротивления. Обычным для ферромагнитных металлов является отрицательное МС, которое возникает вследствие по-

давления внешним магнитным полем флуктуаций локальной намагниченности, Рис. 4.41.

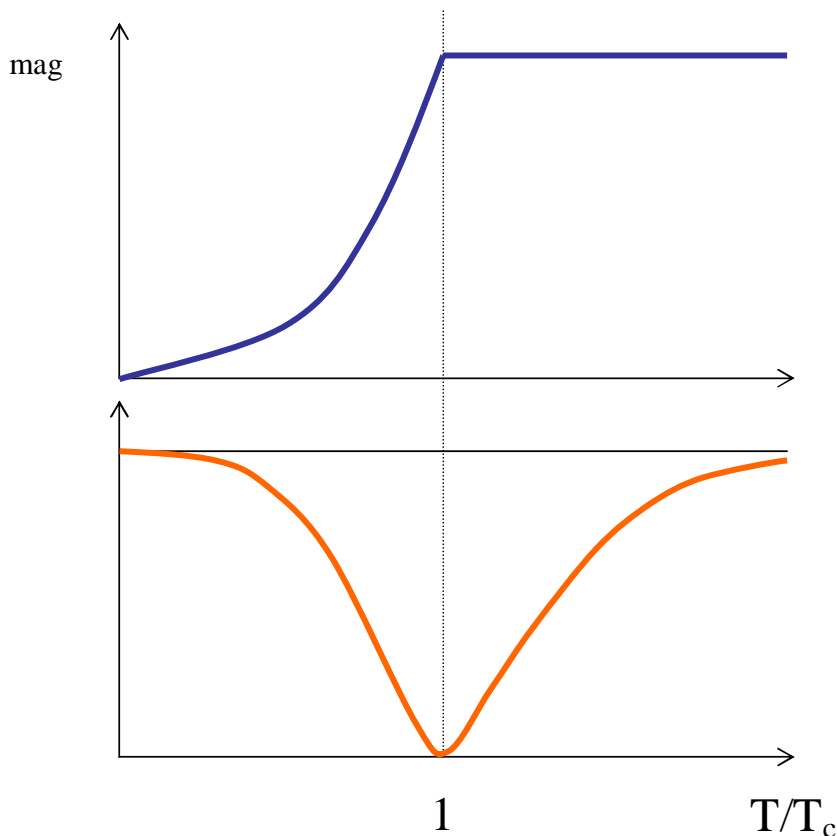


Рис. 4.41: Теоретические зависимости магнитной части сопротивления (ρ_{mag}) и магнитосопротивления ($\Delta\rho$) ферромагнитного металла от температуры (схематически).

Этот механизм возникновения магнитосопротивления в первом приближении не зависит от деталей электронного строения конкретного ферромагнетика, поэтому наблюдение большого положительного МС в ферромагнитных сплавах $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$ весьма необычно. Мы полагаем, что возникновение этого положительного магнитосопротивления связано со структурным беспорядком в системе локализованных магнитных моментов R - подрешетки в сочетании с сильным РККИ антиферромагнитным взаимодействием между локализованными магнитными моментами R - подрешетки и делокализованными, метамагнитными 3d электронами кобальта, и что обнаруженные явления имеют общий характер. Поэтому

понимание механизма электронного транспорта в таких сплавах и построение их теоретической модели является существенным вкладом в решение более общей проблемы электронного транспорта в сильно коррелированных металлах.

4.4.1 Экспериментальные результаты

Магнитная фазовая диаграмма системы сплавов $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$, Рис. 4.42, построена по результатам измерений температурных зависимостей магнитной восприимчивости, Рис. 4.43, сопротивления, Рис. 4.44 и термоэдс, Рис. 4.58.

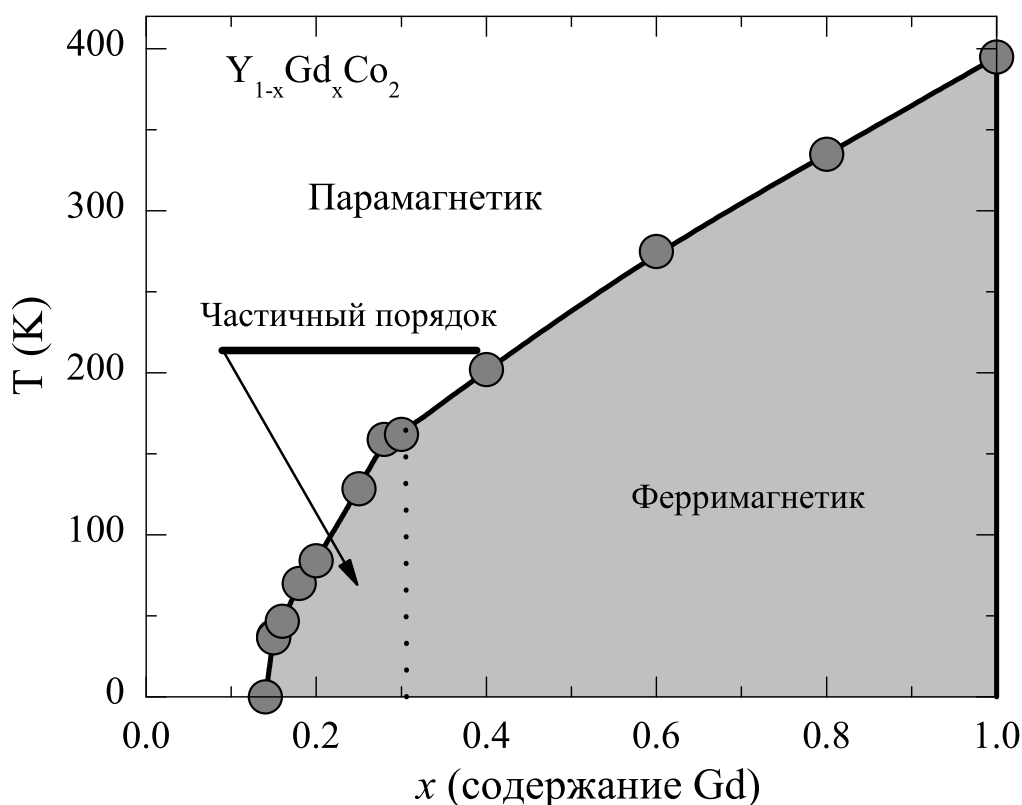


Рис. 4.42: Магнитная фазовая диаграмма системы $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$

Согласно данным о магнитной восприимчивости имеется три области

составов с качественно различным поведением:

1. При $x < 0.14$ восприимчивость сплавов очень похожа на восприимчивость чистого YCo_2 . Несмотря на значительное содержание магнитного гадолиния, на восприимчивости нет никаких признаков его наличия. Это является указанием на практически полное магнитное экранирование $4f$ моментов гадолиния за счет локальной поляризации $3d$ зоны кобальта.
2. При $x > 0.14$ на температурных зависимостях восприимчивости имеются характерные аномалии, связанные с магнитным упорядочением. Из этих результатов можно сделать вывод, что магнитная фазовая граница находится в интервале $0.1 < x_c < 0.14$, с некоторой долей условности мы принимаем $x_c = 0.12$. При $x_c < x < 0.25$ особенность восприимчивости при температуре упорядочения имеет вид, характерный для ферромагнитной точки Кюри, хотя и несколько размазанный по температуре.
3. При $x > 0.25$ изменение восприимчивости при упорядочении похоже на поведение восприимчивости в точке Нееля антиферромагнетика: восприимчивость остается конечной в точке перехода. В ферромагнитной фазе наблюдается обширная область температур, в которой восприимчивость почти постоянна.

Температурные зависимости сопротивления также имеют характерные особенности в каждой из трех областей фазовой диаграммы. В парамагнитной области ($x < x_c$) происходит очень быстрый рост остаточного сопротивления и ослабление зависимости сопротивления от температуры. На Рис. 4.44 показано нормированное сопротивление для того, чтобы исключить влияние механических дефектов образцов. Статистические оценки, основанные на сравнении сопротивления разных образцов одного состава, дают основание утверждать, что сопротивление при комнатной

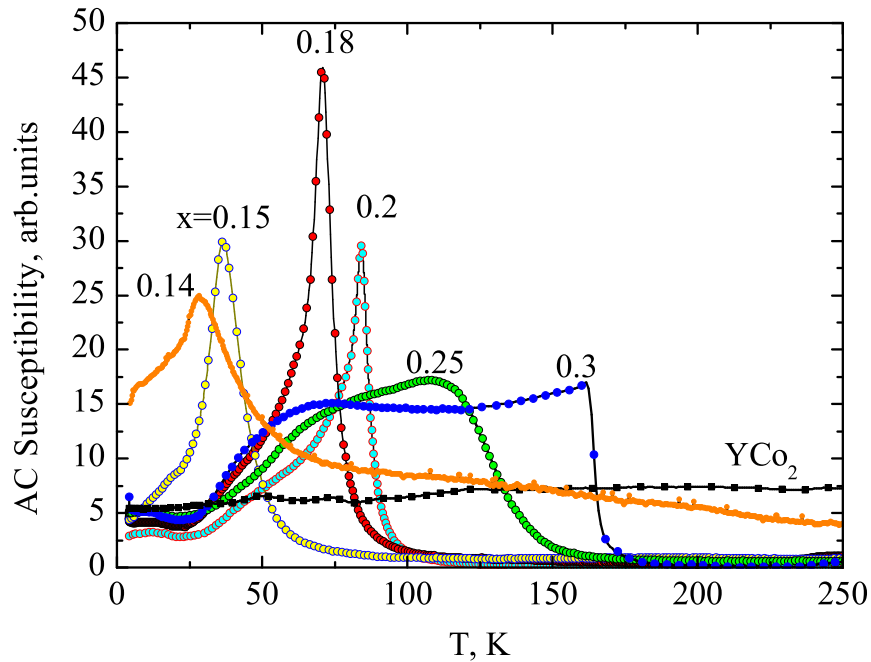


Рис. 4.43: АС магнитная восприимчивость сплавов $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$. Данные для чистого YCo_2 и сплава с $x = 0.14$ умножены на 20.

температуре зависит от состава относительно слабо, его максимальное изменение не превышает 30%. При низких температурах сопротивление в зависимости от состава изменяется от нуля до величин, составляющих около 70% от сопротивления сплавов при комнатной температуре. Поэтому нормированное сопротивление правильно отражает зависимость полного остаточного сопротивления от состава.

В этом параграфе мы сосредоточимся на обсуждении фазовой диаграммы, а также зависимости остаточного сопротивления и низкотемпературного магнитосопротивления от состава сплавов. Температурные зависимости сопротивления и термоэдс будут рассмотрены отдельно.

Как было отмечено выше, данные по магнитной восприимчивости указывают, что на фазовой диаграмме системы сплавов возможно существуют 3 области. Для более детального анализа фазовой диаграммы мы ис-

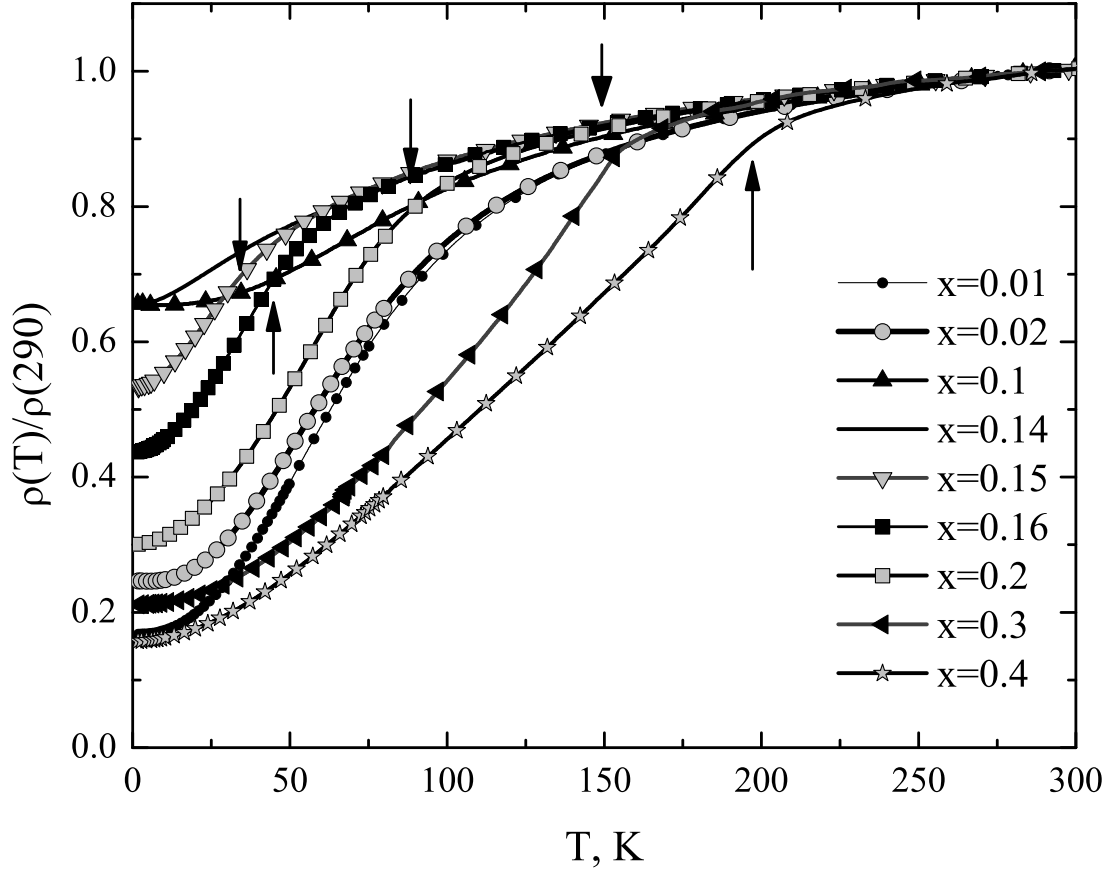


Рис. 4.44: Температурные зависимости сопротивления сплавов $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$. Стрелки показывают температуру Кюри ферромагнитных сплавов.

пользовали результат теории квантового скейлинга [110, 163] о зависимости температуры магнитного упорядочения от внешних параметров. Согласно этой теории, если температура магнитного упорядочения непрерывно зависит от некоторого внешнего параметра P , то эта зависимость должна иметь вид:

$$T_c \propto |P - P_c|^{\frac{z}{d+z-2}}, \quad (4.27)$$

здесь P_c - значение параметра P при котором T_c обращается в ноль, d - размерность системы, и z - критический индекс, зависящий от типа основного состояния. Для ферромагнитной системы $z = 3$. Соединения RCO_2

и сплавы на их основе являются трехмерными магнитными системами. Роль внешнего параметра в сплавах играет состав сплава x , поэтому из уравнения 4.27 следует:

$$T_c \propto |x - x_c|^{3/4}. \quad (4.28)$$

На Рис. 4.45 магнитная фазовая диаграмма сплавов представлена в виде зависимости (4.28). Как видно, в таком представлении T_c линей-

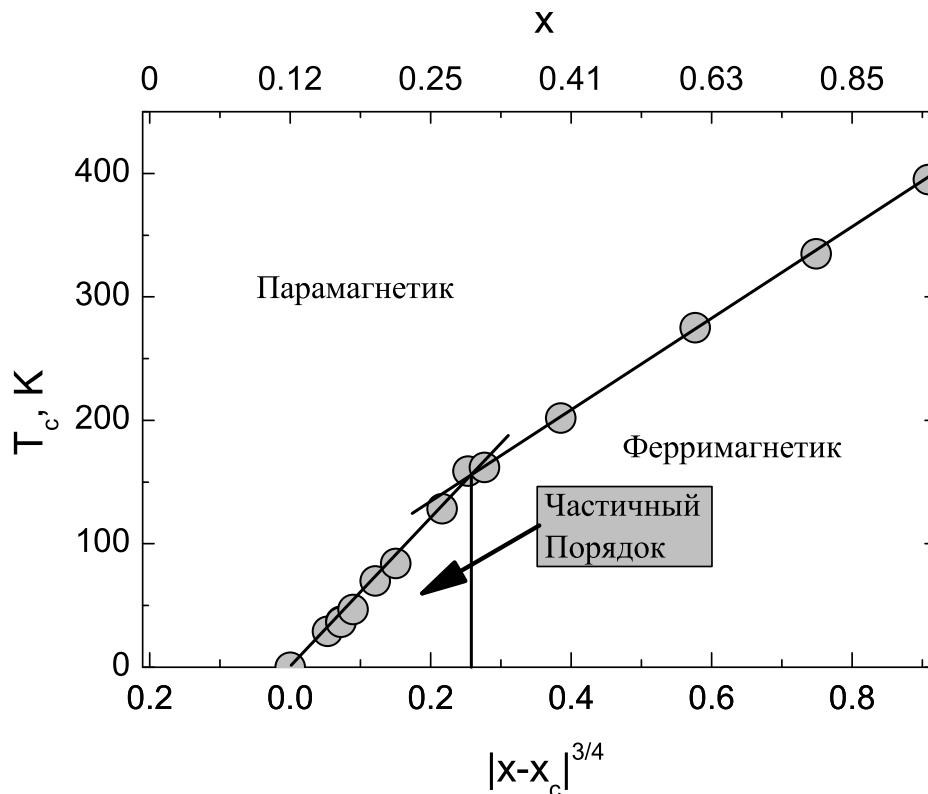


Рис. 4.45: Фазовая диаграмма $(Gd_xY_{1-x})Co_2$: зависимость T_c от $|x - x_c|^{3/4}$ (нижняя абсцисса, верхняя абсцисса показывает соответствующие значения x).

но зависит от x в двух областях: $x_c \leq x < 0.3$ и $0.3 \leq x \leq 1$. Точка излома на этой диаграмме при $x \approx 0.3$ совпадает с составом при котором происходит изменение характера магнитной аномалии на температурных зависимостях магнитной восприимчивости, Рис. 4.43. Позднее

будет показано, что в этой же области составов происходит качественное изменение температурных зависимостей низкотемпературной термоэдс (Рис. 4.58). Эти результаты указывают на то, что излом на зависимости (4.28) соответствует реальной фазовой границе. Природу фазы в интервале $x_c \leq x < 0.3$ мы обсудим несколько позднее.

В парамагнитной области фазовой диаграммы многие авторы предполагали существование спинового (spin glass) или спин-кластерного стекла (spin cluster glass) [5, 95, 118, 119]. Одним из характерных признаков спинового стекла является наличие температуры стеклования, ниже которой система находится в состоянии с замороженной конфигурацией локальных намагниченностей, задаваемой расположением магнитных примесей (гадолиний в нашем случае). Экспериментально наличие такого состояния проявляется в значительном гистерезисе на изотермах зависимостей свойств от магнитного поля, измеренных ниже температуры стеклования, или в гистерезисе температурных зависимостей свойств при охлаждении ниже температуры стеклования в нулевом или отличном от нуля магнитном поле. Наши результаты, однако, определенно указывают на то, что если спиновое стекло и существует в этой системе сплавов, то только в очень узкой области составов вблизи x_c . На Рис. 4.46 показаны температурные и полевые зависимости сопротивления для нескольких сплавов, состав которых близок к магнитной фазовой границе x_c . Как видно, в пределах экспериментальной погрешности, гистерезис наблюдается только для сплава $x = 0.14$, и в этом случае величина гистерезиса не превышает 1% остаточного сопротивления. Кроме того, этот состав находится уже в магнитоупорядоченной области фазовой диаграммы.

Таким образом мы приходим к выводу, что фазовая диаграмма системы сплавов $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$ состоит из трех областей:

1. Парамагнитной при $0 \leq x \leq 0.12$
2. Ферромагнитная фаза с дальним порядком 4f моментов гадолиния и

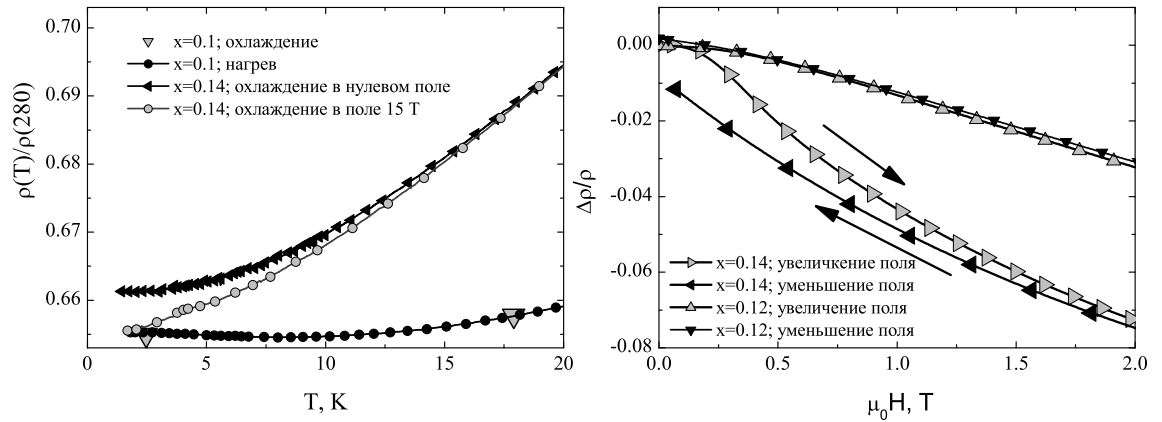


Рис. 4.46: Левая панель: температурные зависимости сопротивления для сплавов с составом $x = 0.1$ и $x = 0.14$. Две точки для сплава $x = 0.1$ измерены при охлаждении образца в нулевом поле. Остальные зависимости измерены при нагреве образца в нулевом поле после его охлаждения в нулевом поле или в поле 15 тесла. На правой панели показаны полевые зависимости магнитосопротивления двух сплавов ($x = 0.12$ и $x = 0.14$), измеренные при $T=2$ К при возрастании и уменьшении поля.

с частично поляризованной 3d системой кобальта при $0.12 < x \leq 0.3$ (природу этой фазы мы обсудим позднее).

3. Ферромагнитной с дальним порядком в обеих магнитных подсистемах, однородные намагниченности которых антипараллельны друг другу.

На Рис. 4.47 представлены магнитосопротивление и нормированное остаточное сопротивление в зависимости от состава сплавов. Как видно из этого рисунка, особенности на зависимости свойств от состава сплавов совпадают с границами на фазовой диаграмме. Остаточное сопротивление достигает максимального значения при составе, совпадающем с парамагнитной границей. В максимуме остаточное сопротивление сравнимо с полным сопротивлением $R\text{Co}_2$ соединений при комнатной температуре и по крайней мере в 2 раза превосходит вклад, связанный с рассеянием на

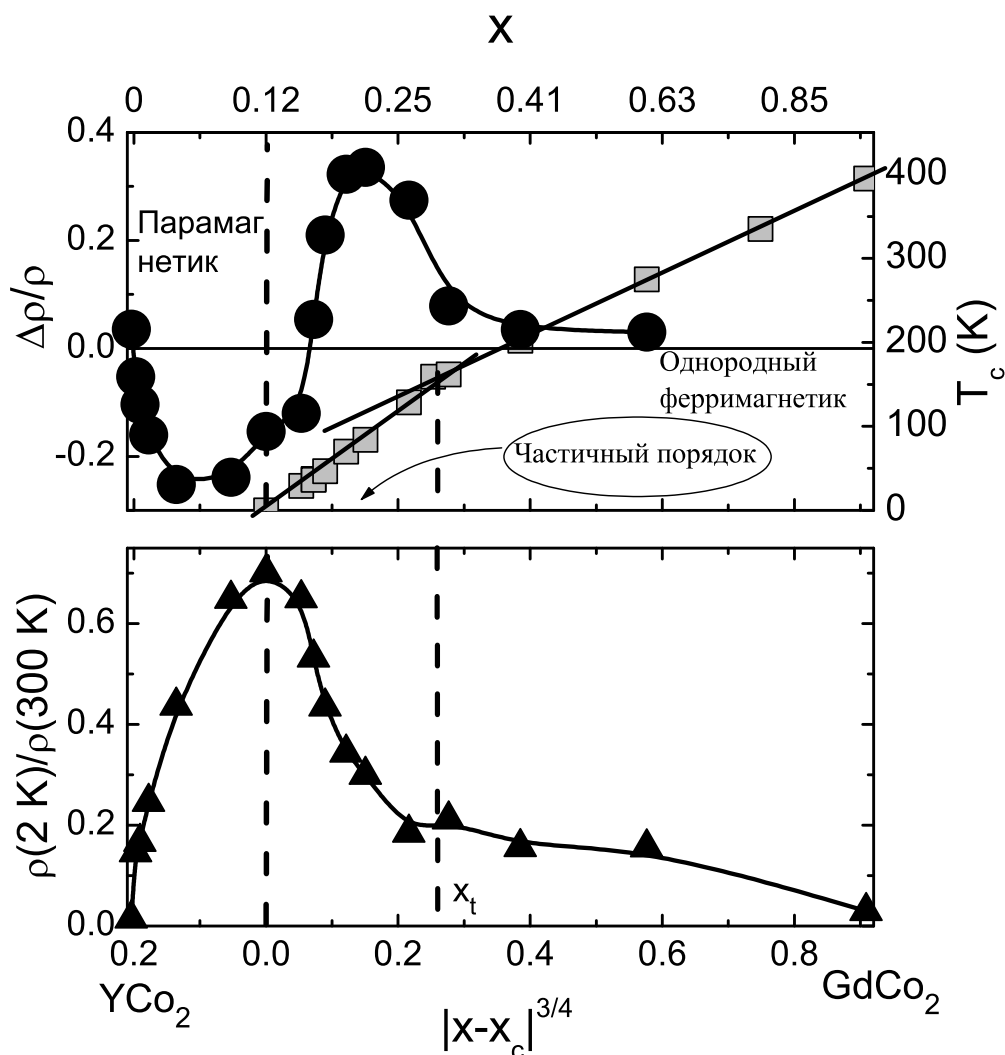


Рис. 4.47: На верхней панели рисунка показаны продольное магнитосопротивление (левая ось) и температура Кюри сплавов $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$. Магнитосопротивление измерено в поле 15 тесла при $T=2\text{ K}$. Магнитосопротивление измерено в продольной конфигурации: магнитное поле параллельно вектору электрического тока. На нижней панели представлено нормированное остаточное сопротивление ($T=2\text{ K}$).

разупорядоченных $4f$ магнитных моментах гадолиния (ρ_{spd}) в соединении GdCo_2 при температурах выше температуры Кюри (400 K). В целом зависимость остаточного сопротивления от состава совершенно не похожа на соответствующую зависимость, обычно наблюдаемую для двойных

металлических сплавов:

$$\rho_0 = b(1 - x)x, \quad (4.29)$$

известное правило Курнакова–Нордгейма [223]. В данном случае на зависимости остаточного сопротивления от состава имеется гигантский пик, сосредоточенный в относительной узкой области составов в окрестности парамагнитной фазовой границы. Остаточное сопротивление достигает максимального значения для сплава, состав которого совпадает с парамагнитной границей. Пик остаточного сопротивления располагается в области составов, ограниченной сверху значением $x = 0.3$, которое совпадает с точкой излома на зависимости $T_c(|x - x_c|^{3/4})$.

Еще более необычно поведение магнитосопротивления $\Delta\rho$. Согласно существующим представлениям о механизмах МС в парамагнетиках и в ферромагнитных металлах, можно было ожидать относительно большого отрицательного МС в парамагнитной области, и значительно меньшего, но тоже отрицательного МС в магнитоупорядоченной области фазовой диаграммы. И если наблюдаемое отрицательное МС в парамагнитных сплавах согласуется с этими представлениями, то большое **положительное** МС ферромагнитных сплавов в области составов $0.15 < x < 0.3$ совершенно не соответствует этим представлениям и не может быть объяснено в рамках известных моделей.

Прежде всего отметим, что это положительное МС не может быть связано с классическим положительным МС, связанным с искривлением траектории движения электрона проводимости в магнитном поле. Как известно, это МС подчиняется правилу Колера, которое формулируется в следующем виде:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = F\left(\frac{H}{\rho}\right), \quad (4.30)$$

где F – функция, зависящая от параметров электронной структуры металла. Это правило является отражением того обстоятельства, что величина искривления электронной траектории пропорциональна амплитуде

магнитного поля и времени движения электрона в поле между последовательными актами рассеяния, т.е. транспортному времени релаксации τ . В свою очередь сопротивление в нулевом поле обратно пропорционально τ . Используя это правило, можно оценить по порядку величины возможный вклад классического механизма в МС сплавов, используя данные о МС чистого YCo_2 [29]. Продольное МС $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ этого соединения для образца с приведенным сопротивлением $\frac{\rho(2)}{\rho(300)} = 0.04$ составляет в поле 15 тесла при $T = 2$ К около 30%. Даже если допустить, что все это МС связано с классическим механизмом, для сплава с приведенным сопротивлением $\frac{\rho(2)}{\rho(300)} = 0.4$ можно ожидать (при той же величине поля) не более 3%, в то время как экспериментальная величина МС составляет около 40%. Более того, мы показали, что в МС YCo_2 вклад классического механизма составляет не более 5% [29].

Второй аргумент против классического механизма связан с зависимостью МС сплавов $(Gd_xY_{1-x})Co_2$ от состава. Согласно правилу Колера, МС должно уменьшаться с увеличением сопротивления металла в нулевом поле. В сплавах $(Gd_xY_{1-x})Co_2$ ситуация прямо противоположная: при изменении состава от $x = 0.3$ до $x = 0.2$ приведенное остаточное сопротивление растет от 0.2 до 0.3, при этом МС также растет с 8% для сплава с $x=0.3$, до 34% у сплава с $x=0.2$.

И наконец, полевые зависимости МС, показанные на Рис. 4.48, также не согласуются с этим механизмом МС, в котором

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \propto H^2. \quad (4.31)$$

Экспериментальные зависимости МС практически линейны по полю, за исключением узкой области малых полей. При этом критерий слабого поля, который является условием для выполнения соотношения (4.31), выполняется для сплавов $(Gd_xY_{1-x})Co_2$ с большим запасом. Этот крите-

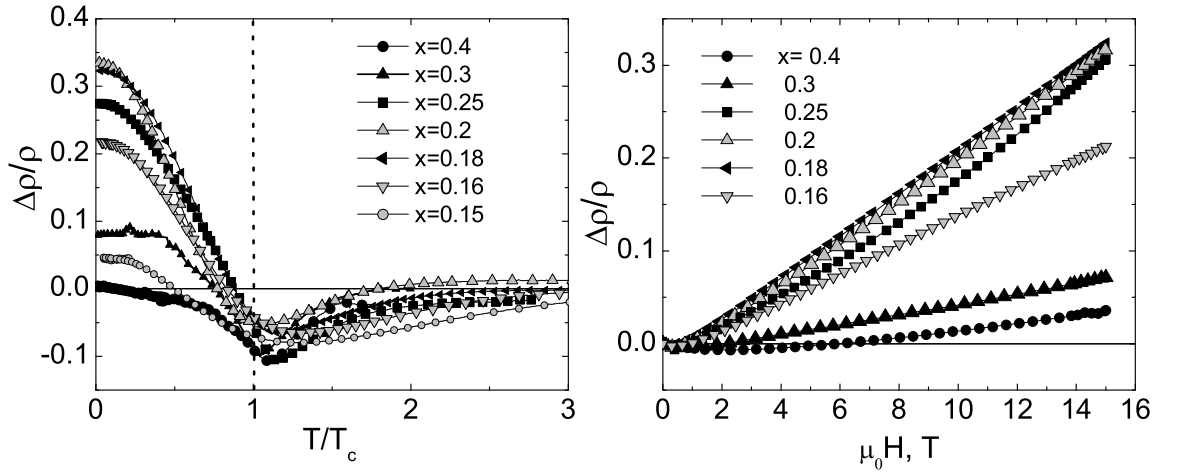


Рис. 4.48: Левая панель: Зависимости продольного магнитосопротивления ферромагнитных сплавов $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$ от температуры, нормированной на температуру Кюри. Все зависимости измерены в поле 15 тесла. Правая панель: Полевые зависимости продольного магнитосопротивления при $T=2$ К.

рий можно записать в виде:

$$\omega_c\tau = \frac{eH\tau}{mc} = \frac{H\sigma}{ecn} \ll 1, \quad (4.32)$$

здесь ω_c – циклотронная частота, τ – время релаксации электрона проводимости, m – эффективная масса электрона проводимости. При проводимости $\sigma \approx 10^6 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, типичной для сплавов, и поле 15 тесла получим $\omega_c\tau < 10^{-3}$.

Среди других известных механизмов, положительное магнитосопротивление может давать явление слабой локализации. Однако оценки показывают, что вклад этого механизма по крайней мере на два порядка меньше наблюдаемого.

Таким образом, известные механизмы не могут объяснить всю совокупность результатов о сопротивлении сплавов $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$ в зависимости от состава, температуры и магнитного поля. Для объяснения этих свойств мы развили новую теоретическую модель.

4.4.2 Теоретическая модель.

В рамках этой модели положительное МС связано со статическим магнитным беспорядком в системе 4f моментов Gd и сильно нелинейной локальной магнитной восприимчивостью метамагнитных 3d электронов кобальта. Эта модель состоит в следующем. В соединениях RCo₂ с тяжелыми РЗЭ (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) 4f-3d обменное взаимодействие описывается с помощью эффективного поля, действующего со стороны 4f моментов на 3d электроны:

$$B_{eff} = n_{fd}M_f - B, \quad (4.33)$$

константа 4f-3d обменной связи в случае GdCo₂ $n_{fd} \approx 50 \text{ T/f.u.}\mu_B$. При этом считается, что B_{eff} однородно, т.е. не зависит от пространственных координат. Однако в сплавах (Y_{1-x}Gd_x)Co₂ 4f магнитные моменты Gd распределены случайным образом по узлам R-подрешетки. Эффективное поле, действующее на 3d электроны, зависит от локального распределения ионов гадолиния и является поэтому случайной функцией координат. Это случайное поле можно охарактеризовать с помощью функции распределения $P\{B_{eff}(r)\}$. Пространственные флуктуации эффективного поля индуцируют неоднородную намагниченность 3d электронной системы кобальта:

$$m(r) = \chi(B_{eff}) B_{eff}(r). \quad (4.34)$$

Поэтому даже при нулевой температуре, в ферромагнитном основном состоянии в системе имеется два типа статических магнитных флуктуаций: $M_f(r)$ и $m(r)$. Эти флуктуации дают дополнительный вклад в сопротивление. Причем из-за большой константы s-d связи основной вклад в сопротивление связан с рассеянием на флуктуациях 3d намагниченности $m(r)$. Кроме того, поскольку при $T = 0 \text{ K}$ в ферромагнитной фазе 4f намагниченность насыщена, т.е. M_f не зависит от внешнего магнитного поля, соответствующий вклад в сопротивление также не будет зависеть

от поля. С другой стороны 3d намагниченность не насыщена в сплавах даже при нулевой температуре, Рис. 4.49. Поэтому $m(r)$ зависит от по-

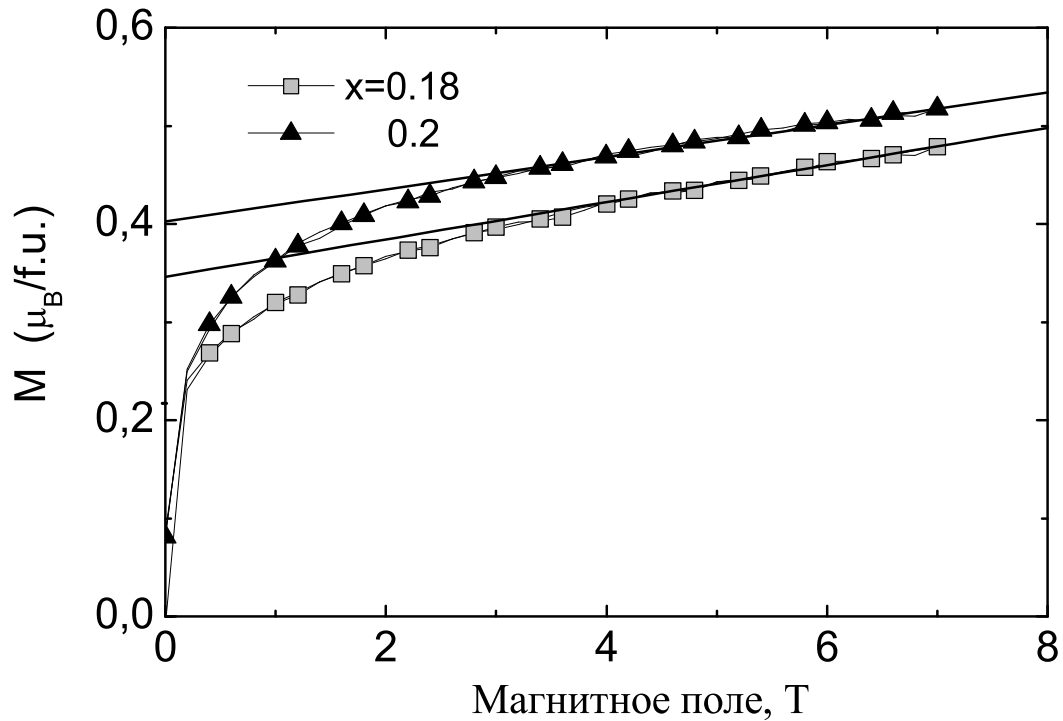


Рис. 4.49: Зависимость намагниченности двух ферромагнитных сплавов $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ при $T=4.2$ К от магнитного поля.

ля. Однако, если 3d восприимчивость χ не зависит от поля, и при этом однородна (т.е. не зависит от r), внешнее магнитное поле изменяет лишь среднее значение 3d намагниченности, при этом амплитуда флуктуаций и соответствующий вклад в сопротивление остаются неизменными, т.е. магнитосопротивление равно нулю. В действительности же в RCo_2 соединениях 3d система близка к метамагнитной неустойчивости, поэтому 3d восприимчивость велика и зависит от поля. В сплавах $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$ локальная 3d намагниченность зависит не только от локальной амплитуды эффективного поля, но и от значения восприимчивости $\chi(B_{eff})$, в результате, изменение 3d намагниченности под действием внешнего маг-

нитного поля зависит от величины $m(r)$, т.е. не однородно. Внешнее магнитное поле, таким образом, меняет амплитуду статических флуктуаций $m(r)$, приводя к не нулевому магнитосопротивлению. Более детальный качественный анализ мы сделали при следующих предположениях:

- Система рассматривается только в основном состоянии, т.е. при $T=0$ К;
- Мы пренебрегаем корреляциями между потенциальным и магнитным (зависящим от локальной намагниченности) рассеянием;
- Рассматривается только вклад, связанный с рассеянием на флуктуациях 3d намагниченности.

Рис. 4.50 схематически показывает намагниченность 3d зоны кобальта [70] и функцию распределения $P\{B_{\text{eff}}(r)\}$ в зависимости от эффективного поля. Метамагнитный переход соответствует быстрому увеличению 3d намагниченности при $B_{\text{eff}} \approx 70$ Т. Функция распределения $P\{B_{\text{eff}}(r)\}$ зависит от состава сплава, Рис. 4.51. Для разбавленных сплавов ($x \approx 0$) наиболее вероятное значение эффективного поля B_{av} близко к нулю. С увеличением x , B_{av} сдвигается в сторону более высоких значений и при определенных значениях x функция распределения будет иметь существенно не нулевой вес и при $B_{\text{eff}} < B_0$ и при $B_{\text{eff}} > B_0$, где B_0 есть поле метамагнитного перехода. Это значит, что в сплаве могут возникать области с высокой и низкой 3d намагниченностью, случайным образом распределенные в объеме образца. Конечно, корректное рассмотрение задачи о возникновении неоднородно-намагниченной системы требует расчета энергетического баланса системы с учетом энергии границ между областями с высокой и низкой намагниченностью. Это отдельная и весьма непростая задача. Мы считаем, что неоднородно-намагниченная 3d система реализуется в сплавах. Это подтверждается экспериментальными результатами по ЯМР и дифракции нейтронов [3, 5, 95].

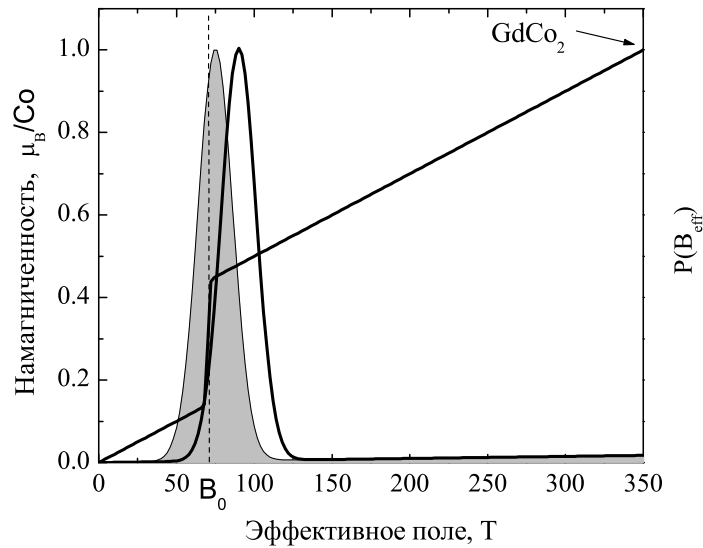


Рис. 4.50: Схематическая зависимость намагниченности 3d-зоны в соединениях $R\text{Co}_2$ от эффективного поля (левая y-ось) [70], и функция распределения эффективного поля $P\{B_{\text{eff}}(r)\}$ (правая ось). Изменение функции распределения во внешнем магнитном поле демонстрируется заштрихованной областью.

Сопротивление, возникающее из-за рассеяния на этом статическом беспорядке 3d намагниченности, можно выразить в виде:

$$\rho_m = \rho_{\text{sd}} \cdot y(1 - y). \quad (4.35)$$

Здесь

$$y = \int_{B_0}^{\infty} P(B_{\text{eff}}) dB$$

– объемная доля 3d компоненты с высокой намагниченностью. Параметр y зависит от состава сплава и от внешнего магнитного поля B . В нулевом магнитном поле точка $y = 0$ соответствует точке $x = 0$. С увеличением x , B_{av} увеличивается и при некоторой концентрации гадолиния x_t , B_{av} становится существенно больше чем B_0 . Это значит, другими словами, что начиная с $x = x_t$ практически вся 3d система находится в состоя-

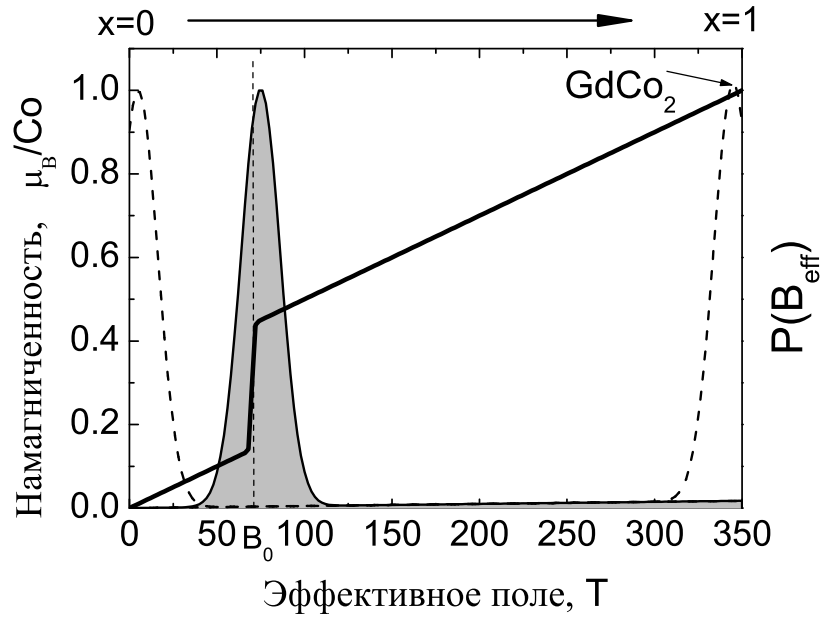


Рис. 4.51: Схема зависимости функции распределения эффективного поля от состава сплава. Для сплавов с низким содержанием магнитного компонента (гадолиния) основной вес функции распределения сосредоточен в области малых полей; для сплавов близких по составу к GdCo_2 максимум функции распределения будут при эффективном поле, близком к обменному полю этого соединения.

нии с высокой намагниченностью, т.е. $y \approx 1$. При дальнейшем увеличении x намагниченность $3d$ зоны продолжает увеличиваться, поскольку восприимчивость выше B_0 не равна нулю, однако, скорость увеличения намагниченности будет меньше, чем для сплавов с B_{av} попадающим в область метамгнитного перехода. Таким образом, параметр y меняется от 0 до 1 при изменении x от 0 до x_t . Мы полагаем, что x_t соответствует точке излома на фазовой диаграмме, Рис. 4.47. Область $0 < x < x_t$ соответствует сплавам с неоднородно намагниченной $3d$ зоной, т.е. в образце существуют области, в которых $3d$ система находится в состоянии ниже метамгнитного перехода, и области, в которых она выше перехода. При $x > x_t$ система в этом смысле однородна: $3d$ система всюду находится выше метамгнитного перехода. Согласно этому сценарию ρ_m должно

вначале расти с увеличением x , достичь максимума при x , которое соответствует $y = 0.5$ и уменьшаться до нуля при приближении x к x_t , когда $y \approx 1$. Ожидаемая зависимость ρ_m от x показана на Рис. 4.52.

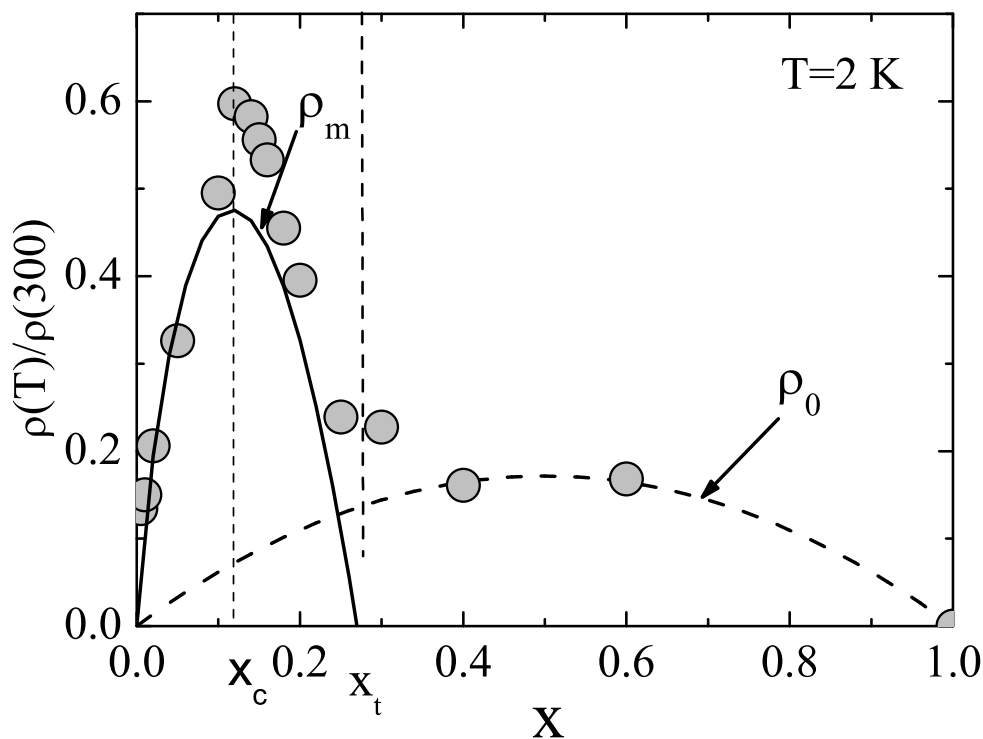


Рис. 4.52: Зависимость ρ_m и ρ_0 (схематически) от состава сплавов $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ при низких температурах. Экспериментальное сопротивление показано точками.

Полное сопротивление при низких температурах помимо вклада, связанного с рассеянием на $3d$ SF, включает в себя вклады, связанные с флуктуациями потенциала и беспорядком в системе $4f$ моментов. Оба эти вклада пропорциональны $x(1-x)$ и также показаны на рисунке (ρ_0). Для сравнения приведено экспериментальное сопротивление, измеренное при $T=2\text{ K}$ в магнитном поле 15 T (чтобы исключить вклад связанный со spin-flip рассеянием). Как видно соответствие между экспериментальной зависимостью и моделью очень хорошее, учитывая, что зависимость $y(x)$ в общем случае сильно нелинейная, в особенности вблизи магнитной

фазовой границы x_c .

Экспериментальное сопротивление достигает максимального значения порядка $100 \mu\Omega\text{cm}$ в области, которая соответствует максимальному статическому магнитному беспорядку при $y \approx 0.5$. Примерно такое же значение было получено для высокотемпературного предела (соответствующего максимальному магнитному беспорядку) магнитной части сопротивления, возникающему из-за рассеяния на динамических флуктуациях 3d намагниченности в YCo_2 [78]. Это совпадение также указывает на то, что основная часть экспериментального низкотемпературного сопротивления при $x < x_t$ возникает из-за рассеяния на статических флуктуациях 3d намагниченности, т.е. идентично ρ_m .

То, что ρ_m по порядку величины сравнимо с вкладом в сопротивление, связанным с рассеянием на динамических 3d спиновых флуктуациях при высоких температурах, можно показать в рамках микроскопической теории. Гамильтониан s-d обменного взаимодействия дается выражением:

$$H_{sd} = G \int d\mathbf{r} \mathbf{s}(\mathbf{r}) \mathbf{S}_d(\mathbf{r}), \quad (4.36)$$

здесь $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{S}_d(\mathbf{r})$ спиновая плотность s- и d-электронов соответственно. Вклад в сопротивление, связанный с динамическими спиновыми флуктуациями, выражается как:

$$\rho = \frac{3m}{4ne^2} G^2 N_s \frac{1}{T} \int_0^1 dq q^3 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega \omega}{\sinh^2(\omega/2T)} \text{Im} \chi \left(q \frac{2k_F}{k_F^*}, \omega \right), \quad (4.37)$$

где N_s - плотность состояний s-электронов, $\frac{k_F}{k_F^*}$ - отношение фермиевских импульсов s- и d-электронов. Динамическая восприимчивость $\chi(q, \omega)$ определяется уравнением:

$$\chi^{-1}(q, \omega) = \chi^{-1}(q) (1 - i\omega/\Gamma_q), \quad (4.38)$$

в котором Γ_q описывает затухание спиновых флуктуаций, а статическая нелокальная восприимчивость $\chi^{-1}(q)$ дается выражением:

$$\chi^{-1}(q) = \chi^{-1} + Aq^2/N_d, \quad (4.39)$$

здесь $\chi = N_d/\zeta(T)$, где $\zeta(T)$ есть ренормированный спиновыми флуктуациями обратный Стонеровский фактор, а N_d - плотность состояний d-электронов, $A < 1$ некоторая безразмерная константа. При высоких температурах $T > \Gamma_q$ выражение (4.37) упрощается:

$$\rho = \frac{3\pi m}{ne^2} G^2 N_s T \int_0^1 dq q^3 \chi \left(q \frac{2k_F}{k_F^*} \right) \simeq \frac{3\pi m}{4ne^2} G^2 N_s T \chi \quad (4.40)$$

Последнее приближенное равенство справедливо при $2Ak_F/k_F^* < \zeta(T) < 1$, что должно выполняться для, например, YCo_2 .

С другой стороны, рассеяние электронов проводимости статическим случайным распределением 3d спиновой плотности можно оценить следующим образом. Случайное распределение ионов гадолиния по узлам решетки создает эффективный случайный рассеивающий потенциал для электронов проводимости:

$$\frac{G}{2} \langle S_d(\mathbf{r}) \rangle = \frac{G}{2} \int \chi_m(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta B_{eff}(\mathbf{r}'). \quad (4.41)$$

Здесь $\chi_m(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ - нелокальная восприимчивость вблизи метамагнитного перехода. Корреляционную функцию флуктуирующего эффективного поля можно записать в виде:

$$\langle \delta B_{eff}(\mathbf{r}) \delta B_{eff}(\mathbf{r}') \rangle = (2S_{Gd} n_{fd})^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') x(1-x) a^3. \quad (4.42)$$

Где a^3 есть объем формульной единицы соединения. В Борновском приближении соответствующий вклад в сопротивление дается выражением:

$$\rho_m = \frac{m}{ne^2} G^2 N_s (2S_{Gd} n_{fd})^2 x(1-x) a^3 \int_0^1 dq q^3 \chi_m^2 \left(q \frac{2k_F}{k_F^*} \right). \quad (4.43)$$

Оба выражения (4.37) и (4.43) описывают вклад в сопротивление, связанный с рассеянием на 3d спиновых флуктуациях. Однако в первом случае это термически-возбужденные флуктуации, а во втором они возникают из-за случайных пространственных флуктуаций эффективного

поля. Предполагая, что нелокальность восприимчивости не важна, мы получаем из (4.40) и (4.43):

$$\frac{\rho_m}{\rho} = \frac{(2S_{\text{Gd}}n_{\text{fd}})^2 x(1-x)a^3\chi_m^2}{3\pi T\chi}. \quad (4.44)$$

Используя литературные [40, 70, 71] и наши экспериментальные данные о χ_m (полученные из полевых зависимостей намагниченности сплавов, Рис. 4.49) и о χ получаем оценку для $\frac{\rho_m}{\rho}$ в диапазоне от 0.5 до 3. Это значит, что сопротивление статических магнитных флуктуаций того же порядка величины, как и сопротивление температурно-возбужденных флуктуаций. Неопределенность в оценке связана главным образом с неопределенностью в определении χ_m вблизи метамагнитного перехода. Верхняя граница оценки получается, если взять в качестве χ_m литературные данные о восприимчивости YCo_2 в поле 70 тесла (поле метамагнитного перехода для YCo_2). В то время как нижняя граница оценки получается для χ_m из наших данных о $M(B)$ для сплава $x = 0.18$, Рис. 4.49.

Модель дает правильное описание зависимости остаточного сопротивления от состава, хотя понятно, что вблизи x_c существенный вклад в сопротивление и МС могут давать критические магнитные флуктуации, связанные с близостью к магнитной фазовой границе. Если пренебречь этим вкладом, то остаточное сопротивление будет включать два принципиально разных вклада:

- Вклад, связанный с потенциальным рассеянием и магнитным рассеянием на 4f моментах гадолиния. Этот вклад следует правилу Курнакова–Подгейма:

$$\rho_p = Ax(1-x).$$

Отметим, что вклад, связанный с рассеянием на 4f моментах несколько уменьшается при пересечении магнитной фазовой границы x_c благодаря возникновению дальнего магнитного порядка в 4f

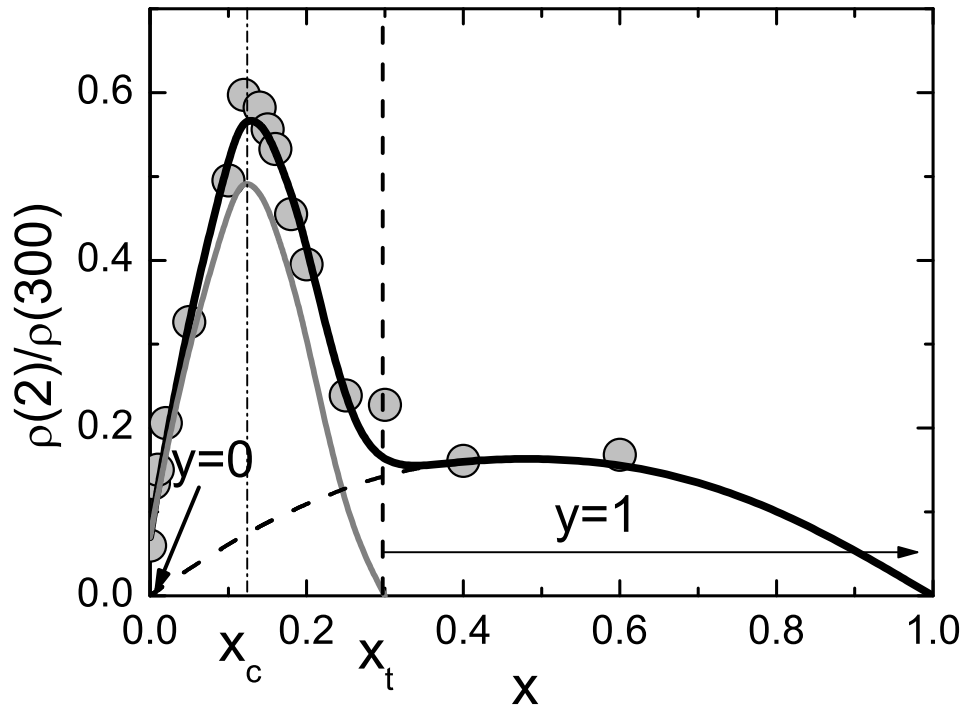


Рис. 4.53: Декомпозиция остаточного сопротивления на два вклада: 1. Вклад, связанный с потенциальным рассеянием и рассеянием на структурном беспорядке в системе 4f магнитных моментов, пропорционален $x(1-x)$ – пунктирная линия. 2. Вклад, связанный с рассеянием на статических флуктуациях 3d намагниченности, пропорционален $\left(\frac{x}{x_t}\right)^{\frac{3}{4}} \left[1 - \left(\frac{x}{x_t}\right)^{\frac{3}{4}}\right]$ – серая линия. Черная линия – сумма этих вкладов. Точки – экспериментальные данные.

системе. Однако это уменьшение несущественно на фоне огромного полного остаточного сопротивления. Максимальное сопротивление полностью разупорядоченной 4f – системы в GdCo_2 составляет около $50 \mu\Omega\text{cm}$ [78] или около 30% сопротивления при $T=300 \text{ K}$. В сплаве, при $x = x_c = 0.12$, этот вклад составляет около 13% от $\rho(300)$. Поэтому даже полное подавление этого вклада при пересечении магнитной фазовой границы было бы не очень заметно. На самом деле, из-за пространственных флуктуаций локальной 4f намагниченности, связанной со случайным заполнением узлов редкоземельной подре-

шетки сплава ионами гадолиния, этот вклад остается и в ферромагнитной области фазовой диаграммы.

- Второй вклад связан с рассеянием на флуктуациях 3d намагниченности. Как было показано выше, этот вклад определяется долей фазы с высокой 3d намагниченностью y :

$$\rho_m = By(1 - y).$$

Параметр y является нелинейной функцией состава сплава. Известны 3 точки зависимости $y(x)$: $y(0) = 0$; $y(x_c) = 0.5$ и $y(x_t) = 1$. Простейшей зависимостью, удовлетворяющей с достаточной точностью этим условиям, является зависимость: $y = \left(\frac{x}{x_t}\right)^{\frac{3}{4}}$. Таким образом, ρ_m можно приближенно выразить эмпирической формулой:

$$\rho_m = B \left(\frac{x}{x_t}\right)^{\frac{3}{4}} \left[1 - \left(\frac{x}{x_t}\right)^{\frac{3}{4}}\right].$$

Полное остаточное сопротивление равно сумме этих двух вкладов:

$$\rho_0 = \rho_p + \rho_m = Ax(1 - x) + B \left(\frac{x}{x_t}\right)^{\frac{3}{4}} \left[1 - \left(\frac{x}{x_t}\right)^{\frac{3}{4}}\right]. \quad (4.45)$$

Результат подгонки выражения (4.45) к экспериментальным данным, в которой коэффициенты A и B использовались как подгоночные параметры, показан на Рис. 4.53. Очевидно, что функция (4.45) очень хорошо описывает экспериментальную зависимость остаточного сопротивления от состава.

Во внешнем магнитном поле эффективное поле B_{eff} согласно (4.33) уменьшается. Это означает, что функция распределения $P\{B_{\text{eff}}(r)\}$ однородно смещается на величину B в сторону меньших полей (Рис. 4.50), поэтому параметр y так же уменьшается. В зависимости от значения параметра y_0 – объемной доли компоненты с высокой намагниченностью в

нулевом внешнем поле, ρ_m будет увеличиваться или уменьшаться (формула (4.35)), соответственно магнитосопротивление будет положительным или отрицательным: для $0.5 < y_0 < 1$ магнитосопротивление должно быть положительным, тогда как для $0 < y_0 < 0.5$ магнитосопротивление отрицательно. В первом приближении внешнее магнитное поле эквивалентно уменьшению концентрации магнитного элемента (Gd) в сплаве: в каждом случае происходит сдвиг максимума функции распределения $P\{B_{eff}(r)\}$ в сторону меньших эффективных полей. Рис. 4.54 иллюстрирует механизм возникновения магнитосопротивления и его зависимость от состава сплавов. Эта иллюстрация основана на приближенных соотношениях:

$$\Delta\rho \propto \frac{d\rho_m}{dB} B \propto \frac{d\rho_m}{dx} \Delta x = \frac{d\rho_m}{dy} \frac{dy}{dx} \Delta x \approx -\frac{d\rho_m}{dy} \frac{dy}{dx} B.$$

Экспериментальное магнитосопротивление, в согласии с моделью, положительно при $0.15 < x < x_t$ и быстро уменьшается при $x > x_t = 0.3$, где $y \approx 1$. Линейность полевых зависимостей МС при $x < 0.3$, Рис. 4.48, указывает на то, что ширина распределения $P(B_{eff})$ для этих составов сплава больше, чем максимальное экспериментальное внешнее поле (15 тесла).

Диапазон $y < 0.5$ практически совпадает с парамагнитной областью фазовой диаграммы. Согласно нашей модели, МС сплавов в этой области должно быть отрицательно, и это согласуется с экспериментальными данными.

Независимую проверку теоретической модели мы выполнили, используя известный факт, что критическое поле метамагнитного перехода B_0 в RCo_2 соединениях растет под давлением. Согласно теоретическим и экспериментальным данным $\frac{dB_0}{dP}$ находится в диапазоне 12–20 Т/ГПа [149, 182]. Согласно нашей модели увеличение B_0 под давлением должно приводить к росту сопротивления для сплавов, в которых $0.5 < y < x_t$

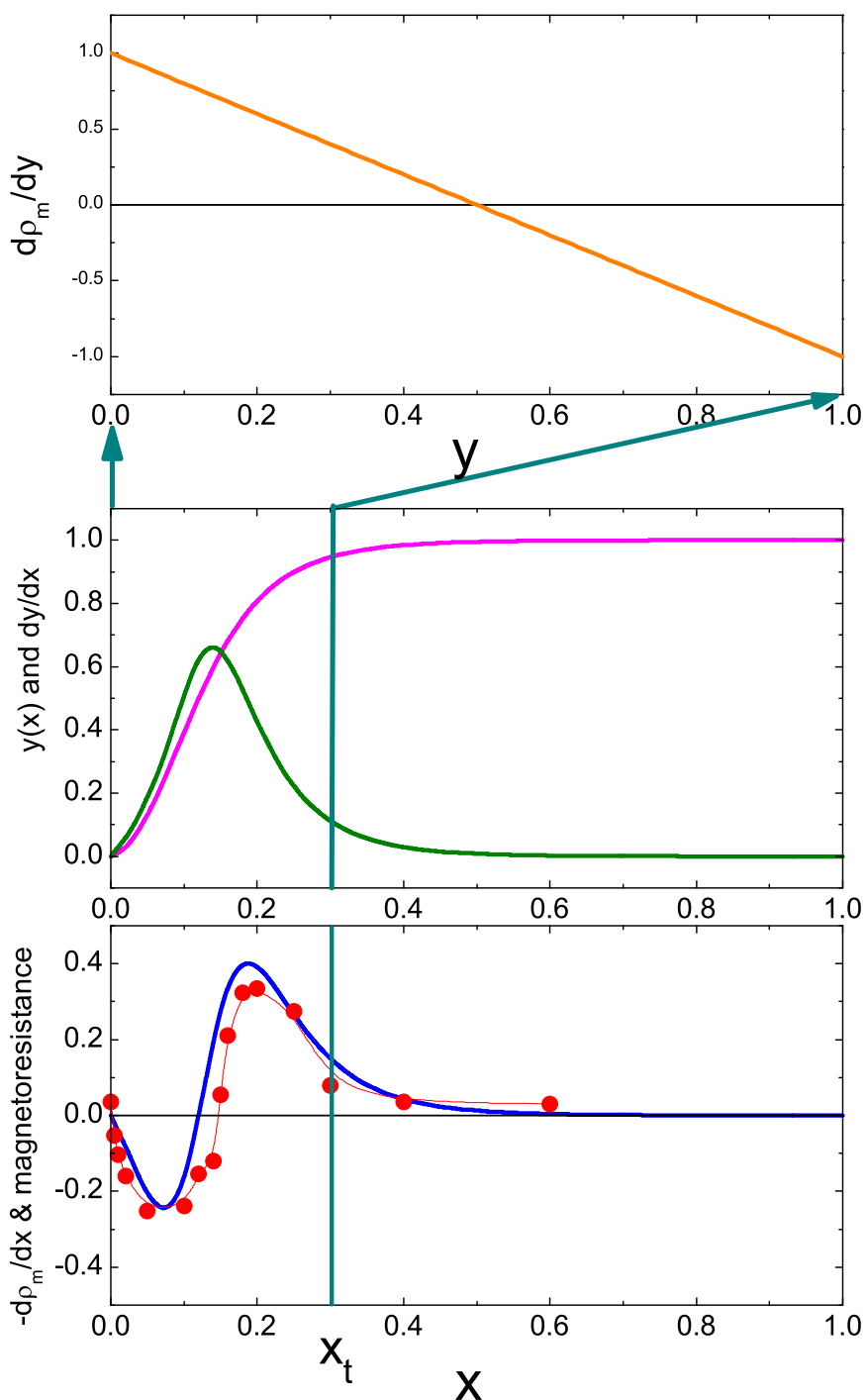


Рис. 4.54: Схема, иллюстрирующая механизм магнитосопротивления в сплавах $Y_{1-x}Gd_xCo_2$. Верхняя панель – производная $\frac{d\rho_m}{dy}$ показана в интервале $0 < x < x_t$, который соответствует интервалу изменения y от 0 до 1. Средняя панель показывает зависимости $y(x)$ и $\frac{dy}{dx}$. На нижней панели показано произведение $\frac{d\rho_m}{dy} \frac{dy}{dx}$ (в произвольных единицах) и экспериментальное магнитосопротивление.

(это соответствует составам $0.15 < x < 0.3$), и к уменьшению сопротивления с давлением для сплавов $y < 0.5$ (составы $x < 0.15$). Причем наибольший положительный эффект давления должен наблюдаться примерно для тех же составов, для которых максимально положительное МС. Мы измерили сопротивление трех сплавов: $x = 0.1$, $x = 0.18$ и $x = 0.3$ в условиях гидростатического давления до 10 GPa. Результаты этих измерений показаны на Рис. 4.55 и Рис. 4.56 [36,128], они находятся в полном соответствии с теорией, как с точки зрения знака эффекта, так и его величины.

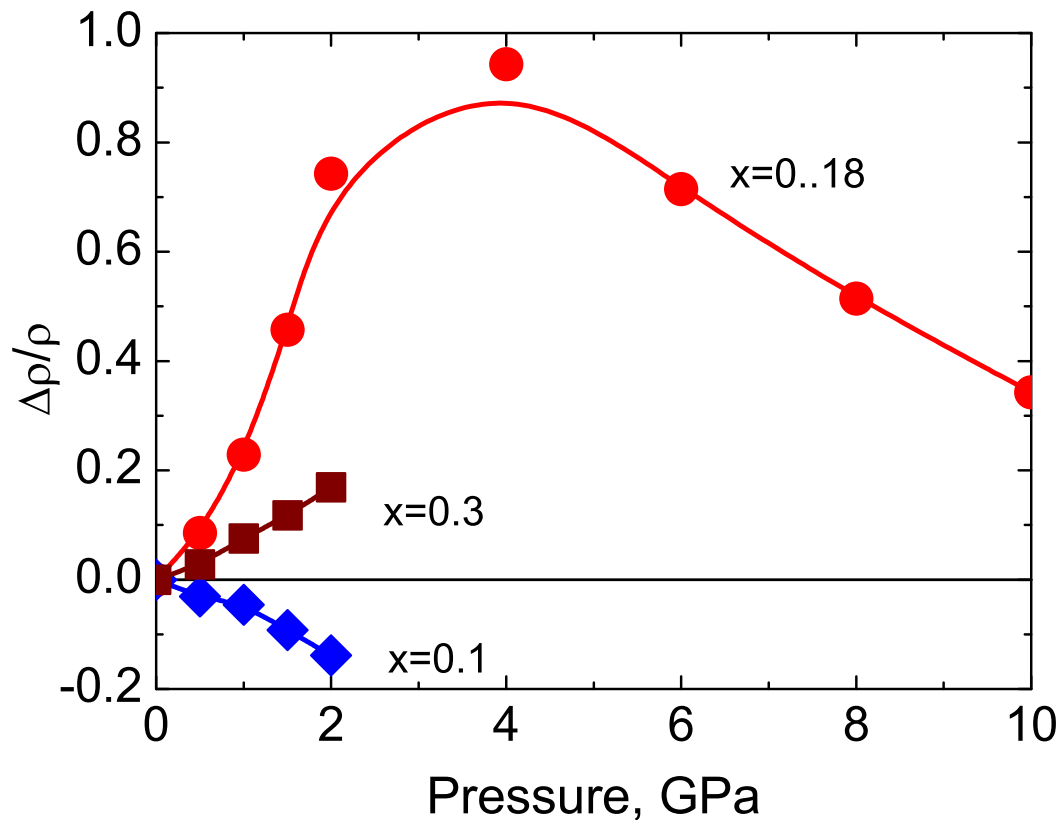


Рис. 4.55: Зависимость сопротивления трех сплавов $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ при $T=2$ К от давления.

Особенно интересен результат для сплава $x=0.18$, для которого измерения были выполнены до 10 GPa. Сопротивление в зависимости от

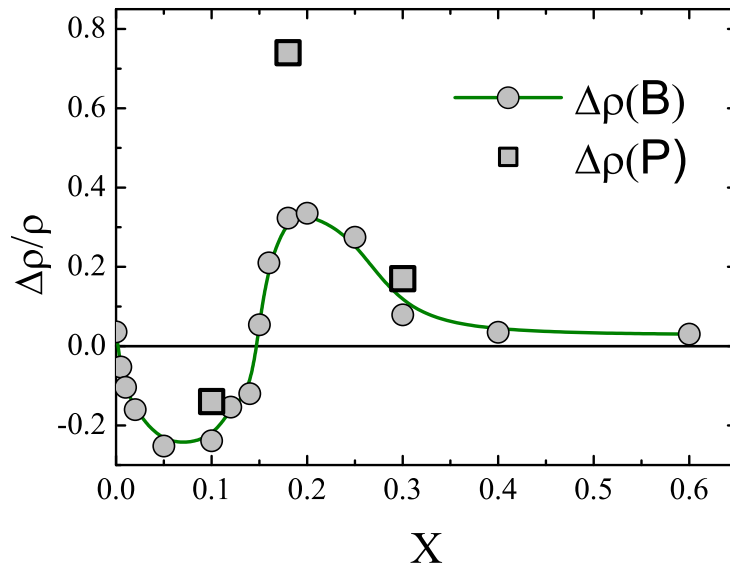


Рис. 4.56: Зависимость магнитосопротивления и изменения сопротивления под давлением от состава сплавов $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ при $T=2$ К. Магнитосопротивление измерено в продольном поле 15 тесла, а изменение сопротивления под давлением в 2 ГПа.

давления достигает максимума при $P \approx 4$ ГПа и уменьшается при дальнейшем росте давления. Это означает, что в сплаве при давлении около 4 ГПа достигается точка $y = 0.5$.

Сравнение магнитосопротивления и изменения сопротивления под давлением (Рис. 4.56) показывает правильность масштабного соотношения $\frac{dB_0}{dP}$: эффект под давлением в 2 ГПа примерно в два раза больше эффекта в магнитном поле 15 Т. Кроме того эти данные демонстрируют также и различие в воздействии давления и магнитного поля. В магнитосопротивлении всегда имеется отрицательный вклад, связанный с частичным подавлением динамических магнитных флуктуаций. Этот вклад особенно велик вблизи от магнитной фазовой границы. По этой причине магнитосопротивление меняет знак с положительного на отрицательный в области, где $y > 0.5$, а не при $y = 0.5$. По этой же причине амплитуда (отрицательного) МС для сплава $x=0.1$ больше, чем измене-

ние сопротивления под давлением.

Таким образом, развитая модель удовлетворительно описывает весь комплекс экспериментальных данных о зависимости сопротивления сплавов $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ от состава, магнитного поля и давления (измерения термоэдс под давлением также подтверждают правильность модели [127]). Модель вводит новый механизм возникновения сопротивления и магнитосопротивления в металлах с метамагнитной неустойчивостью. Она не является специфической только для сплавов $Y_{1-x}Gd_xCo_2$. Аналогичные явления должны наблюдаться и в других неупорядоченных системах, близких к магнитной неустойчивости. В сплавах $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ они связаны с метамагнитной неустойчивостью 3d системы кобальта в сочетании с флуктуирующим внутренним эффективным полем, которое возникает из-за случайного заполнения узлов редкоземельной подрешетки ионами гадолиния. Похожее поведение сопротивления должно наблюдаться в других сплавах серии $Y_{1-x}R_xCo_2$, где R – тяжелые магнитные РЗЭ. В сплавах с легкими РЗЭ должны наблюдаться похожие зависимости сопротивления от состава сплавов и от давления, однако зависимость от магнитного поля будет другой. Причина этого заключается в знаке константы 3d – 4f обмена: в соединениях с легкими РЗЭ эта константа положительна, в то время как в соединениях с тяжелыми РЗЭ, константа отрицательна. Поэтому в сплавах на основе соединений с легкими РЗЭ магнитосопротивление, связанное со статическим магнитным беспорядком, должно быть положительным в области $y < 0.5$ и отрицательным для $0.5 < y < 1$.

Другой тип беспорядка, который может приводить к похожим явлениям – это флуктуации локальной восприимчивости в метамагнитных материалах. К этому типу относятся сплавы типа $R(M_xCo_{1-x})_2$, где R – РЗЭ, а M – Al, Ga, Si. В сплавах $Y(Al_xCo_{1-x})_2$ действительно наблюдается положительное магнитосопротивление в ферромагнитной области

фазовой диаграммы [25, 125]. Что касается сплавов типа $Y_{1-x}R_xCo_2$, то имеющиеся экспериментальные данные полностью подтверждают ожидаемое поведение сопротивления. Рисунок 4.57 представляет сводку экспериментальных результатов о сопротивлении и магнитосопротивлении сплавов $Y_{1-x}R_xCo_2$ с тяжелыми магнитными РЗЭ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho$ и Er) [4, 5, 35–37, 129, 159, 176, 186, 206]. Для всех систем сплавов наблюдается качественно одинаковая картина: пик остаточного сопротивления вблизи от магнитной фазовой границы и большое положительное магнитосопротивление в области с дальним магнитным порядком в 4f системе. Различия связаны прежде всего с разной величиной 4f момента редкоземельного иона и, соответственно, с разной величиной обменного поля. Это поле максимально в сплавах с гадолинием и последовательно убывает при переходе к сплавам с эрбием. Этим же определяется различие в критической концентрации x_c , при которой устанавливается дальний магнитный порядок в системе 4f моментов. Эта концентрация в первом приближении обратно пропорциональна фактору Де Женна магнитного редкоземельного иона.

4.4.3 Термоэдс сплавов $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$.

Термоэдс этих сплавов изменяется с составом (с содержанием Gd) весьма примечательным образом. В сплавах с малым содержанием Gd, в парамагнитной области фазовой диаграммы, основное изменение происходит в области низкотемпературного минимума: амплитуда термоэдс в минимуме увеличивается с увеличением x для $x < 0.05$, Рис. 4.17 [38]. Это поведение похоже на поведение термоэдс в Кондо-сплавах при увеличении концентрации магнитной примеси. Однако при дальнейшем увеличении x термоэдс изменяется кардинально, Рис. 4.58, так что температурная зависимость для сплава с $x = 0.1$ при низких температурах качественно отличается от зависимостей для сплавов с меньшим содержанием Gd. В

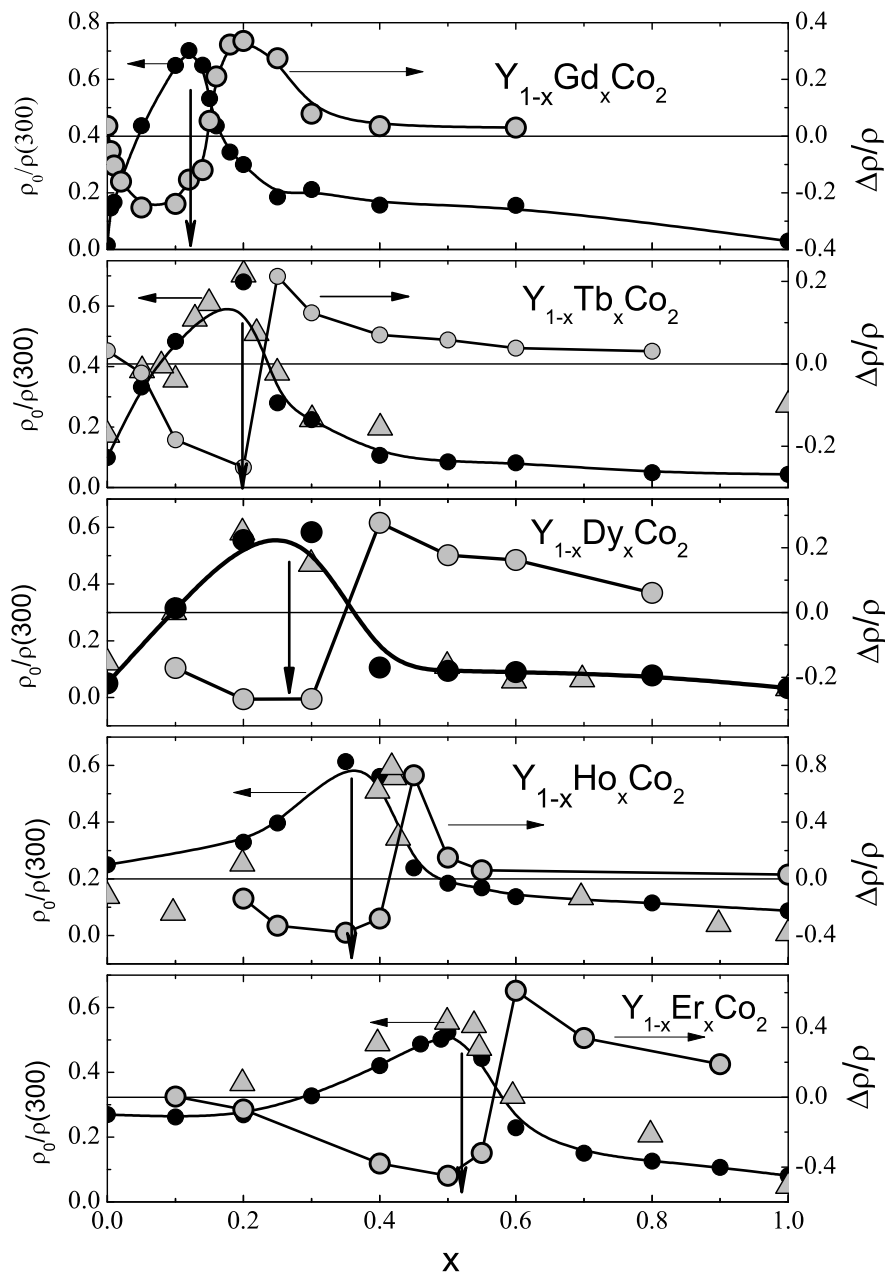


Рис. 4.57: Сводка экспериментальных данных о сопротивлении и магнитосопротивлении в системах сплавов $Y_{1-x}R_xCo_2$, где $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ и Er . Вертикальные стрелки указывают на критическую концентрацию магнитного компонента x_c , при которой появляется дальний магнитный порядок в системе $4f$ – магнитных моментов. Точки – наши результаты: черные – нормированное остаточное сопротивление (левая ордината), серые – магнитосопротивление (правая ордината); треугольники – данные по остаточному сопротивлению из [4]. Все результаты при $T=2$ К.

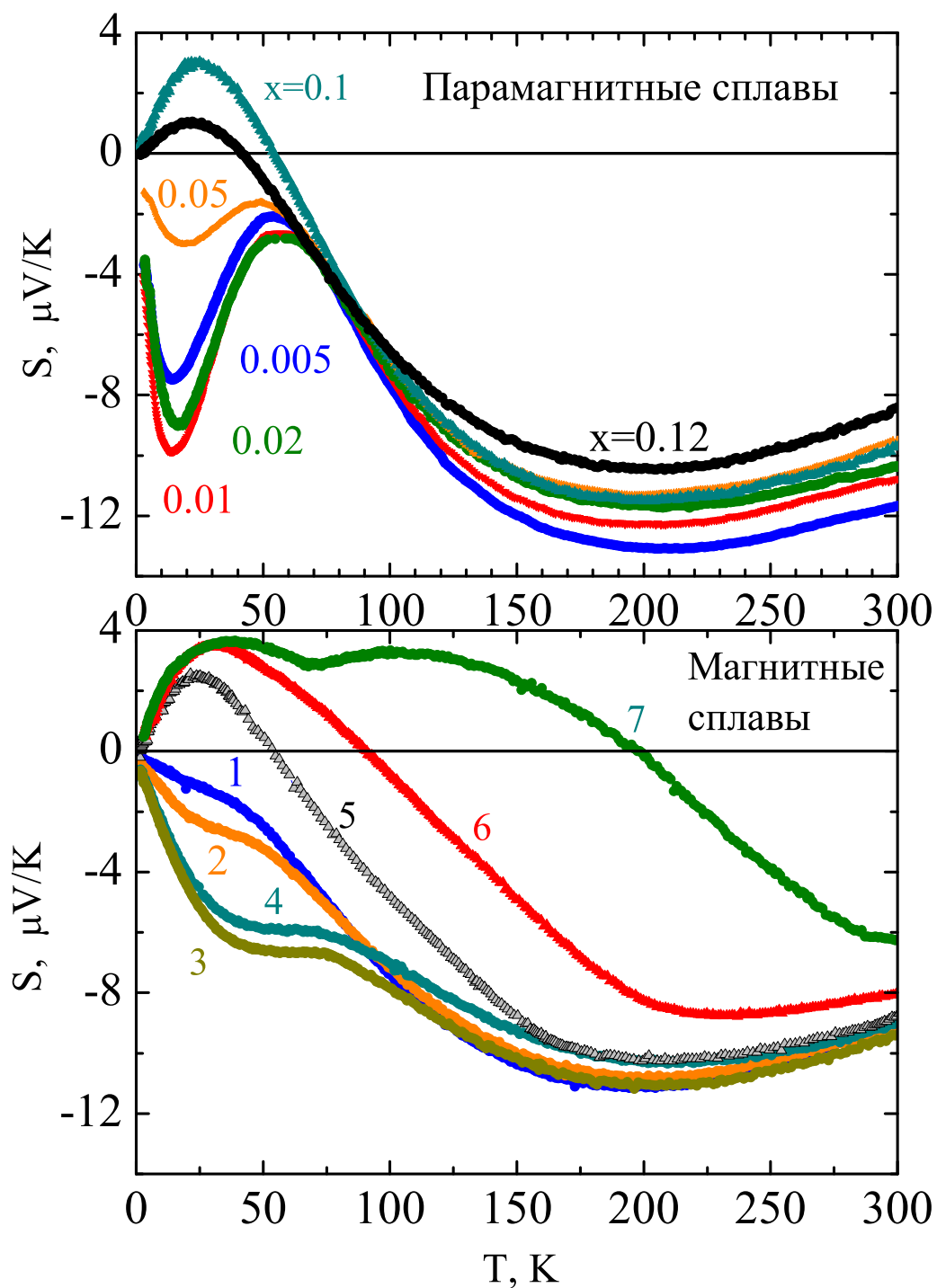


Рис. 4.58: Температурные зависимости термоэдс системы сплавов $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Co}_2$. Верхняя панель – парамагнитные сплавы. Цифры показывают содержание гадолиния. Нижняя панель – магнитные сплавы. 1 – $x=0.14$, 2 – $x=0.15$, 3 – $x=0.18$, 4 – $x=0.2$, 5 – $x=0.3$, 6 – $x=0.4$, 7 – $x=0.6$.

магнитоупорядоченной области фазовой диаграммы ($x > 0.12$) имеется также две области, в которых зависимость термоэдс от температуры существенно разная: эти области совпадают с областью частичного порядка в 3d системе ($0.12 < x < 0.3$, кривые 1 – 4 на Рис. 4.58) и с областью однородно упорядоченной 3d системы ($x > 0.3$, кривые 5 – 7 на Рис. 4.58).

Другая важная особенность в поведении термоэдс заключается в том, что при кардинальных изменениях термоэдс при низких температурах, при высоких температурах (выше примерно 100 К) термоэдс почти не изменяется. Это указывает на то, что электронная структура парамагнитной фазы вблизи энергии Ферми почти не зависит от состава сплава. Таким образом, эти данные подтверждают гипотезу о том, что электронная структура RCo_2 соединений в окрестности энергии Ферми определяется главным образом 3d состояниями кобальта и, поэтому должна мало зависеть от состава сплавов типа $(\text{R}_x^1\text{R}_{1-x}^2)\text{Co}_2$.

Термоэдс в области частичного магнитного порядка.

В той области фазовой диаграммы системы $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Co}_2$ где МС положительно (рис. 4.47), т.е. в области частично упорядоченной 3d системы, температурная зависимость термоэдс качественно отличается от зависимостей, характерных как для парамагнитных сплавов, так и для сплавов с большим содержанием Gd, рис. 4.58. По-видимому этот тип температурной зависимости термоэдс связан с рассеянием на границах фаз с различной намагниченностью 3d электронов. Термоэдс меняет знак одновременно с МС, т.е. в той области фазовой диаграммы, где объемные доли фаз с высокой и низкой намагниченностью 3d электронов равны, Рис. 4.59. Это указывает на то, что производная по энергии от вероятности прохождения электрона проводимости (s-электрона) через границу фаз из области высокой намагниченности в область низкой намагничен-

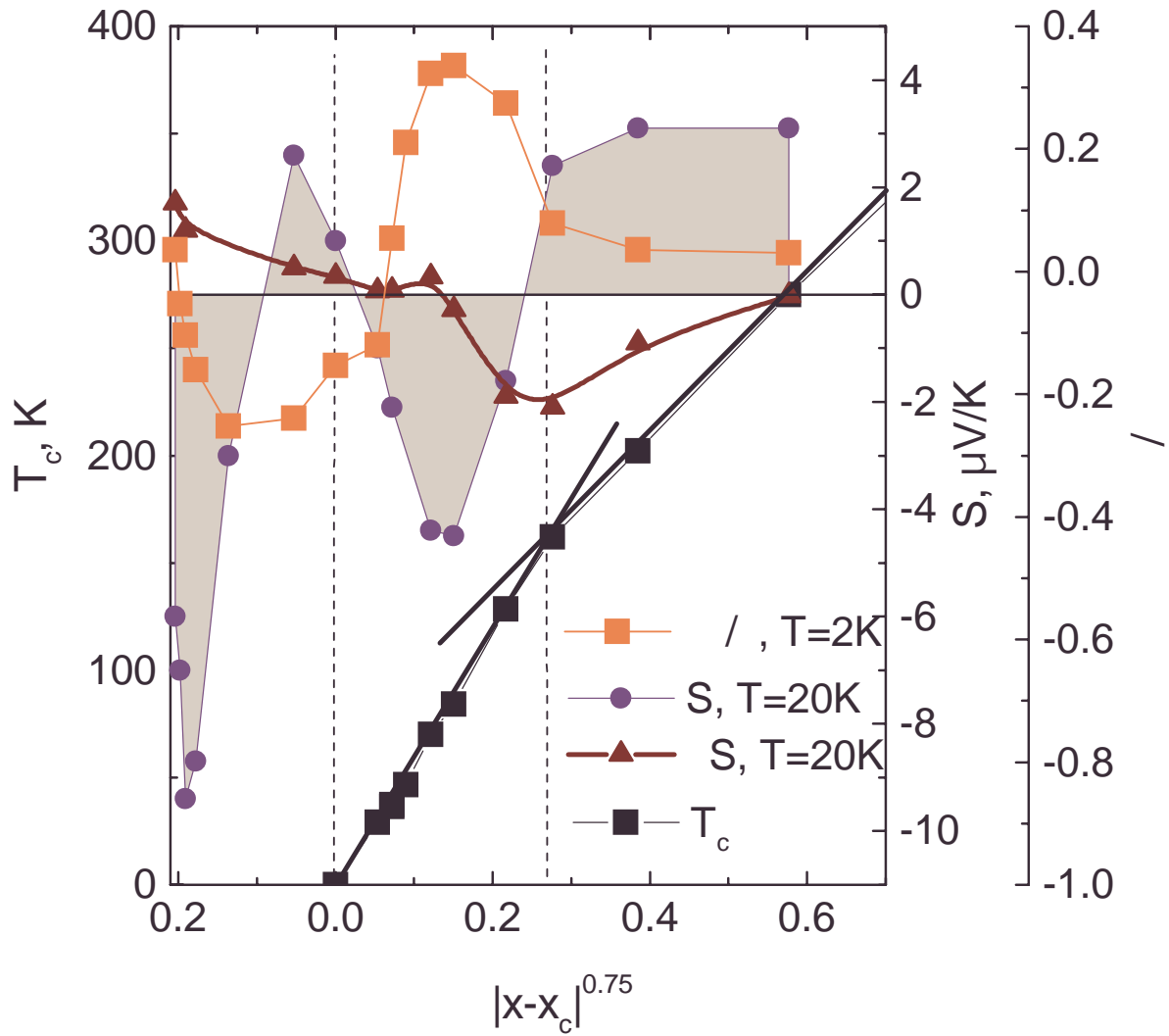


Рис. 4.59: Фазовая диаграмма, магнитосопротивление и термоэдс системы сплавов $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$. Термоэдс измерена при $T=20$ К, а магнитосопротивление при $T=2$ К.

ности $T(\varepsilon, k)_{hl}$, имеет обратный знак по сравнению с производной от вероятности прохождения из области низкой намагниченности в область высокой $T(\varepsilon, k)_{lh}$:

$$\frac{dT(\varepsilon, k)_{hl}}{d\varepsilon} = -\frac{dT(\varepsilon, k)_{lh}}{d\varepsilon}, \quad (4.46)$$

поскольку $S \propto \frac{dT(\varepsilon)}{d\varepsilon}$. Механизм возникновения этого вклада в термоэдс связан с асимметрией, присущей рассеянию на магнитных моментах [51]. Предположим, что поток электронов проводимости (s-электронов) налетает из области с нулевой намагниченностью и рассеивается на границе области, внутри которой 3d-зона полностью поляризована. Поскольку

поток s-электронов не поляризован, концентрации электронов со спином up, down в нем равны. При рассеянии с 3d-электроном проекция спина s-электрона меняется на 1 (мы рассматриваем spin-flip рассеяние), при этом энергия spin-down электрона уменьшается, поэтому перед рассеянием этот электрон должен иметь энергию над уровнем Ферми. При рассеянии spin-up электрона его энергия наоборот увеличивается, поэтому перед рассеянием он должен иметь энергию ниже энергии Ферми. С другой стороны, спин 3d-электрона должен меняться так, чтобы компенсировать изменение спина s-электрона. В отличие от налетающего потока s-электронов, 3d-электроны полностью поляризованы, т.е. 3d spin-up подзона полностью заполнена, поэтому рассеяние, в котором 3d-электрон совершает переход spin-down \rightarrow spin-up невозможно. Возможны только процессы рассеяния, в которых s-электрон совершает переход spin-down \rightarrow spin-up, а 3d-электрон spin-up \rightarrow spin-down. При таких переходах энергия s-электрона уменьшается, т.е. рассеиваются только электроны с энергией выше энергии Ферми. Это значит, что подвижность таких электронов ниже подвижности электронов с энергией ниже энергии Ферми. Соответственно такие процессы рассеяния будут давать положительный вклад в термоэдс. При рассеянии потока s-электронов, налетающего из области с высокой 3d намагниченностью рассеяние происходит на неполяризованных 3d-электронах. Поэтому 3d-электроны могут совершать оба типа переходов. Однако налетающий поток s-электронов при этом поляризован, т.е. в потоке преимущественно spin-up электроны. Поэтому в основном будет происходить рассеяние при котором s-электрон совершает переход spin-up \rightarrow spin-down, при этом его энергия увеличивается, т.е. перед рассеянием электрон должен иметь энергию ниже энергии Ферми. Соответственно, подвижность таких электронов будет меньше подвижности электронов с энергией выше энергии Ферми. Соответствующий вклад в термоэдс будет отрицательным.

Пусть S_{lh} и S_{hl} есть термоэдс, соответствующие рассеянию электронов при прохождении границы между фазой низкой и высокой намагниченности, и высокой и низкой намагниченности, соответственно. Полную термоэдс можно выразить как

$$S = \frac{S_{lh}\rho_{lh} + S_{hl}\rho_{hl}}{\rho}, \quad (4.47)$$

где $\rho = \rho_{lh} + \rho_{hl} = By(1 - y)$, а y —объёмная доля фазы с высокой намагниченностью. Каждый из парциальных вкладов тоже пропорционален $y(1 - y)$. Однако, вероятность того, что электрон двигался в фазе с высокой намагниченностью непосредственно перед актом рассеяния, пропорциональна y , поэтому $\rho_{hl} \sim y^2(1 - y)$. Аналогично $\rho_{lh} \sim y(1 - y)^2$. Поэтому

$$S = S_{hl}y + S_{lh}(1 - y). \quad (4.48)$$

Тот факт, что $S = 0$ вблизи $y = 0.5$ указывает на то, что $S_{lh} = -S_{hl}$, так как в этом случае $S = S_{hl}(2y - 1) = 0$. В этой формуле однако не учтены другие процессы рассеяния. Важными в настоящем контексте являются вклады в термоэдс, связанные с рассеянием на статически флуктуациях потенциала и на динамических флуктуациях 3d намагниченности. Их можно учесть добавив еще два члена в 4.47, тогда

$$S = \frac{S_{hl}(2y - 1)}{\frac{\rho_0}{By(1-y)} + 1} + S_0 \frac{\rho_0}{\rho} + S_{sf} \frac{\rho_{sf}}{\rho}. \quad (4.49)$$

Здесь ρ есть полное сопротивление, включающее в себя примесный вклад $\rho_0 = Ax(1 - x)$, вклад связанный с рассеянием на статических магнитных неоднородностях ρ_m , и вклад, зависящий от температуры ρ_{sf} . В случае RCo₂ соединений основной вклад в ρ_{sf} дает рассеяние на спиновых флуктуациях. Соответствующий вклад в термоэдс S_{sf} характерен для чистых парамагнитных RCo₂, например, для YCo₂. Мы будем считать этот вклад не зависящим от состава сплава. Конечно, в действительности это не так, вклад этот сильно меняется при пересечении ферромагнитной

фазовой границы x_c . Оправданием для использования выше упомянутого приближения служит то, что в интересующей нас области фазовой диаграммы ρ_{sf} почти везде значительно меньше, чем вклады, связанные с рассеянием на флуктуациях потенциала (ρ_0), или на статических магнитных неоднородностях. Исключением являются чистый YCo_2 и сплавы с очень малым содержанием Gd. Для таких сплавов предположение о независимости ρ_{sf} и S_{sf} от x справедливо. Таким образом

$$\rho = \rho_0 + \rho_{sf} + \rho_m = Ax(1 - x) + \rho_{sf} + By(1 - y).$$

Чтобы описать зависимость ρ от x надо знать зависимость $y(x)$. Это в общем виде сложная задача. Фактически известны лишь 2 точки этой зависимости: $y = 0$ при $x = 0$, $y = 1$ при $x = x_c \approx 0.3$. С большой долей уверенности можно сказать, что $y(x)$ – нелинейная зависимость. Однако для дальнейшего качественного анализа мы используем сильно упрощенную модель, предположив, что y линейно зависит от x . Пусть

$$y = \frac{x}{x_t}$$

при $x \leq x_t$, и

$$y = 1$$

при $x > x_t$. Тогда полная термоэдс будет равна:

$$S = \frac{S_{\text{hl}} B \frac{x}{x_t} \left(1 - \frac{x}{x_t}\right) \left(2 \frac{x}{x_t} - 1\right)}{\rho} + \frac{Ax(1 - x) S_0 + S_{\text{sf}} \rho_{\text{sf}}}{\rho}, \quad (4.50)$$

где

$$\rho = Ax(1 - x) + B \frac{x}{x_t} \left(1 - \frac{x}{x_t}\right) + \rho_{\text{sf}}.$$

Экспериментальная зависимость термоэдс от x и теоретическая зависимость согласно формуле (4.50) показаны на Рис. 4.60. Несмотря на то, что вывод формулы (4.50) основан на очень грубых приближениях,

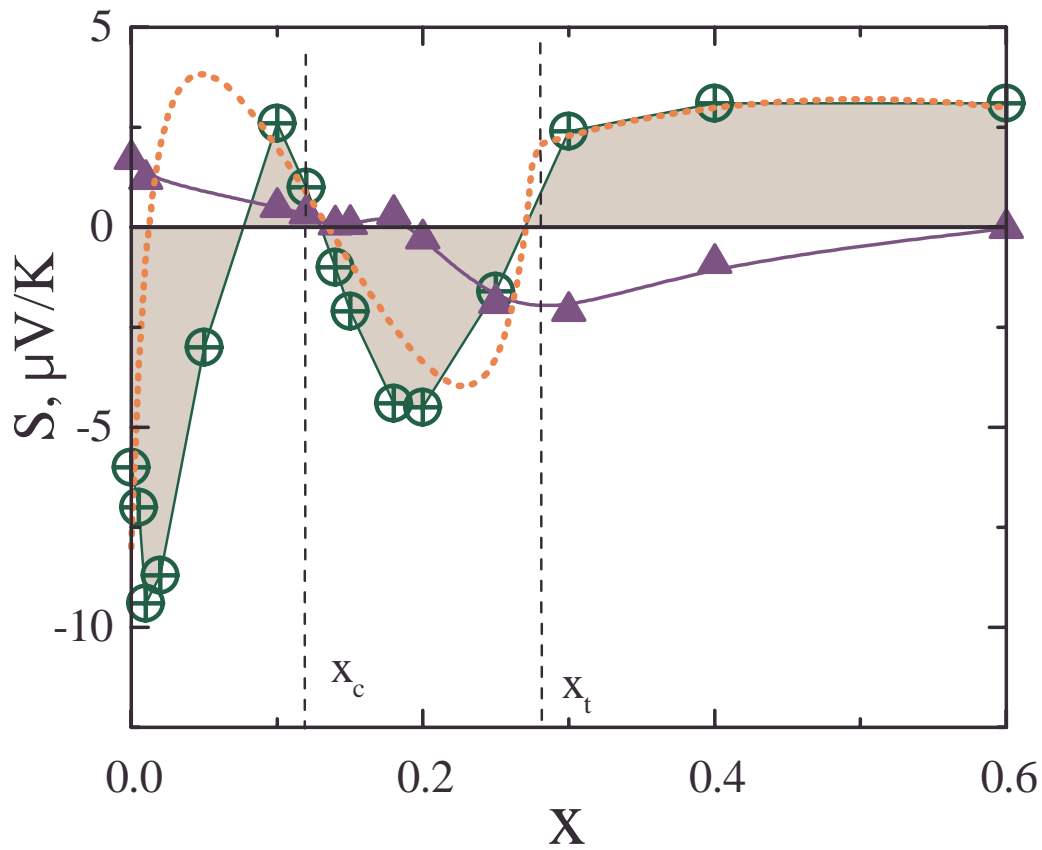


Рис. 4.60: Термоэдс \oplus и магнитотермоэдс $\Delta S = S(T, B) - S(T, 0)$ \blacktriangle сплавов $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$. Термоэдс измерена при $T = 20$ К, $B = 15$ Т. Вертикальные пунктирные линии показывают границы фаз при нулевой температуре. Точечная линия представляет зависимость, даваемую формулой (4.50) .

согласие между экспериментальными данными и теоретической зависимостью достаточно удовлетворительное. Это указывает на правильность основных приближений, положенных в основу вывода формулы (4.50).

4.5 Не Ферми–жидкостное поведение в сплавах на основе RCo_2 соединений.

Известно, что при достаточно низких температурах, таких, что зависящая от температуры часть сопротивления определяется электрон – электронными столкновениями, длина свободного пробега электронов прово-

димости металла зависит от температуры как $l_{ee} \propto T^{-2}$, а сопротивление металла соответственно как $\rho = AT^2$. Этот тип зависимости является фундаментальным свойством Ферми–жидкости [214] и поэтому должен наблюдаться при достаточно низких температурах во всех металлах. Однако, Ферми–жидкостное поведение нарушается во флуктуационной области вблизи фазовых переходов, в частности вблизи магнитных фазовых переходов. Особым случаем является ситуация, когда температура магнитного упорядочения обращается в ноль – т.н. квантовая критическая точка (ККТ) [163]. Такая ситуация может быть реализована в некоторых сплавах путем изменения состава, в некоторых соединениях под давлением или во внешнем магнитном поле. При этом флуктуационная область простирается вплоть до $T = 0$, а зависимость сопротивления от температуры $\rho = AT^n$ характеризуется показателем n значительно меньшим 2 – т.н. не Ферми–жидкостное (НФ) поведение сопротивления. Известно более 50 систем, в которых наблюдается НФ поведение, большая часть этих соединений является концентрированными Кондо системами или сплавами на их основе [152, 153].

В сплавах на основе магнитных $R\text{Co}_2$ соединений, таких, как обсуждавшиеся выше сплавы $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$, при замещении магнитного R -элемента на немагнитный температура Кюри понижается с ростом содержания немагнитного элемента и при некоторой критической концентрации дальний магнитный порядок исчезает. В структурно неупорядоченных сплавах сложно, а может быть и невозможно, определить, является ли концентрационный переход переходом первого или второго рода, т.е. обращается ли температура Кюри при изменении состава непрерывно в ноль. Тем не менее, в сплавах $(R_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$ существует хорошо определенная граница, разделяющая парамагнитные и ферромагнитные сплавы. Мы обнаружили, что в парамагнитных сплавах в системе $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$ вблизи от магнитной фазовой границы ($x \approx 0.12$) наблюдается НФ по-

ведение сопротивления во внешнем магнитном поле [39]. На Рис. 4.61 показана нормированная, зависящая от температуры, часть сопротивления нескольких сплавов системы $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$ в зависимости от $T^{1.2}$. Сопротивление, измеренное в нулевом поле для сплавов из окрестности

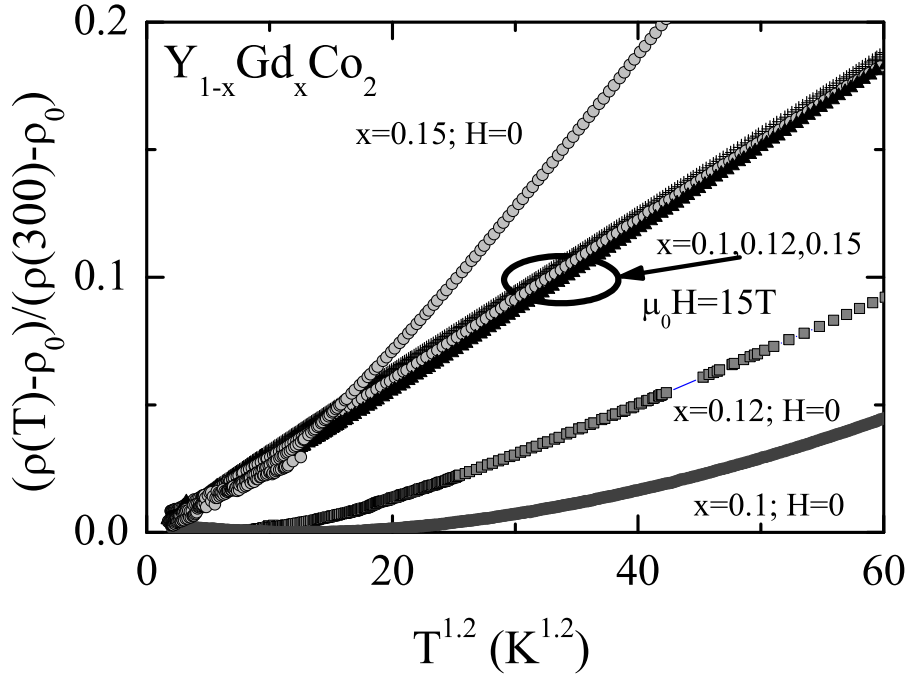


Рис. 4.61: Нормированное сопротивление сплавов $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$ в зависимости от $T^{1.2}$.

фазовой границы имеет почти Ферми–жидкостное поведение: $\rho_t = AT^2$, при этом коэффициент A сильно зависит от состава. В магнитном поле сопротивление является почти линейной функцией температуры. Два представления одинаково хорошо описывают эти зависимости:

$$\rho_t = DT^{1.2}, \quad (4.51)$$

или

$$\rho_t = A(B)T^2 + CT, \quad (4.52)$$

где коэффициент при квадратичном члене уменьшается в магнитном поле. Интересно, что зависимости $\rho_t = DT^{1.2}$ в магнитном поле для трех

сплавов из окрестности магнитной фазовой границы, практически совпадают. Не ясно, является ли это совпадение случайным.

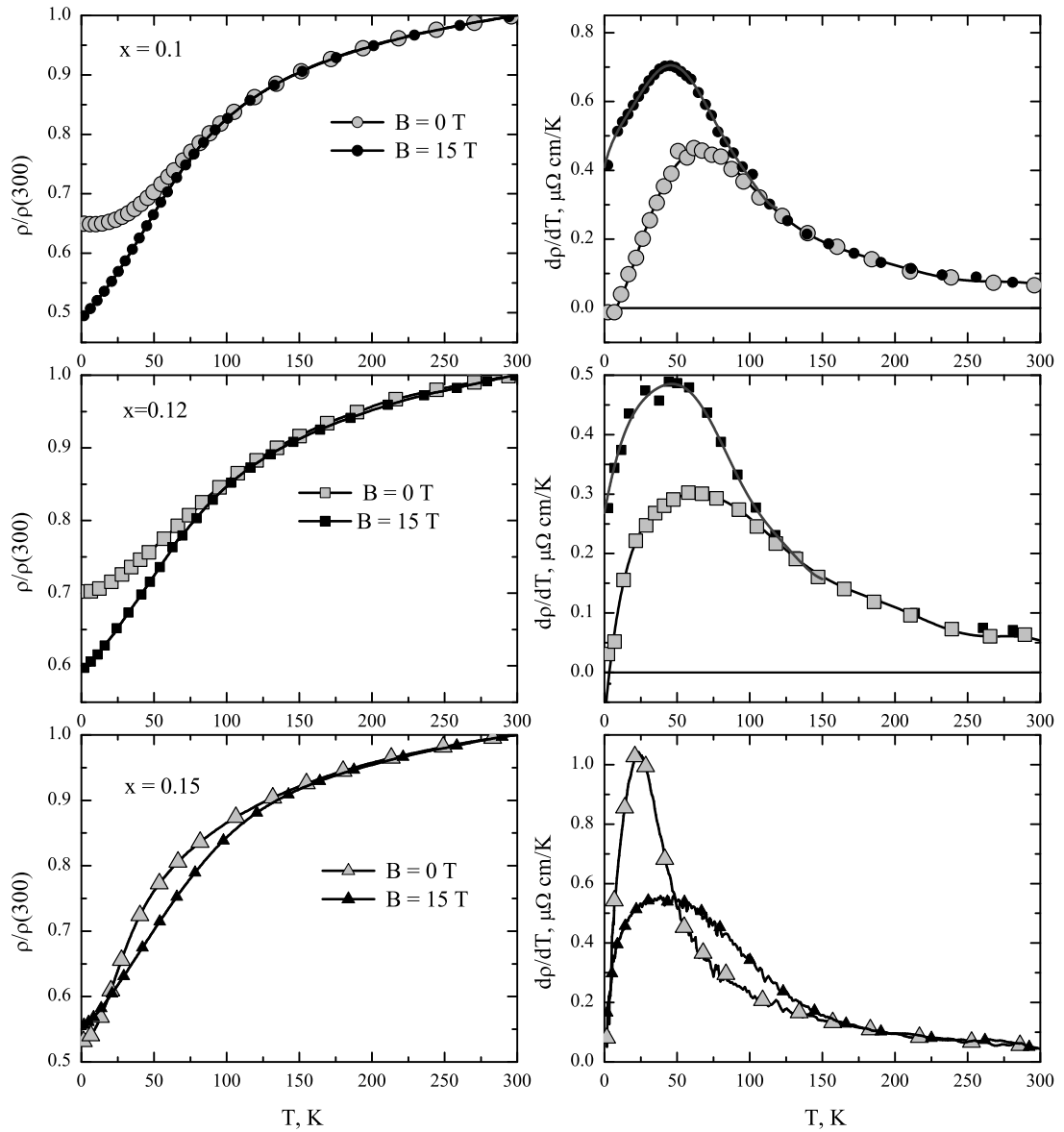


Рис. 4.62: Температурные зависимости сопротивления (слева) и производной сопротивления по температуре (справа) для трех сплавов $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$ ($x = 0.1$, $x = 0.12$, и $x = 0.15$). Измерения выполнены в нулевом поле (серые точки) и в поле $B = 15$ Т (черные точки).

Влияние магнитного поля на температурные зависимости сопротив-

ления показано на Рис. 4.62. Наиболее ярко эффект магнитного поля проявляется для сплава с $x = 0.1$. Производная сопротивления по температуре этого сплава при $T < 50$ К линейно зависит от температуры. Во внешнем магнитном поле общая форма зависимости $\frac{d\rho}{dT}$ сохраняется, но появляется дополнительный вклад, соответствующий линейному, или почти линейному, вкладу в сопротивление. С увеличением содержания Gd, область, в которой наблюдается линейная зависимость производной от температуры, сужается. В сплавах, с ферромагнитным основным состоянием, производная (но не сопротивление) при низких температурах не зависит от поля. Это интересный факт. Как было показано выше, сопротивление ферромагнитных сплавов, с составами из области частичного магнитного порядка фазовой диаграммы, сильно зависит (возрастает) от магнитного поля. Сравнение этого поведения с результатами для $TmCo_2$ при температурах ниже T_c (Рис. 4.36 **b.**), где основной вклад в сопротивление связан с рассеянием на $4f$ спиновых волнах, приводит к заключению, что этот эффект связан с доминирующим вкладом в сопротивление сплавов рассеяния на флуктуациях $3d$ намагниченности.

Как было указано выше, зависимости сопротивления от температуры в НФ области одинаково хорошо описываются выражениями 4.51 и 4.52. Наши экспериментальные данные не позволяют надежно определить, какой закон ближе к истине. Теория также не дает однозначного закона для сопротивления в этой области [146, 163]. Чтобы проследить эволюцию температурных зависимостей сопротивления при изменении состава сплавов мы используем выражение 4.52, коэффициенты которого были определены путем подгонки к низкотемпературным экспериментальным зависимостям сопротивления. На Рис. 4.63 показаны коэффициенты линейного и квадратичного вклада в зависимости от состава сплавов. Линейный коэффициент приведен только для температурных зависимостей сопротивления, измеренных в магнитном поле 15 тесла. Коэффициент

квадратичного вклада получен также в поле 15 тесла, и в нулевом поле. Линейный вклад равен нулю для чистого YCo_2 и для ферромагнитных сплавов, коэффициент достигает максимума в парамагнитной области, вблизи от магнитной фазовой границы и быстро уменьшается при пересечении этой границы. Квадратичный член достигает максимального значения также вблизи магнитной границы, но в ферромагнитной области фазовой диаграммы. Резкое возрастание коэффициента A наблюдается также и в других НФ системах при приближении к квантовой критической точке, в том числе в “чистых” системах, в которых квантовая критическая точка достигается под давлением [163]. В парамагнитной ча-

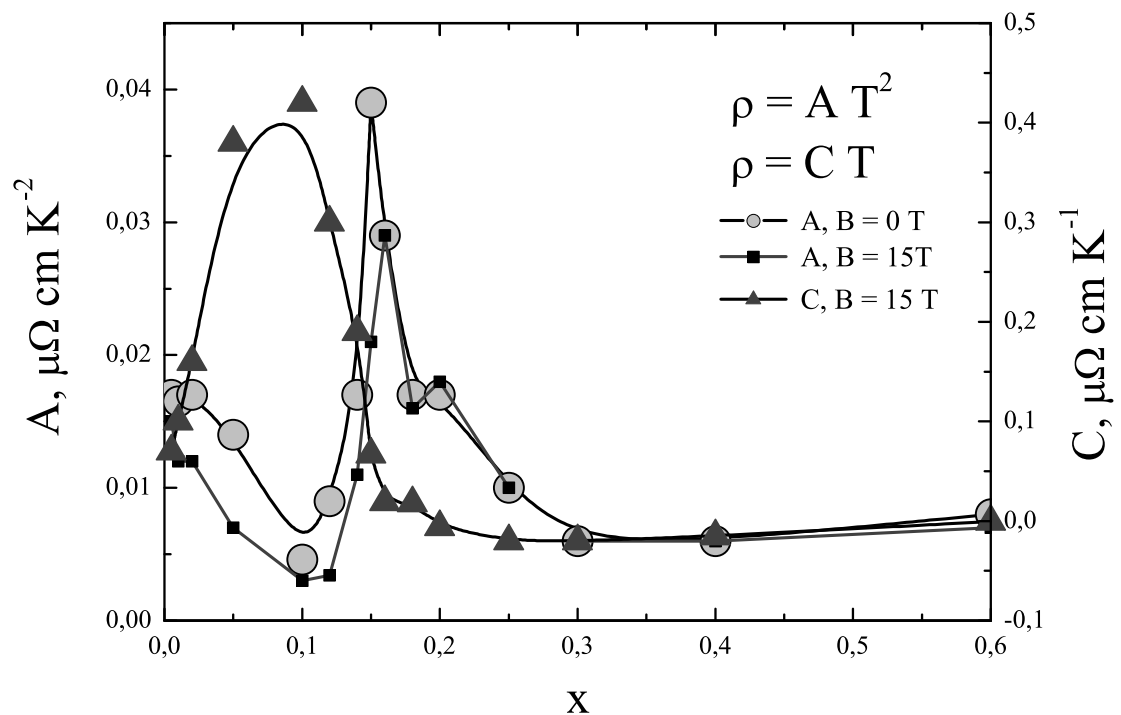


Рис. 4.63: Зависимость линейного (C) и квадратичного (A) коэффициентов температурной зависимости сопротивления от состава сплавов $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Co}_2$.

сти фазовой диаграммы коэффициент A уменьшается в магнитном поле, в то время как в магнитной области он не зависит от поля.

Механизм проводимости во флуктуационной области, приводящий к

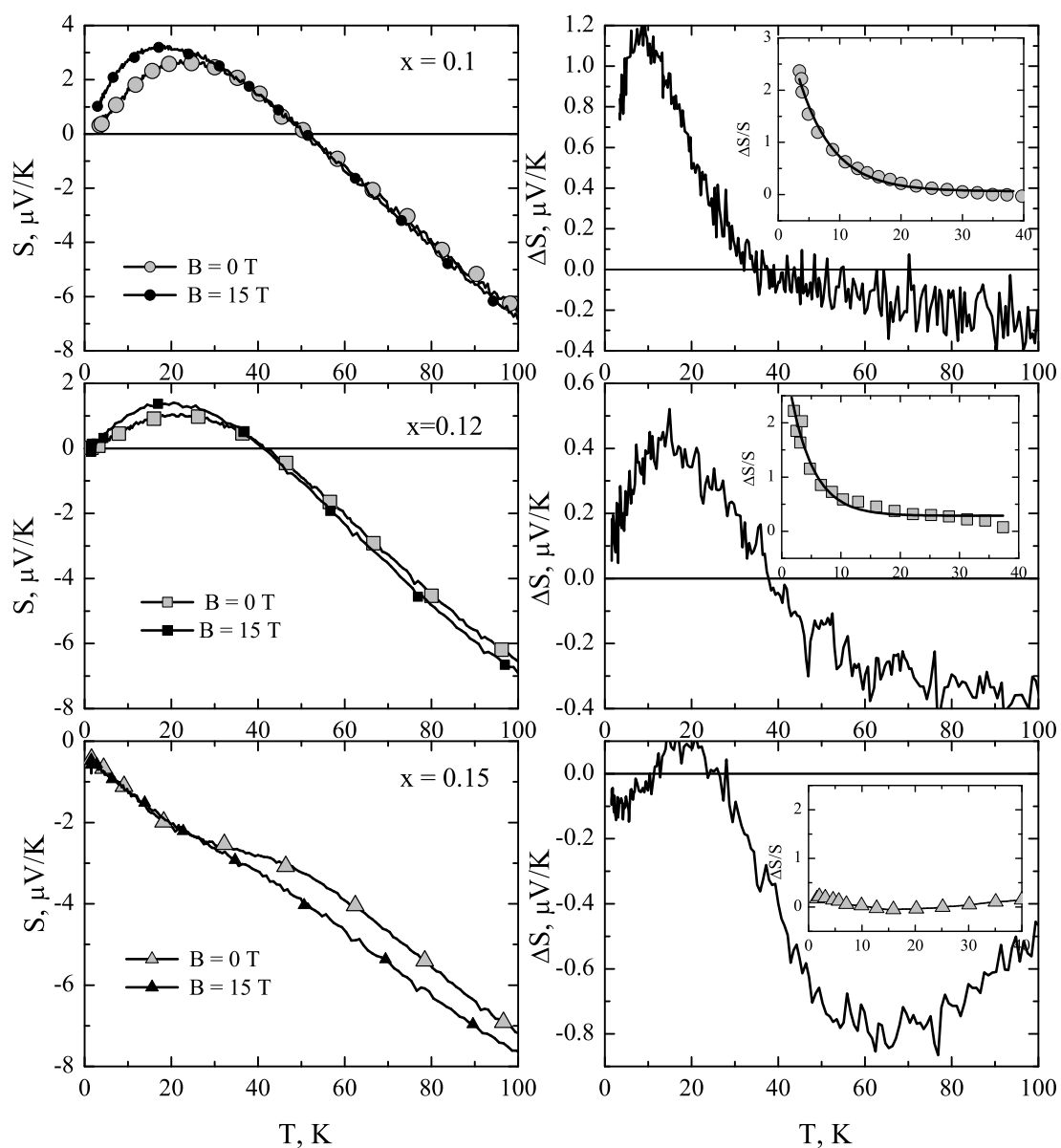


Рис. 4.64: Температурные зависимости термоэдс (слева), измеренные в нулевом поле и в поле 15 тесла для трех сплавов $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$ ($x = 0.1$, $x = 0.12$, и $x = 0.15$). Справа - зависимости от температуры магнитотермоэдс $\Delta S = S(T, B) - S(T, 0)$. На вставках показано относительное изменение термоэдс в магнитном поле в зависимости от температуры.

почти линейным зависимостям сопротивления от температуры является в настоящее время предметом активных исследований. Один из таких

возможных механизмов связан с рассеянием на границах кластеров с высокой локальной намагниченностью в коллективизированной 3d системе. При определенных условиях такая граница может обладать очень высокой восприимчивостью.

До настоящего времени, сопротивление было пожалуй единственным транспортным коэффициентом, который изучался в окрестности ККТ. Между тем, другие коэффициенты, как например термоэдс, могут содержать дополнительную информацию о механизме проводимости в этой области. Мы выполнили подробное исследование термоэдс систем сплавов $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$ и $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ в окрестности магнитной фазовой границы этих систем. Это исследование включает также измерения термоэдс в магнитных полях до 15 тесла. На Рис. 4.64 представлены результаты измерений термоэдс сплавов $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$ из окрестности магнитной границы. Первый очевидный результат - это кардинальное изменение типа температурной зависимости термоэдс при пересечении магнитной фазовой границы: в парамагнитных сплавах термоэдс при низких температурах положительна, а в магнитных - отрицательна. Другой интересный факт - это существенно разное влияние внешнего магнитного поля на термоэдс парамагнитных и ферромагнитных сплавов. В парамагнитных сплавах при низких температурах наблюдается значительный рост термоэдс в магнитном поле, в то время как термоэдс ферромагнитного сплава при низких температурах практически не зависит от магнитного поля. Различие во влиянии магнитного поле более наглядно в относительном изменении термоэдс в магнитном поле: $\frac{\Delta S}{S}$. В парамагнитных сплавах $\frac{\Delta S}{S}$ расходится при понижении температуры, а в ферромагнитном сплаве она стремится при низких температурах к конечному значению. Расходимость $\frac{\Delta S}{S}$ парамагнитных сплавов означает, что по крайней мере одна из температурных зависимостей, $S(T, 0)$ или $S(T, B)$, является нелинейной функцией температуры. Таким образом, эти результаты

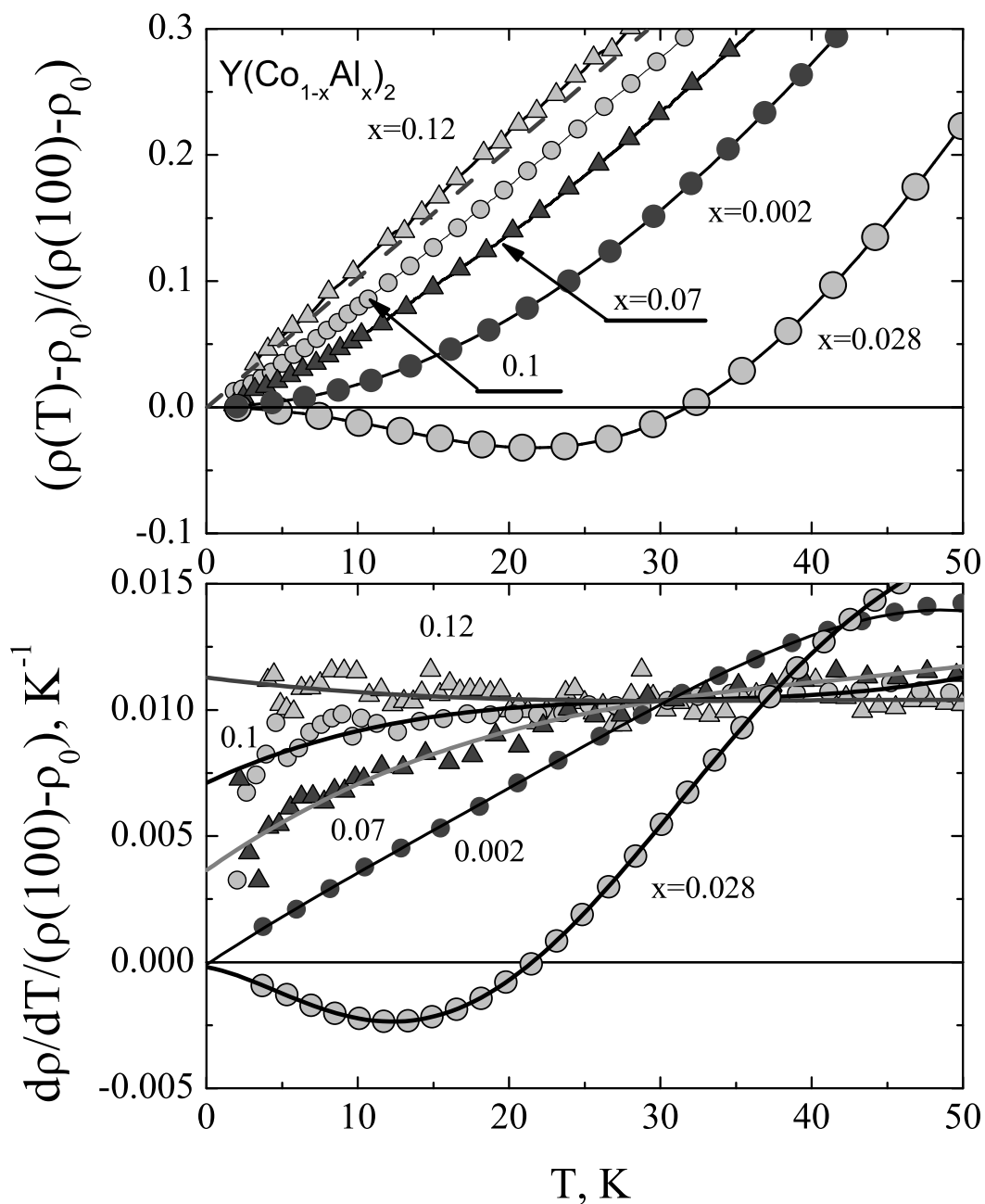


Рис. 4.65: Нормированное сопротивление (верхняя панель) и нормированная производная сопротивления по температуре сплавов $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ в зависимости от температуры. Цифры указывают содержание Al. Сплав с содержанием 0.2% Al ($x = 0.002$) представляет пример ферми-жидкостного поведения, а сопротивление сплава ($x = 0.12$) зависит от температуры почти линейно.

показывают, что и термоэдс в НФ области имеет не стандартную (т.е. нелинейную) температурную зависимость.

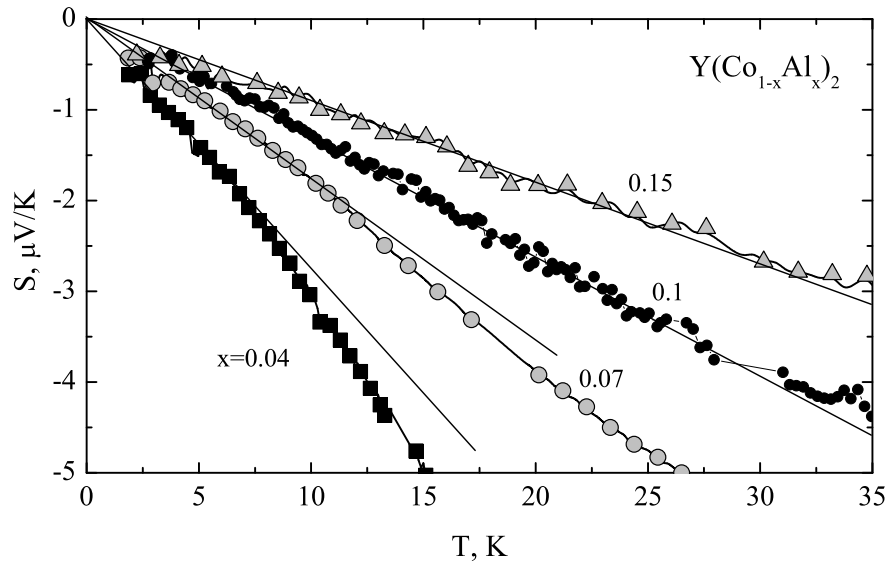


Рис. 4.66: Термоэдс сплавов $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ в зависимости от температуры.

При замещении кобальта на алюминий в сплавах $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ происходит изменение электронной структуры в окрестности энергии Ферми, связанное с изменением вклада 3d состояний кобальта. Критическое поле метамагнитного перехода понижается с увеличением содержания алюминия [193] и при $x \gtrsim 0.13$ сплавы имеют слабо ферромагнитное основное состояние [187, 188]. Возникновение ферромагнитного состояния в сплавах связывается с увеличением плотности 3d состояний на уровне Ферми, либо благодаря смещению уровня Ферми [192, 193], либо благодаря увеличению постоянной решетки [188]. Однако, анализ литературных данных и наши собственные результаты привели нас к выводу, что основной причиной возникновения ферромагнетизма в сплавах $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ является локализация 3d электронов кобальта из-за дефектов структуры подрешетки кобальта при замещении его алюминием [28, 125]. Остаточное сопротивление в сплавах $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ быстро возрастает при прибли-

жении к магнитной фазовой границе и достигает значений, сравнимых с полным сопротивлением при комнатной температуре. Магнитосопротивление в окрестности этой границы, как в парамагнитных, так и в ферромагнитных сплавах, положительно и велико. Механизм этого явления аналогичен механизму положительного МС в сплавах $Y_{1-x}R_xCo_2$, который обсуждался выше. Отличие заключается в том, что в сплавах $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ статический магнитный беспорядок связан с флуктуациями локальной восприимчивости 3d электронной системы. При приближении к магнитной фазовой границе, в сопротивлении парамагнитных сплавов проявляются особенности, похожие на соответствующие особенности в сплавах $Y_{1-x}Gd_xCo_2$: очень быстрый рост остаточного сопротивления и слабый минимум в температурной зависимости сопротивления при низких температурах, при дальнейшем увеличении содержания алюминия сменяется линейной температурной зависимостью, Рис. 4.65. Однако, в отличие от сплавов $Y_{1-x}Gd_xCo_2$, НФ поведение в сопротивлении сплавов $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ наблюдается в нулевом магнитном поле. Внешнее магнитное поле восстанавливает Ферми-жидкостное поведение сопротивления этих сплавов. На Рис. 4.65 показано сопротивление и производная сопротивления по температуре нескольких сплавов системы $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$. Сплав с $x = 0.002$ представляет пример Ферми-жидкостного поведения, сопротивление этого сплава пропорционально квадрату температуры. С увеличением содержания алюминия на температурной зависимости появляется минимум – сплав с $x = 0.028$. При дальнейшем увеличении содержания алюминия и приближении к магнитной фазовой границе сопротивление становится практически линейной функцией температуры – сплавы $x = 0.07, 0.1, 0.12$.

Низкотемпературная термоэдс сплавов $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ из окрестности магнитной фазовой границы показана на Рис. 4.66. В поведении термоэдс также имеются отличия от системы $Y_{1-x}Gd_xCo_2$. Во-первых, не

происходит изменения типа температурной зависимости термоэдс при пересечении магнитной фазовой границы (сплав $x = 0.1$ имеет парамагнитное основное состояние, а сплав $x = 0.15$ - слабый ферромагнетик); во-вторых, в нулевом магнитном поле термоэдс сплавов с НФ поведением сопротивления ($x = 0.1$), является линейной функцией температуры, т.е. имеет обычную для металла температурную зависимость.

4.6 Основные результаты главы

1. Выполнено экспериментальное исследование электрического сопротивления и термоэдс группы интерметаллических соединений $R\text{Co}_2$ ($R = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) при температурах от 2 К до 1000 К.
2. Установлена связь между особенностями высокотемпературных транспортных свойств соединений и структурой плотности электронных состояний в окрестности энергии Ферми. Показано, что зонный метамагнетизм соединений и сложные температурные зависимости электронных транспортных свойств обусловлены одной и той же особенностью электронного спектра.
3. Показано, что большое избыточное сопротивление, наблюдаемое в магнитных $R\text{Co}_2$ соединениях при приближении к температуре Кюри в парамагнитной области температур, вызывается усилением флуктуаций 3d намагниченности в медленно флуктуирующем обменном поле 4f магнитной подсистемы.
4. Обнаружено новое явление - большое положительное МС в ферромагнитном основном состоянии сплавов $(\text{Y}_{1-x}\text{R}_x)\text{Co}_2$. Развита теоретическая модель этого явления. Новый механизм магнитосопротивления связан с образованием частично упорядоченного основного состояния в метамагнитной 3d системе. Статический магнитный

беспорядок в этой фазе и сильная s-d связь приводят к большому дополнительному сопротивлению, величина которого зависит от соотношения объемных долей фаз с высокой и низкой 3d намагниченностью. Внешнее магнитное поле, а также давление и температура изменяют соотношение этих фаз. Это явление является общим для широкого класса метамагнитных материалов со структурным беспорядком.

5. Исследованы температурные зависимости термоэдс сплавов $(Y_{1-x}R_x)Co_2$ в широкой области составов, включающей как сплавы с однородной магнитной структурой, так и сплавы с частичным магнитным порядком. Показано, что в области частичного магнитного порядка термоэдс определяется рассеянием на границах областей с высокой и низкой намагниченностью системы делокализованных электронов.
6. Обнаружено не ферми-жидкостное поведение электрического сопротивления в сплавах $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$ и $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$. Это открытие расширяет класс материалов, в которых наблюдается не ферми-жидкостное поведение, добавляя к нему метамагнитные сплавы со структурным беспорядком. Исследована термоэдс сплавов в области НФ поведения.

Глава 5

Шпинели

Соединения CuIr_2S_4 и CuIr_2Se_4 , имеющие структуру шпинелей, представляют интересный класс материалов, близких к границе устойчивости металлического состояния. Соединение CuIr_2S_4 при температуре 230 К испытывает переход металл–изолятор [85, 120]. Этот переход сопровождается тетрагональным искажением высокотемпературной структуры с кубической симметрией. Изоструктурное соединение CuIr_2Se_4 при нормальном давлении является металлом при температурах по крайней мере до 0.5 К [65, 83, 133, 157, 158], однако под давлением порядка 4 ГПа это соединение становится при низких температурах также изолятором [64, 177]. Семейство шпинелей AB_2X_4 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ или Cl) привлекает в последние годы значительное внимание из-за большого разнообразия их основного состояния, включающего сверхпроводимость, антиферромагнетизм, тяжелые фермионы, системы с зарядовым упорядочением и спиновой димеризацией. В качестве конкретных примеров изоструктурных соединений можно упомянуть CuRh_2S_4 и CuRh_2Se_4 [84], имеющие сверхпроводящее основное состояние; CuCr_2S_4 является ферромагнетиком с температурой Кюри 377 К [58], а CuCo_2S_4 – антиферромагнетик с температурой Нееля 18 К [132]. Большое разнообразие основных состояний, и определяемое этим многообразие свойств шпинелей, связано со сложным взаимовлиянием кулоновского взаимодействия, геометрической магнитной

фрустрации и сильной электрон–решеточной связи. Из–за сложной кристаллической структуры магнитные и электронные состояния в шпинелях часто имеют высокую степень вырождения и характеризуются сильными флуктуациями. Близость системы к границе устойчивости основного состояния отражается в электронной структуре и может приводить к нетривиальным особенностям в электронном транспорте. Действительно, результаты изучения фотоэмиссионных спектров соединения CuIr_2S_4 указывают на необычные свойства его электронной структуры [108]. В металлической фазе Ir имеет эффективную валентность 3.5. При переходе металл–изолятор происходит зарядовое упорядочение с образованием ионов Ir^{3+} и Ir^{4+} в пропорции 1:1 [12, 106, 108, 132, 150, 154, 158]. Изучение магнитной и кристаллической структуры CuIr_2S_4 с использованием синхротронного рентгеновского излучения и нейтронографии высокого разрешения показали, что при переходе металл–изолятор одновременно с зарядовым упорядочением происходит спиновая димеризация: ионы Ir^{4+} образуют связанную пару - спиновый синглет с нулевым полным магнитным моментом [139]. С димеризацией связана потеря магнитного момента (металлическая фаза парамагнитна) при переходе в фазу изолятора, объясняющая диамагнетизм этой фазы. Само явление спиновой димеризации, хотя и не является уникальным, очень необычно для соединения с существенно трехмерным характером структуры [139].

Наш интерес к этим соединениям связан как раз с многообразием их основных состояний и близостью к границе устойчивости основного состояния. Транспортные свойства соединений, главным образом электропроводность, конечно изучались и ранее. Транспорт, однако, использовался почти исключительно как инструмент для определения характера проводимости или обнаружения фазовых превращений. Часто это использование не основывалось на критическом анализе соответствующей теоретической модели транспорта. Например, в случае шпинели CuIr_2S_4

сопротивление использовалось для определения ширины запрещенной зоны в низкотемпературной фазе изолятора, хотя простой анализ показывает, что сопротивление в этой фазе не описывается простой активационной зависимостью [120, 121].

Поэтому мы поставили своей целью комплексное исследование электронных транспортных свойств шпинелей AB_2X_4 , главным образом $CuIr_2S_4$ и $CuIr_2Se_4$, для того, чтобы определить, описываются ли транспортные свойства этих соединений в рамках стандартных теоретических моделей электронного транспорта в металлах и изоляторах и, если нет – определить существенные характеристики этих свойств. Поскольку механизм проводимости определяет закон зависимости транспортных свойств от температуры, в то время как величина проводимости или другого транспортного коэффициента зависит от многих других факторов, для такого рода исследования очень важно иметь данные о транспортных свойствах в физически широком интервале температур, т.е. интервале, перекрывающем по крайней мере декаду по температуре в области существования каждой из фаз. Второй важной особенностью является одновременное изучение двух транспортных свойств: электросопротивления и термоэдс, которые в некотором смысле образуют минимальный набор, содержащий полную информацию об электронном транспорте в окрестности энергии Ферми. Электросопротивление определяется средней подвижностью электронов вблизи энергии Ферми, а термоэдс пропорциональна – в первом приближении, производной подвижности по энергии.

5.1 Соединения $CuIr_2S_4$ и $CuIr_2Se_4$

Измерения транспортных свойств были выполнены на образцах, приготовленных путем горячего прессования синтезированного материала с последующим спеканием. Плотность таких образцов составляет около 75% от теоретической плотности соответствующего соединения. Задача

получения достаточно крупных – для транспортных измерений, и качественных монокристаллов этих соединений пока не решена. Измерения выполнялись при температурах от 2 К и вплоть до 1000 К.

Результаты измерений сопротивления для обоих соединений показаны на Рис. 5.1 [26, 27]. Две особенности сопротивления очевидны на этом

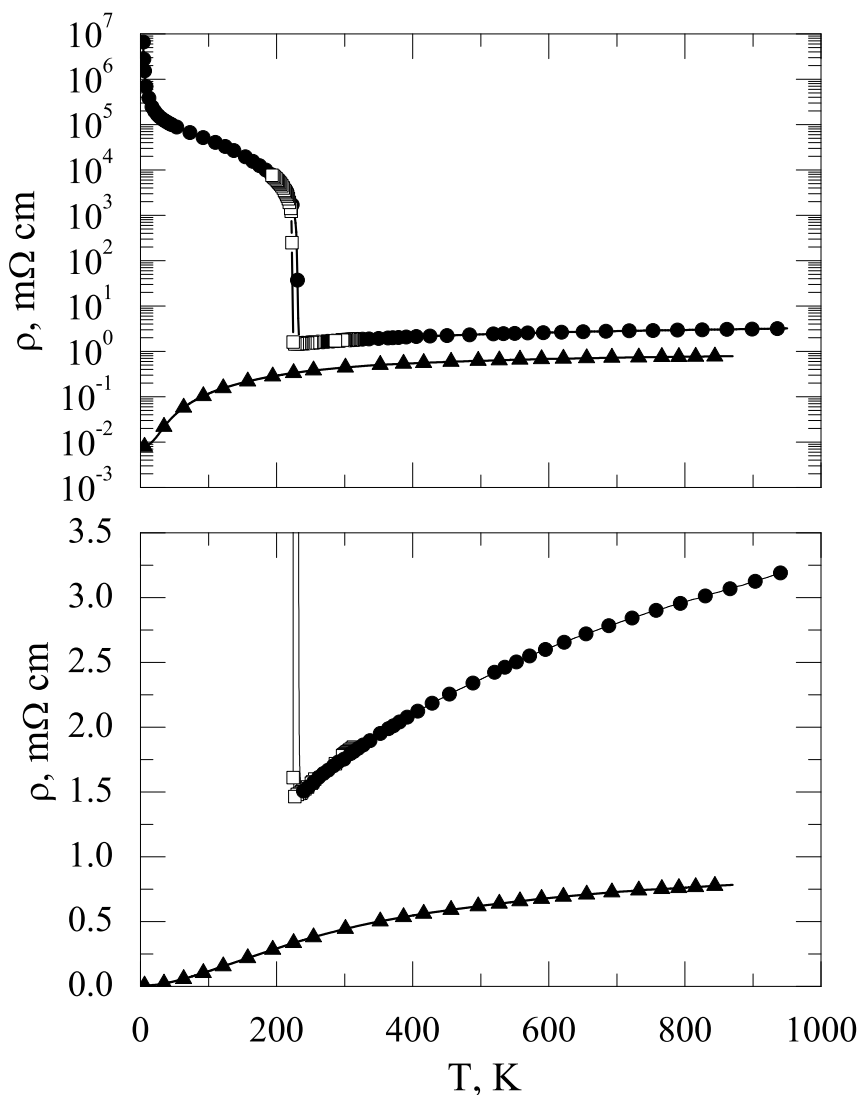


Рис. 5.1: Сопротивление CuIr_2S_4 – ● и CuIr_2Se_4 – ▲. На верхней панели сопротивление показано в логарифмическом масштабе, а на нижней – в линейном.

рисунке: 1. зависимость сопротивления от температуры для обоих соединений нелинейна во всем интервале температур существования метал-

лической фазы (при $T > 230$ К для CuIr_2S_4) и характеризуется отрицательной второй производной по температуре; 2. величина сопротивления, которая при комнатной температуре составляет около $400 \mu\Omega \text{ cm}$ для CuIr_2Se_4 и около $1800 \mu\Omega \text{ cm}$ для CuIr_2S_4 , значительно превосходит общепринятый (хотя и не имеющий строгого обоснования) верхний предел металлического сопротивления в $200 \mu\Omega \text{ cm}$ [147]. Хотя, согласно существующей теории электронного транспорта в металлах, сопротивление при $T > \Theta_D$ – линейная функция температуры [147, 214], как мы уже видели в предшествующих главах, температурные зависимости сопротивления реальных металлов при высоких температурах как правило имеют существенные отклонения от линейности. Некоторые причины этой нелинейности уже обсуждались. Поэтому сам по себе факт нелинейности температурных зависимостей сопротивления не является указанием на какой-то необычный механизм проводимости. Отчасти, причиной большой величины сопротивления обоих соединений является более низкая, чем теоретическая, плотность образцов. Однако этот фактор не может быть единственной причиной столь высокого сопротивления, в особенности в металлической фазе CuIr_2S_4 . Поэтому этот факт заслуживает серьезного внимания, однако получить отсюда полезную информацию весьма затруднительно, поскольку, как уже отмечалось, величина сопротивления зависит от множества параметров. Поэтому мы уделим основное внимание анализу температурных зависимостей сопротивления и термоэдс.

Как известно, теория электронного транспорта в металлах дает определенные результаты для типа зависимости сопротивления от температура в двух пределах:

1. В пределе низких температур $T \ll \Theta_D$ сопротивление согласно теории меняется с температурой как $\rho - \rho_0 = AT^m$, где m находится в диапазоне от 2 до 6, в зависимости от доминирующего механизма

рассеяния.

2. В пределе высоких температур $T \gg \Theta_D$ сопротивление должно быть линейной функцией температуры. Как уже отмечалось, такая линейность почти никогда реально не наблюдается.

Экспериментальное сопротивление CuIr_2Se_4 при температурах ниже 10 К меняется с температурой приблизительно как $\rho \propto T^4$. В рамках обычной теории электронного транспорта это означает, что основным механизмом проводимости является электрон–фононное рассеяние. Однако, сопротивление CuIr_2Se_4 в интервале 0–10 К меняется всего на $1 \mu\Omega \text{ cm}$ – всего лишь около 0.25% величины сопротивления при комнатной температуре. Поэтому возникает вопрос о том, насколько степенной закон соответствует реальному механизму проводимости в этом соединении. На Рис. 5.2 показана зависимость логарифмической производной сопротивления $\frac{1}{\rho - \rho_0} \frac{d\rho}{dT}$ от температуры в двойном логарифмическом масштабе. Для степенной зависимости $\rho = AT^m + \rho_0$ логарифм производной имеет вид:

$$\ln \frac{1}{\rho - \rho_0} \frac{d\rho}{dT} = \ln m - \ln T, \quad (5.1)$$

т.е. является линейной функцией логарифма температуры с наклоном -1. Экспериментальная зависимость имеет две области линейного изменения: при температурах ниже приблизительно 200 К линейная зависимость имеет наклон, близкий к -1.5, а при более высоких температурах наклон равен -2. Эти значения наклона зависимости $\ln \frac{1}{\rho - \rho_0} \frac{d\rho}{dT}$ от $\ln T$ соответствуют экспоненциальной зависимости сопротивления от температуры:

$$\rho - \rho_0 = a \exp \left[- \left(\frac{T^*}{T} \right)^n \right], \quad (5.2)$$

где $n = 0.5$ или 1 , соответственно. Такой тип зависимости сопротивления от температуры кажется очень необычным для металла, поэтому первый вопрос – о надежности определения типа этой зависимости. Результаты,

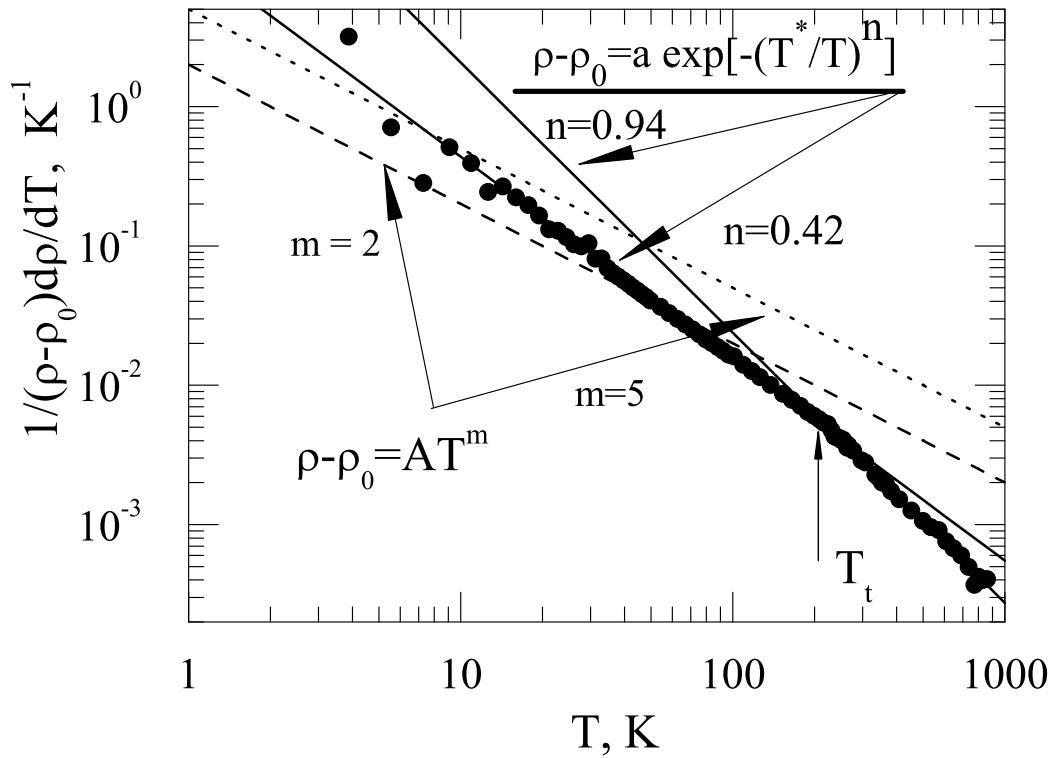


Рис. 5.2: Логарифмическая производная сопротивления соединения CuIr_2Se_4 в двойном логарифмическом масштабе. Пунктирные линии показывают производную для степенной зависимости сопротивления с показателями $m = 2$ (электрон-электронное рассеяние) и $m = 5$ (электрон-фононное рассеяние).

показанные на Рис. 5.2, демонстрируют, что различие между степенной температурной зависимостью сопротивления и экспоненциальной значительно превосходит экспериментальный разброс в определении $\ln \frac{1}{\rho - \rho_0} \frac{d\rho}{dT}$, т.е. есть серьезные основания считать, что зависимость сопротивления от температуры соединения CuIr_2Se_4 описывается экспоненциальным законом, по крайней мере выше 10 К и до 900 К. Рис. 5.3 демонстрирует точность, с которой зависимость 5.2 ($n = 0.42$ при $T < 210$ К, $n = 0.94$ при $T > 210$ К) ложится на экспериментальные точки. Заметим, что степенные зависимости сопротивления от температуры надежно наблюдались в значительно более узком диапазоне температур, обычно при 1 К – 10 К.

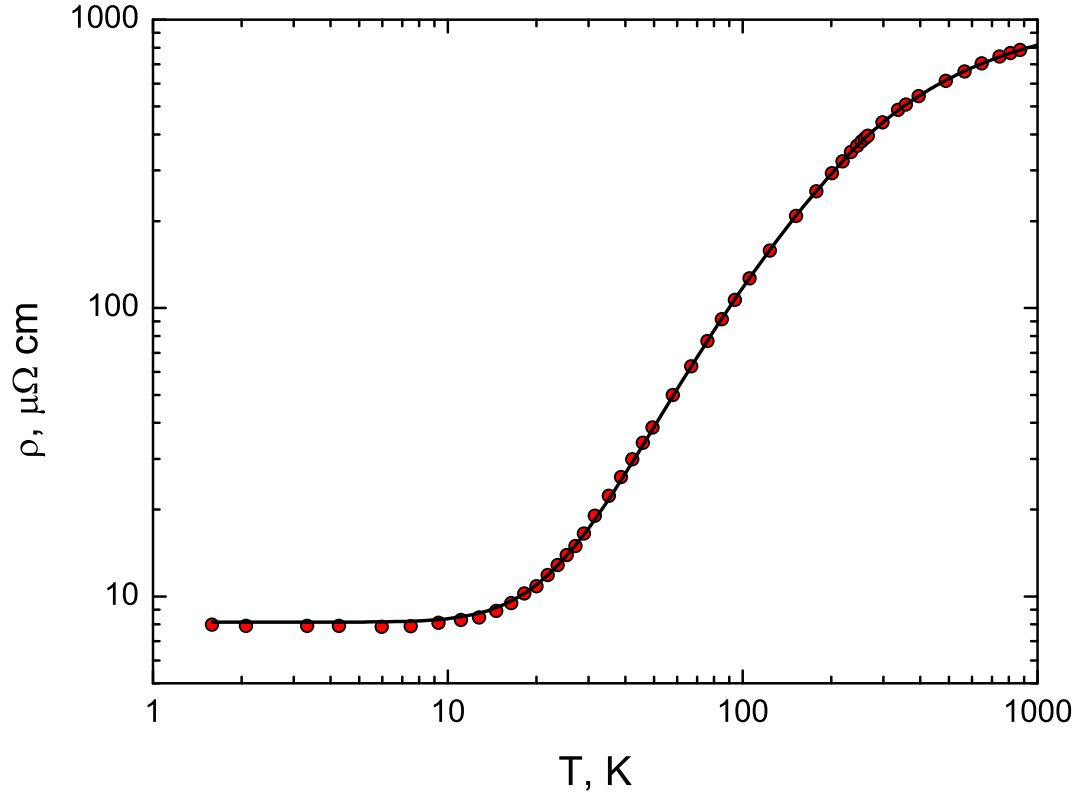


Рис. 5.3: Сопротивление соединения CuIr_2Se_4 в зависимости от температуры в двойном логарифмическом масштабе. Точки – экспериментальные данные, линии – функция 5.2 (Для ясности только небольшая часть экспериментальных точек показана на рисунке).

Подобные (экспоненциальные) зависимости сопротивления от температуры наблюдались и ранее для других соединений. Наиболее известный пример – сопротивление соединения Nb_3Sn [174]. Авторы показали, что сопротивление сверхпроводящего соединения Nb_3Sn при температурах от 18 К до 850 К (верхняя граница измерений) с высокой точностью следует выражению:

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 T + \rho_2 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right), \quad (5.3)$$

где $T_0=85$ К. Аналогичному выражению следует сопротивление шпинеле-

Таблица 5.1:

0 – 210 К			210 – 1000 К		
ρ_0	a	T*	ρ_0	a	T*
8.14	4794	2371	15	1082	278

лей CuRh_2Se_4 и CuRh_2S_4 [84], отметим, что оба соединения – сверхпроводники. Экспериментальное сопротивление CuIr_2Se_4 при $T > 210$ К также можно аппроксимировать выражением 5.3, однако относительный вклад линейного члена оказывается очень маленьким: он не превышает 5% при $T = 1000$ К. При низких температурах хорошее приближение к экспериментальным данным обеспечивает функция

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 T^2 + \rho_2 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{0.5} \right], \quad (5.4)$$

при этом член, пропорциональный квадрату температуры, при $T = 10$ К составляет около 15% от $\rho - \rho_0$.

В любом случае, экспоненциальный член представляет подавляющий вклад в полное сопротивление при температурах выше 10 К. Этот результат указывает на то, что механизм проводимости в этих материалах фундаментально отличается от проводимости в обычных металлах. В последнем случае сопротивление меняется с температурой по степенному закону, который является результатом неактивационного рассеяния электронов проводимости, т.е. рассеяния, амплитуда которого не равна нулю при любой конечной температуре. Напротив, экспоненциальный член в сопротивлении означает, что рассеяние электронов проводимости носит активационный характер, и ниже некоторой характеристической температуры амплитуда рассеяния экспоненциально мала. Еще одно следствие этого типа зависимости сопротивления от температуры это то, что сопротивление в этом случае ограничено в пределе высоких температур. Это имеет отношение к старой проблеме “насыщения” сопротивления и является указанием на то, что, по крайней мере в некоторых случаях,

сопротивление металла действительно ограничено сверху при высоких температурах [111]. Надо сказать, что механизмы, которые могут приводить к экспоненциальной зависимости амплитуды рассеяния электронов проводимости от температуры рассматривались давно. Видимо первый такой механизм был предложен Вильсоном в 1938 г. [172]. Он основан на известной модели s–d рассеяния Мотта, в которой высокоподвижные s – электроны рассеиваются в d – области поверхности Ферми с низкой подвижностью. В том случае, если s – и d – листы поверхности Ферми разделены в k – пространстве зазором k_{\min} , s – d рассеяние становится невозможным, если волновой вектор рассеивателя (обычно это фононы) меньше k_{\min} . Это происходит при низких температурах, когда возбуждены фононы только с маленькими волновыми векторами. Этот механизм приводит к активационной зависимости амплитуды рассеяния, а следовательно и сопротивления, от температуры. Вторым вариантом этого механизма реализуется, когда плотность d – состояний на уровне Ферми равна нулю, но вблизи от E_F находится край d зоны. В этом случае при низких температурах, когда энергия фононов меньше расстояния от края d зоны до уровня Ферми, амплитуда рассеяния s – электронов в d зону будет экспоненциально мала и сопротивление будет иметь активационную температурную зависимость.

Еще один механизм активационной зависимости сопротивления от температуры был предложен Эллиоттом [56] для объяснения некоторых аномалий в температурных зависимостях сопротивления редкоземельных металлов. Он связан с рассеянием электронов проводимости на флуктуациях потенциала, определяемых различным возбуждением локализованных уровней энергии, расщепленных кристаллическим полем. При низких температурах все ионы находятся в основном состоянии и электрон проводимости “видит” один и тот же потенциал в каждом узле решетки, поэтому рассеяния нет. При температурах порядка энергии

кристаллического расщепления (в случае РЗМ – 4f уровней) часть ионов находится в возбужденном состоянии, поэтому появляются флуктуации потенциала, приводящие к рассеянию. Этот механизм также приводит к активационной зависимости сопротивления от температуры.

И наконец, активационный тип зависимости сопротивления от температуры возможен в одномерных проводниках, по-видимому этот механизм не актуален для рассматриваемых здесь материалов – все они являются существенно трехмерными проводниками.

Согласно расчетам электронной структуры соединения CuIr_2S_4 [132] в металлической фазе основной вклад в плотность электронных состояний вблизи энергии Ферми связан с 3p орбиталями серы и 5d орбиталями иридия. Электронная структура CuIr_2Se_4 очень близка к электронной структуре металлической фазы CuIr_2S_4 [108]. Присутствие значительного вклада d компоненты в плотность состояний на уровне Ферми благоприятствует реализации модели s–d рассеяния Мотта и одного из связанных с ней механизмов активационной температурной зависимости сопротивления. К тому же, результаты по фотоэмиссии [108] указывают на возможность наличия над уровнем Ферми пика в плотности состояний с большой амплитудой. Это могло бы объяснить активационное сопротивление при $T > 200$ К и согласуется с положительной термоэдс. Надо заметить однако, что в теоретической зонной структуре CuIr_2S_4 [132] плотность состояний непосредственно выше энергии Ферми почти не зависит от энергии, ближайший пик DOS находится на расстоянии около 0.3 eV от E_F , что на порядок больше энергетического масштаба, важного для транспорта при температурах порядка комнатной. Более того, имеется и ряд особенностей в транспорте, которые трудно объяснить в простой модели, основанной на s–d рассеянии. К этим особенностям относятся следующие:

1. Смена типа активационной зависимости сопротивления от темпера-

туры в районе 200 К ($n \approx 0.5$ при $T < 200$ К на $n \approx 1$ при $T > 200$ К). Активационную зависимость с $n = 0.5$ нельзя объяснить в рамках s-d модели.

2. Очень высокое для металлов сопротивление: более $400 \mu\Omega$ см для CuIr_2Se_4 и более $1500 \mu\Omega$ см для CuIr_2S_4 при комнатной температуре. При этом принятая для металлов интегральная характеристика чистоты материала RRR имеет для CuIr_2Se_4 очень неплохое значение, около 50.
3. Быстрый рост сопротивления CuIr_2Se_4 под давлением [64, 175], приводящий в конечном итоге к переходу металл–изолятор.

Мы продолжим обсуждение механизма проводимости в CuIr_2Se_4 позднее.

Сейчас вернемся к экспериментальным результатам. На Рис. 5.4 показана логарифмическая производная сопротивления (для металлической фазы) и проводимости (для изолятора) соединения CuIr_2S_4 в зависимости от логарифма температуры. В металлической фазе, т.е. выше 230 К, сопротивление CuIr_2S_4 меняется с температурой по такому же закону как и сопротивление CuIr_2Se_4 – при температурах ниже 200 К:

$$\rho = A \exp \left[- \left(\frac{T^*}{T} \right)^{0.5} \right].$$

В этом соединении, в отличие от CuIr_2Se_4 в исследованном интервале температур не наблюдается изменения показателя n с 0.5 на 1. Возможно, значение $n = 0.5$ является индикатором близости к переходу металл–изолятор, и в соединении CuIr_2S_4 смена значения n происходит при более высоких температурах.

Температурная зависимость проводимости при низких температурах не является чисто активационной, как в случае классического изолятора. Эта зависимость описывается законом

$$\sigma = B \exp \left[- \left(\frac{T^*}{T} \right)^{0.5} \right], \quad (5.5)$$

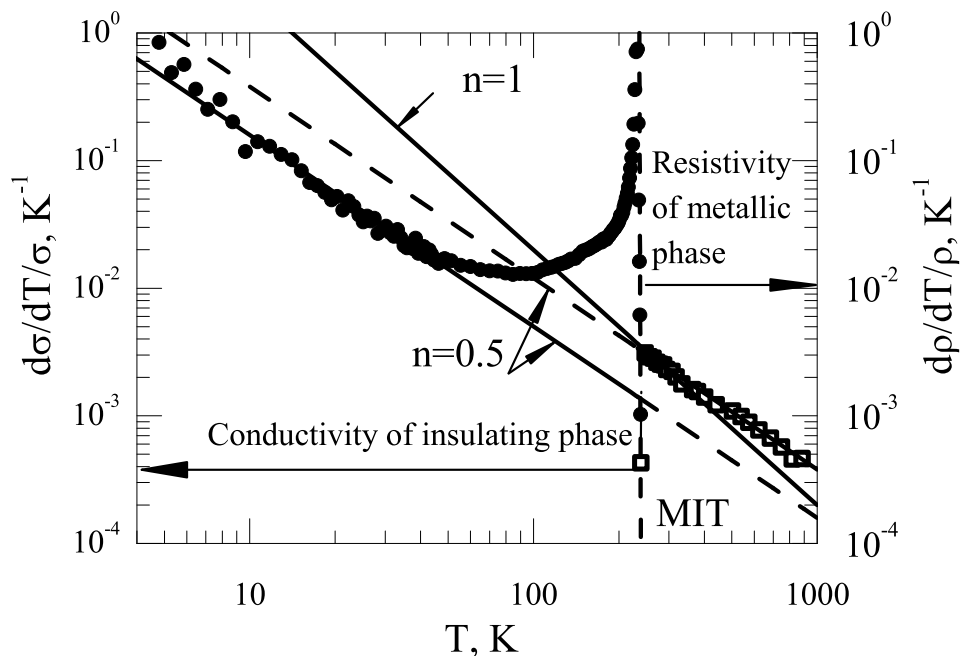


Рис. 5.4: Температурная зависимость логарифмической производной сопротивления (для металлической фазы) и проводимости (для изолятора) соединения CuIr_2S_4 в двойном логарифмическом масштабе.

который формально соответствует прыжковому механизму проводимости Эфроса–Шкловского [55]. В этом контексте интересно сравнить сопротивление образцов, приготовленных в разных условиях и в силу этого имеющих разную чистоту. Процесс приготовления образца включает операцию измельчения синтезированного соединения перед прессованием и спеканием. Обычно эта операция производится на воздухе, что вызывает значительное загрязнение материала кислородом. Для определения степени влияния этого загрязнения на свойства соединения CuIr_2S_4 оно было приготовлено без контакта с кислородом на всех стадиях синтеза и последующего формирования. Согласно оценке по результатам сканирующей электронной микроскопии, концентрация кислорода в образцах, приготовленных по этой технологии в 5 раз меньше, по сравнению с образцами, приготовленными по обычной технологии [179]. Рису-

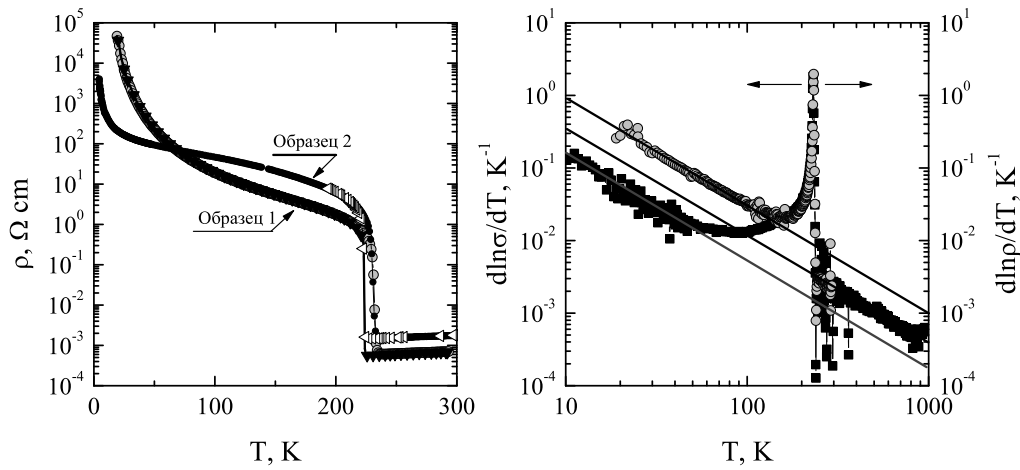


Рис. 5.5: Левая панель – сопротивление двух образцов соединения CuIr_2S_4 в зависимости от температуры. Образец 1 приготовлен по технологии, исключающей доступ кислорода на всех стадиях синтеза соединения и формирования образца; образец 2 приготовлен по обычной технологии. Правая панель – логарифмическая производная проводимости (сопротивления – для металлической фазы) этих образцов в двойном логарифмическом масштабе.

нок 5.5 показывает сопротивление и логарифмическую производную сопротивления по температуре для образцов, приготовленных по этим двум технологиям. Сопротивление более чистого образца значительно меньше в металлической фазе и непосредственно ниже температуры перехода металл–изолятор. Однако при низких температурах сопротивление этого образца выше сопротивления образца с большим содержанием кислорода. Это обстоятельство согласуется с прыжковым механизмом проводимости: плотность примесных уровней в менее чистом образце выше, поэтому низкотемпературная проводимость этого образца также выше. Кажется, что температурные зависимости сопротивления образцов 1 и 2 в фазе изолятора совершенно разные. Но на самом деле, как показывает правая панель рисунка 5.5, они обе следуют одному закону, но с разной энергией активации T^* . Как и следовало ожидать, энергия активации

прыжка в более чистом образце выше. При этом температура перехода металл–изолятор, ширина гистерезиса при переходе и амплитуда изменения сопротивления при переходе для образцов 1 и 2 совпадают.

Самым интересным фактом является идентичность температурных зависимостей проводимости фазы изолятора и сопротивления металлической фазы: наклон зависимости логарифмической производной от логарифма температуры для проводимости фазы изолятора совпадает с наклоном логарифмической производной сопротивления металлической фазы, Рис. 5.5. Эта идентичность дает основания для предположения о том, что механизм, обеспечивающий проводимость в фазе изолятора, является также механизмом рассеяния электронов проводимости в металлической фазе. Мы полагаем, что в обеих фазах существуют электронные возбуждения с очень низкой подвижностью, природа этих возбуждений пока не ясна, но они определенно связаны с близостью системы к границе устойчивости металлического состояния. В фазе изолятора эти возбуждения обеспечивают проводимость, а в металлической фазе являются основным каналом рассеяния для электронов проводимости. Аналогичный механизм определяет и температурную зависимость сопротивления CuIr_2Se_4 ниже 200 К. Смена типа температурной зависимости в районе 200 К по-видимому связана с возрастающей неустойчивостью металлической фазы при понижении температуры. Эта смена отмечается также и на других свойства соединения. На Рис. 5.6 вместе с логарифмической производной сопротивления показаны производная термоэдс и магнитосопротивление соединения CuIr_2Se_4 . Все свойства имеют особенность при одной и той же температуре $T_t \approx 200$ К. Является ли близость T_t к температуре перехода металл–изолятор в CuIr_2Se_4 случайным совпадением, или же в этой близости отражается фундаментальное свойство структуры соединений, пока не ясно. Отметим, что фотоэмиссионные спектры CuIr_2Se_4 , измеренные при 250 К, указывают на большие значения DOS на

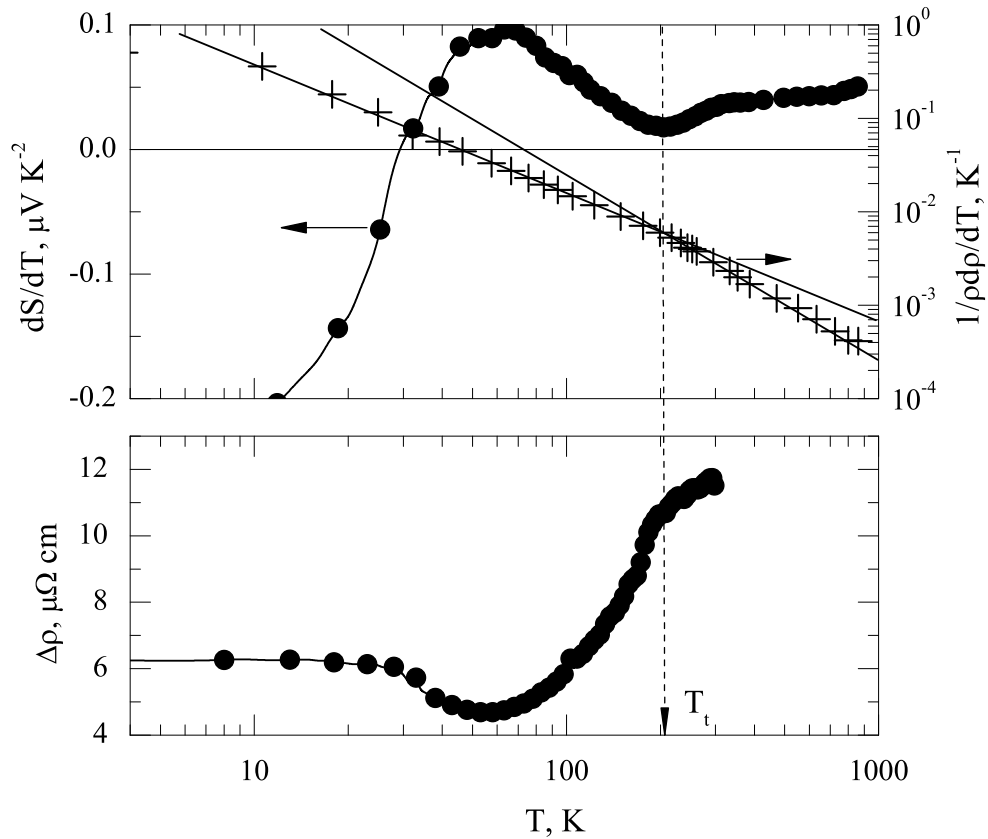


Рис. 5.6: Верхняя панель: производная термоэдс по температуре (●) и логарифмическая производная сопротивления по температуре (+) для $CuIr_2Se_4$ в зависимости от логарифма температуры. На нижней панели – магнитосопротивление соединения, в поле 15 тесла.

уровне Ферми по сравнению со спектрами, измеренными при 30 К [108].

Термоэдс обоих соединений показана на Рис. 5.7. При высоких температурах термоэдс обоих соединений положительна и аномально велика для металла. В первом приближении термоэдс линейно зависит от температуры. Переход металл-изолятор в $CuIr_2S_4$ отражается значительным ростом термоэдс с хорошо выраженным температурным гистерезисом. Рисунок 5.8 показывает термоэдс и сопротивление $CuIr_2S_4$ в окрестности температуры перехода. Термоэдс меняется при переходе значительно более плавно, чем сопротивление. Ширина перехода по термоэдс более чем

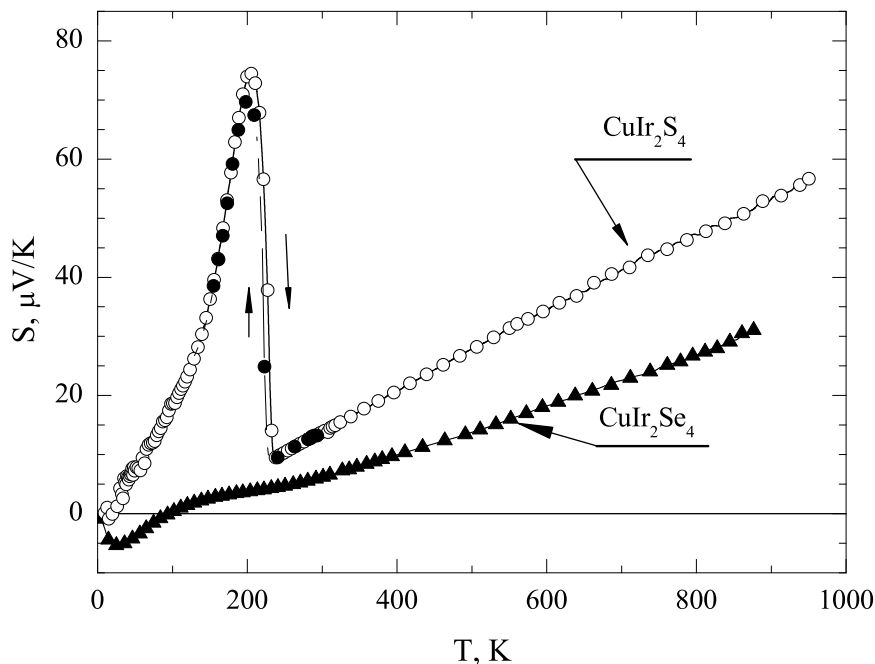


Рис. 5.7: Термоэдс CuIr_2Se_4 и CuIr_2S_4 в зависимости от температуры.

в 2 раза превосходит ширину гистерезиса в сопротивлении. Такая разница возможно указывает на сосуществование металлической фазы и фазы изолятора в широкой области температур ниже температуры перехода. Термоэдс двухкомпонентной смеси определяется в основном свойствами более проводящей компоненты. Сопротивление же сильно зависит от микроструктуры смеси и может быть близко к сопротивлению менее проводящей компоненты даже при ее небольшом объемном содержании [86]. Поведение термоэдс и сопротивления в окрестности перехода можно объяснить, если предположить, что непосредственно ниже температуры перехода в соединении содержится значительное количество металлической фазы, которое убывает с понижением температуры. При каждой температуре ниже перехода существует равновесное соотношение между количеством металлической фазы и фазы изолятора. Это предположение согласуется с более быстрым, по сравнению с выражением 5.5, ростом

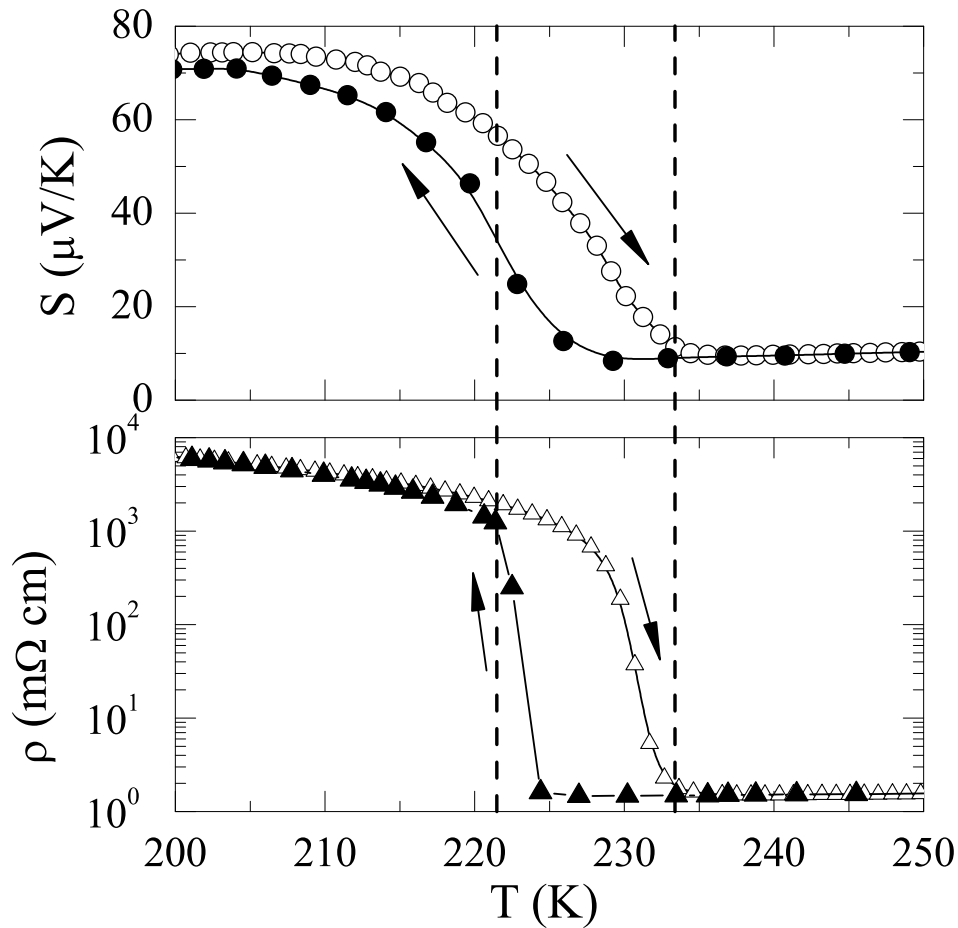


Рис. 5.8: Верхняя панель: термоэдс, нижняя панель: сопротивление CuIr_2S_4 в зависимости от температуры. Вертикальные линии показывают конец перехода по сопротивлению при охлаждении и нагревании. Стрелки показывают направление изменения температуры.

проводимости CuIr_2S_4 при температурах выше 50 K.

Перейдем теперь к анализу температурных зависимостей термоэдс во всем температурном диапазоне. В принципе, термоэдс любого материала включает в себя две компоненты: диффузионную термоэдс S_d , возникающую из-за зависимости подвижности носителей заряда от энергии; и термоэдс увлечения S_g , которая связана с передачей электронам проводимости неравновесного импульса от потока системы незаряженных возбуждений в градиенте температуры. Обычно подразумевается поток

фононов и, соответственно, термоэдс фононного увлечения [210, 211], хотя, как мы видели выше, возможно увлечение и, например, магнитными возбуждениями. Полная термоэдс проводника равна сумме этих двух вкладов: $S = S_d + S_g$. Диффузионная термоэдс при достаточно низких температурах, когда доминирует один механизм рассеяния, а температура значительно ниже, чем масштаб особенностей электронного спектра, пропорциональна температуре: $S_d = aT$. Термоэдс фононного увлечения $S_g \propto T^3$ при $T \ll \Theta_D$ и $S_g \propto \frac{1}{T}$ в пределе высоких температур [6, 211]. S_g достигает максимального значения при температурах в районе от $\frac{\Theta_D}{6}$ до $\frac{\Theta_D}{3}$. Таким образом, при низких температурах термоэдс нормального металла должна содержать два вклада, линейный по температуре диффузионный вклад, и термоэдс увлечения, пропорциональную T^3 :

$$S = aT + bT^3. \quad (5.6)$$

Стандартный метод разделения этих двух вкладов – построение зависимости S/T от T^2 . Такая зависимость показана на Рис. 5.9. Очевидно, что экспериментальная термоэдс не следует ожидаемому для металла закону 5.6. Приведенный на этом же рисунке график зависимости термоэдс от температуры в двойном логарифмическом масштабе указывает, что термоэдс при $T > 10$ К зависит от температуры как $S = aT^{1.5}$. Это подтверждается линейной зависимостью S/T от \sqrt{T} , приведенной на том же рисунке. Этот тип зависимости термоэдс от температуры совершенно не обычен для металла. Нет никаких теоретических моделей, которые бы приводили к подобной зависимости термоэдс от температуры. При этом, наблюдаемую зависимость нельзя объяснить конкуренцией разных механизмов рассеяния, поскольку при рассматриваемых температурах, как следует из температурной зависимости сопротивления (Рис. 5.3), подавляющий вклад в сопротивление дает не зависящее от температуры примесное рассеяние. Более того, как показывает Рис. 5.10, при высоких температурах – выше 200 К, когда доминирующим является зависящее

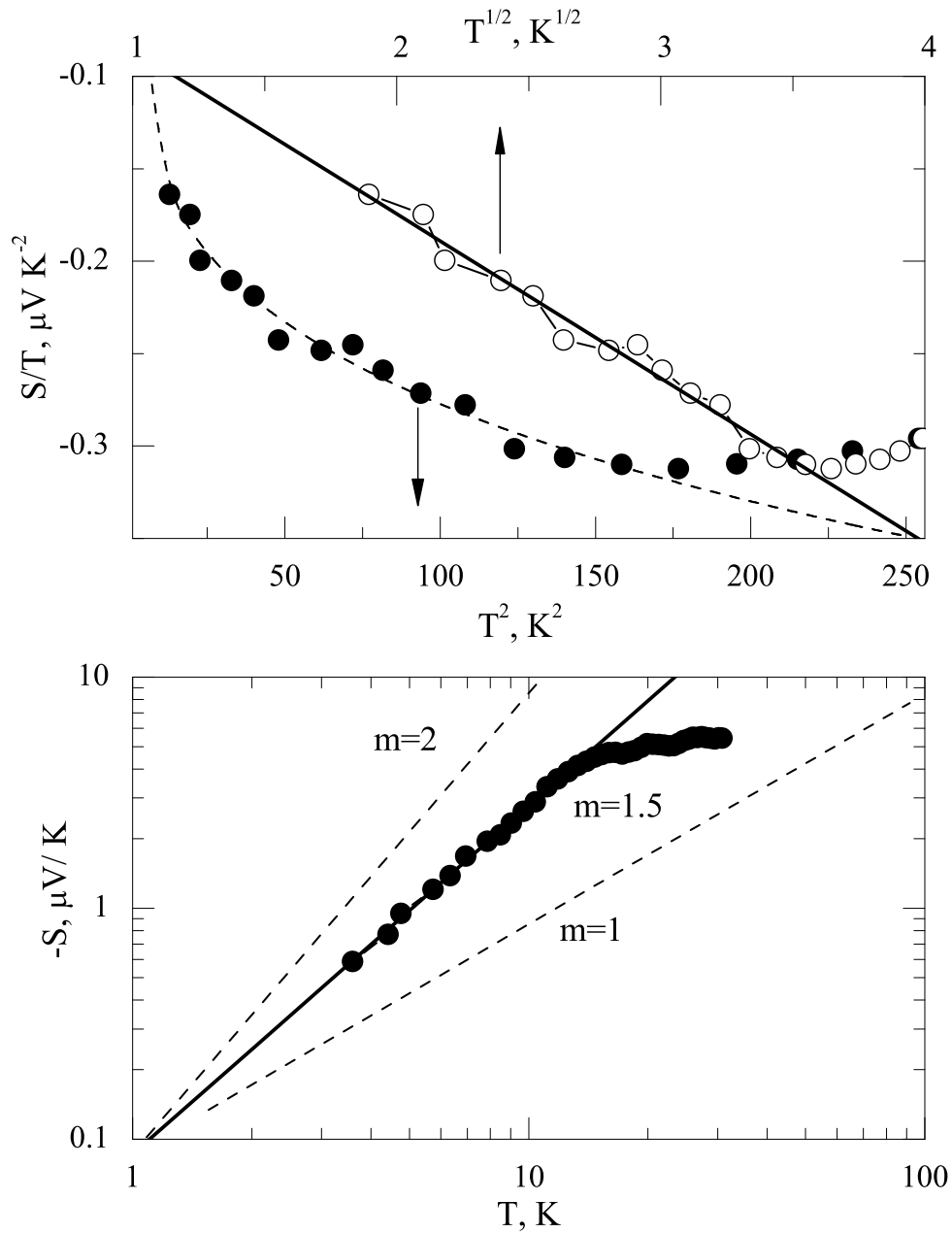


Рис. 5.9: Верхняя панель показывает зависимость S/T соединения CuIr_2Se_4 от температуры в двух нелинейных масштабах: нижняя абсцисса T^2 , верхняя абсцисса \sqrt{T} . На нижней панели $-S$ в зависимости от температуры показана в двойном логарифмическом масштабе. m -показатель степени в зависимости $S = aT^m$.

от температуры рассеяние, термоэдс меняется с температурой также по этому закону. Это обстоятельство указывает на то, что пропорциональ-

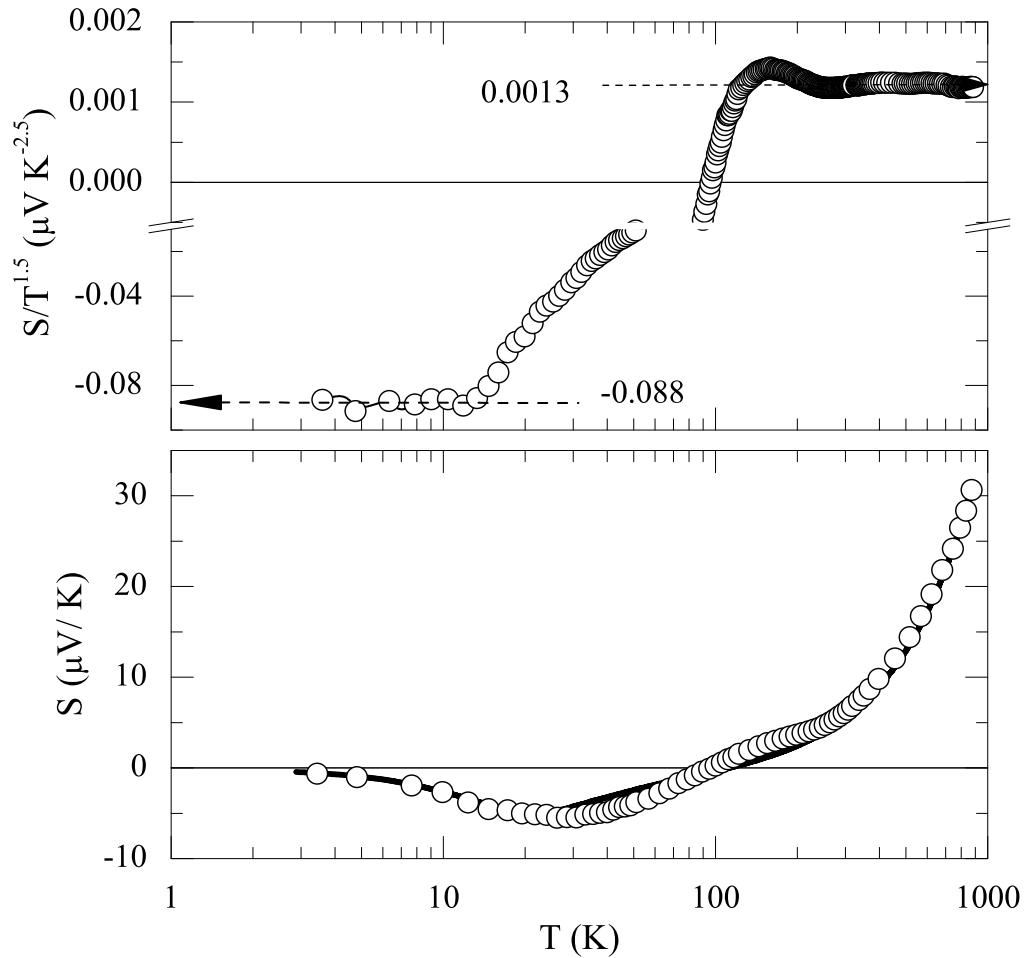


Рис. 5.10: Зависимость $S/T^{1.5}$ соединения CuIr_2Se_4 от температуры. Ниже 13 К и выше 200 К это отношение не зависит от температуры, т.е. при этих температурах $S \propto T^{1.5}$.

ность термоэдс $T^{1.5}$ не связана с каким-либо механизмом рассеяния, а является фундаментальным свойством электронной структуры этого соединения. Поведение же в промежуточной области температур связано со сменой основного механизма рассеяния. На нижней панели Рис. 5.10 показана экспериментальная термоэдс и термоэдс, рассчитанная по модифицированной формуле сложения для двух механизмов рассеяния:

$$S = S_{\text{imp}} \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{1.5} + S_t \left(\frac{\rho_t}{\rho} \right)^{1.5},$$

где $S_{\text{imp}} = -0.088T^{1.5}$, $S_t = 0.0013T^{1.5}$, $\rho_0 = 8 \mu\Omega \text{ cm}$, $\rho_t = \rho - \rho_0$, а ρ – полное экспериментальное сопротивление. Эта формула сложения формально не верна, однако она согласуется с формулой Мотта для термоэдс в пределах, когда основной вклад связан только с одним механизмом рассеяния. Как видно из рисунка, расчетная зависимость очень неплохо воспроизводит общий характер зависимости термоэдс от температуры.

Термоэдс CuIr_2S_4 при высоких температурах, в металлической фазе, значительно больше термоэдс CuIr_2Se_4 и зависит от температуры медленнее, чем по линейному закону. Эти отличия коррелируют с большей величиной сопротивления этого соединения и с различием в температурных зависимостях сопротивления: сопротивление CuIr_2Se_4 меняется с температурой согласно выражению 5.2 с $n = 1$, в то время как для сопротивления CuIr_2S_4 в металлической фазе $n = 0.5$.

В фазе изолятора CuIr_2S_4 данные о проводимости согласуются с прыжковым механизмом Эфроса–Шкловского. Согласно теории при прыжковом механизме проводимости низкотемпературная термоэдс зависит от температуры как $S = \beta\sqrt{T}$ [191]. Наши экспериментальные данные во всяком случае не противоречат такой зависимости. Однако, из-за трудности измерения термоэдс образцов с очень высоким сопротивлением, качество данных не достаточно высоко, чтобы сделать определенный вывод о характере зависимости $S(T)$.

5.2 Сплавы $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ и $\text{Cu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{S}_4$.

Согласно расчетам электронной структуры основной вклад в плотность электронных состояний вблизи энергии Ферми в металлической фазе CuIr_2S_4 связан с 5d состояниями Ir и 3p состояниями серы [132]. Возможно это редкий пример системы, в которой проводимость обеспечивается в основном электронами, находящимися в d состояниях. Эту ситуацию следует отличать от ситуации для большинства переходных металлов и

многих соединений, в которых d орбитали также дают основной вклад в полную плотность электронных состояний на уровне Ферми, но проводимость осуществляется по s – p состояниям с высокой подвижностью.

Изучение сплавов с изовалентным замещением серы на селен показало, что такое замещение быстро подавляет переход металл–изолятор и сильно влияет на транспорт как в металлической фазе, так и в фазе изолятора [121].

Замещение иридия на никель также приводит к быстрому подавлению перехода металл–изолятор с ростом содержания никеля и появлению локализованного магнитного момента [59]. Поскольку $5d$ – состояния иридия дают основной вклад в полную DOS на уровне Ферми, не удивительно, что такое замещение сильно влияет как на термодинамические, так и на транспортные свойства.

Замещение меди на другой элемент казалось бы должно в наименьшей степени влиять на электронные свойства соединения, зависящие от электронной структуры в окрестности энергии Ферми, поскольку вклад состояний меди в DOS в этой области энергий очень мал. Однако, изучение сплавов $Cu_{1-x}Zn_xIr_2S_4$ показало, что замещение меди на цинк также приводит к очень быстрому подавлению перехода металл–изолятор и появлению в сплавах сверхпроводящего основного состояния [42, 178]. Эти результаты демонстрируют, что природа основного состояния в соединении $CuIr_2S_4$ зависит от деликатного баланса различных взаимодействий.

Мы рассмотрим здесь, как приближение к фазовой границе в сплавах на основе $CuIr_2S_4$ влияет на транспорт в нормальном состоянии. На Рис. 5.11 показано сопротивление нескольких сплавов $Cu_{1-x}Zn_xIr_2S_4$ в зависимости от температуры. Сопротивление сплавов в металлической фазе растет с увеличением содержания Zn, в то время как температура перехода металл–изолятор и сопротивление в фазе изолятора – быстро падают. Сплав с $x=0.3$ является сверхпроводником с температурой пере-

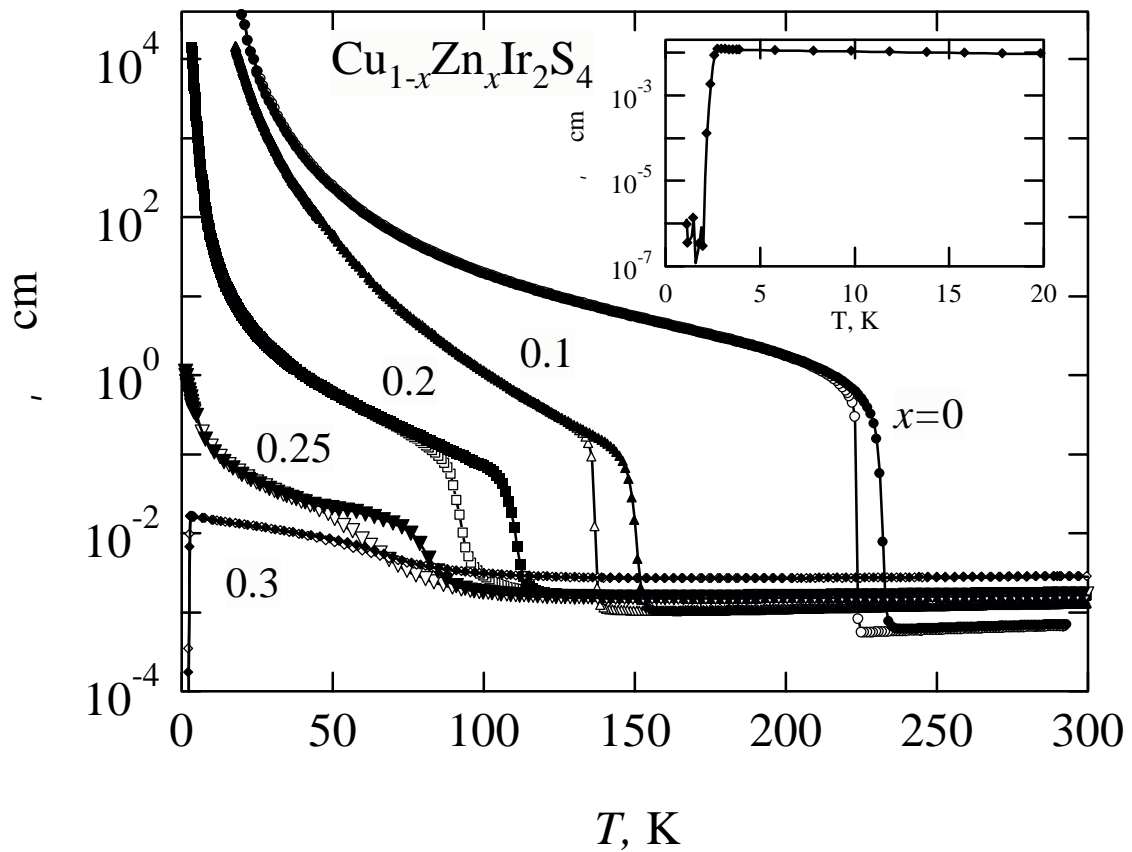


Рис. 5.11: Сопротивление сплавов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ в зависимости от температуры. На вставке показано сопротивление сплава $x = 0.3$ вблизи от температуры сверхпроводящего перехода ($T_c = 2.9$ K).

хода в сверхпроводящее состояние около 3 K. При дальнейшем увеличении содержания цинка температура сверхпроводящего перехода медленно уменьшается, однако сплавы остаются сверхпроводящими вплоть до $x=0.8$ [42]. Для определения типа зависимости сопротивления от температуры на Рис. 5.12 показана логарифмическая производная сопротивления по температуре в двойном логарифмическом масштабе. Нижняя граница на этих графиках определяется возможностями высококачественного измерения сопротивления высокоомных образцов. Из этих зависимостей следует, что сопротивление шпинели CuIr_2S_4 и сопротивление сплава с $x=0.2$ в фазе изолятора меняются с температурой как $\rho = A \exp\left(\frac{T^*}{T}\right)^{0.5}$ (характеристическая температура T^* сплава меньше, чем характеристическая температура чистого соединения). Сопротивление сплава $x=0.25$

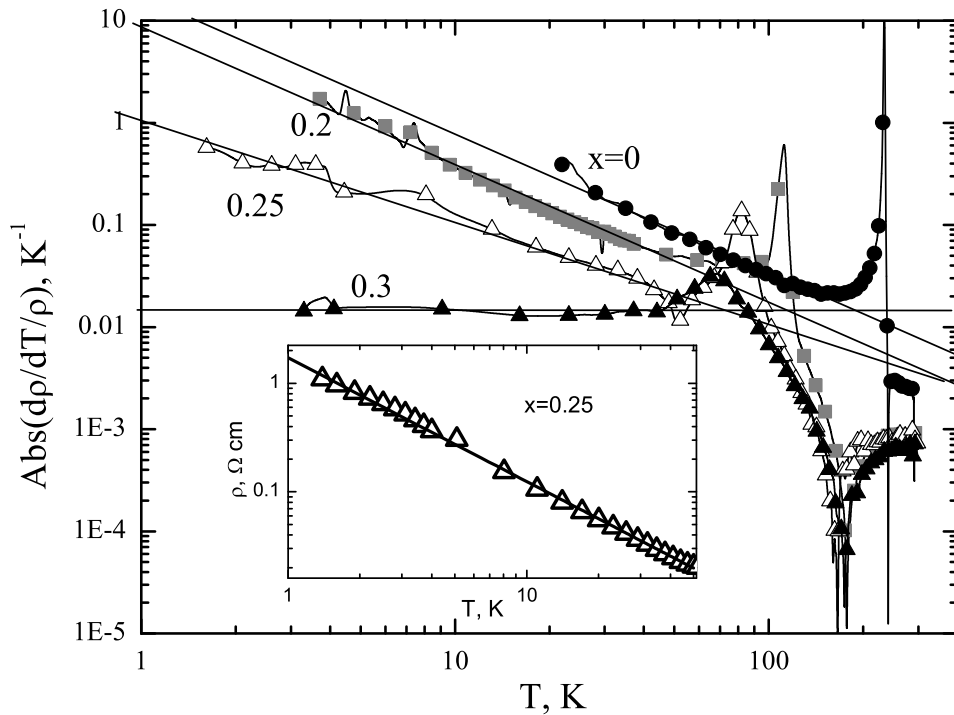


Рис. 5.12: Логарифмическая производная сопротивления сплавов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ в зависимости от температуры в двойном логарифмическом масштабе. На вставке показано сопротивление сплава $x=0.25$ и степенная функция $\rho = BT^{-1.14}$

зависит от температуры по степенному закону: $\rho = BT^n$, где $n = -1.14$. Зависимость сопротивления сверхпроводящего сплава $x=0.3$ от температуры по логарифмической производной определить нельзя: почти не зависящая от температуры логарифмическая производная согласуется, в пределах экспериментальной ошибки, как с экспоненциальной зависимостью вида $\rho = B \exp\left(\frac{T}{T^*}\right)$, так и со степенной зависимостью. Таким образом, экспериментальные данные указывают, что в фазе изолятора при приближении к границе сверхпроводящей фазы, экспоненциальная зависимость сопротивления, соответствующая прыжковому механизму проводимости, сменяется степенной зависимостью. Похожая смена типа температурной зависимости сопротивления наблюдалась в пленках ком-

позитов сверхпроводник–изолятор [66]. Хотя для “нормального” изолятора при низких температурах сопротивление должно экспоненциально расти с понижением температуры, в гранулированных металл–изолятор композитах существуют механизмы, которые могут приводить к степенной зависимости $\rho = BT^n$, которая при $n \ll 1$ практически совпадает с логарифмической зависимостью $\rho = A(1 - n \ln T)$ [11, 54]. Механизм проводимости в этом режиме связан с туннелированием между проводящими гранулами. Согласно результатам [42] сплавы $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ вблизи порога глобальной сверхпроводимости представляют собой двухфазные системы. Хотя природа и проводимость второй фазы в [42] не определены, вполне вероятно, что эта фаза является проводящей, а глобальная проводимость обеспечивается туннелированием между этими проводящими областями. Подобный сценарий согласуется со степенным законом зависимости сопротивления вблизи границы сверхпроводящего состояния.

В металлической фазе сплавов сопротивление также ведет себя примечательным образом. Сопротивление быстро растет с увеличением содержания Zn до $x = 0.3$, и затем почти не зависит от состава вплоть до $x = 0.8$. В сплавах изменяется также и характер зависимости сопротивления от температуры: хотя температура перехода металл–изолятор понижается с увеличением содержания Zn, в сопротивлении проводящей фазы развивается минимум при температуре, значительно превышающей температуру перехода металл–изолятор. Иными словами, сопротивление растет с понижением температуры еще до перехода в фазу изолятора, при этом температура минимума почти не зависит от состава (Рис. 5.12). Такое поведение также является указанием на двухфазность сплавов.

Термоэдс сплавов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ показана на Рис. 5.13. В металлической фазе термоэдс сплавов растет с увеличением содержания цинка,

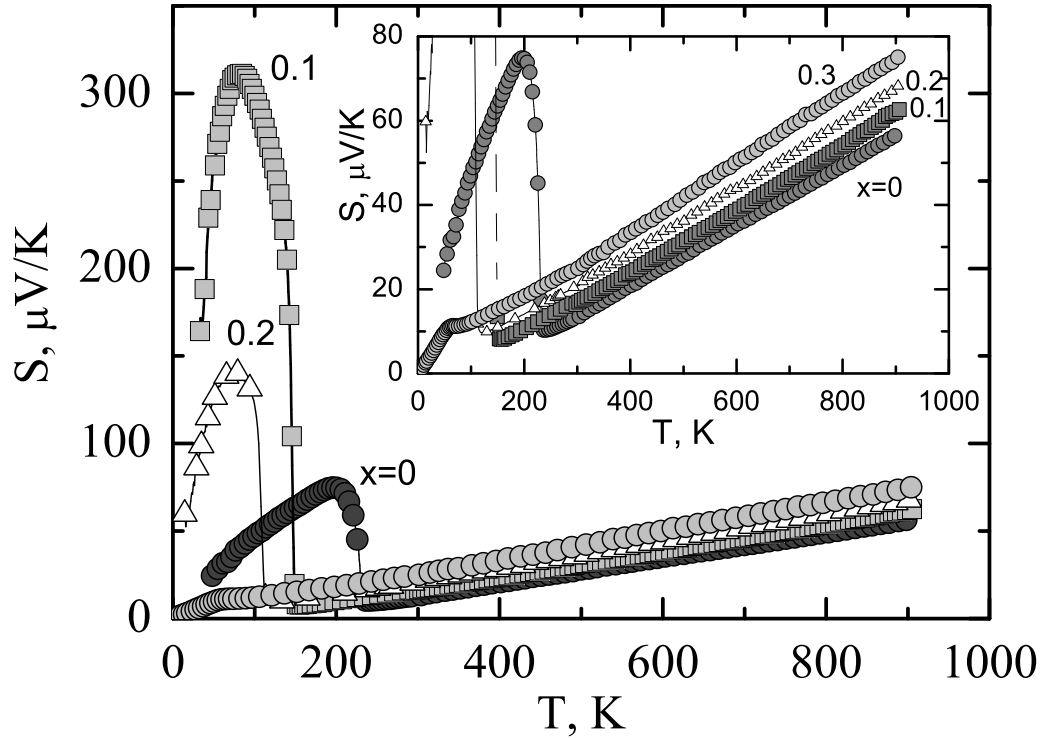


Рис. 5.13: Термоэдс сплавов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ в зависимости от температуры. Цифры у кривых показывают содержание цинка. На вставке зависимости показаны в увеличенном масштабе.

причем в первом приближении, дополнительная термоэдс не зависит от температуры. Иными словами, термоэдс сплава S_{al} можно представить в виде:

$$S_{\text{al}} = S_{\text{m}}(T) + S_{\text{im}}(x), \quad (5.7)$$

где S_{m} – зависящая от температуры термоэдс матрицы, т.е. CuIr_2S_4 , S_{im} – зависящая от содержания цинка, но не зависящая от температуры “примесная” термоэдс. К сожалению, в данном случае нельзя проанализировать термоэдс сплавов, используя формулу Нодгема–Гортера, поскольку во всей области существования металлической фазы примесное и зависящее от температуры сопротивление сравнимы с друг другом по величине.

Возможно, что представление 5.7 является просто результатом случайного совпадения параметров, определяющих суммарную термоэдс сплава. Однако, учитывая, что 5.7 выполняется в широком диапазоне составов и температур, более вероятным представляется, что оно имеет более глубокий смысл.

Как было уже отмечено, сплав $x = 0.3$ является сверхпроводящим. Низкотемпературная термоэдс этого сплава показана на Рис. 5.14. Сверхпроводящий переход хорошо разрешается в этих измерениях. В фазе изоля-

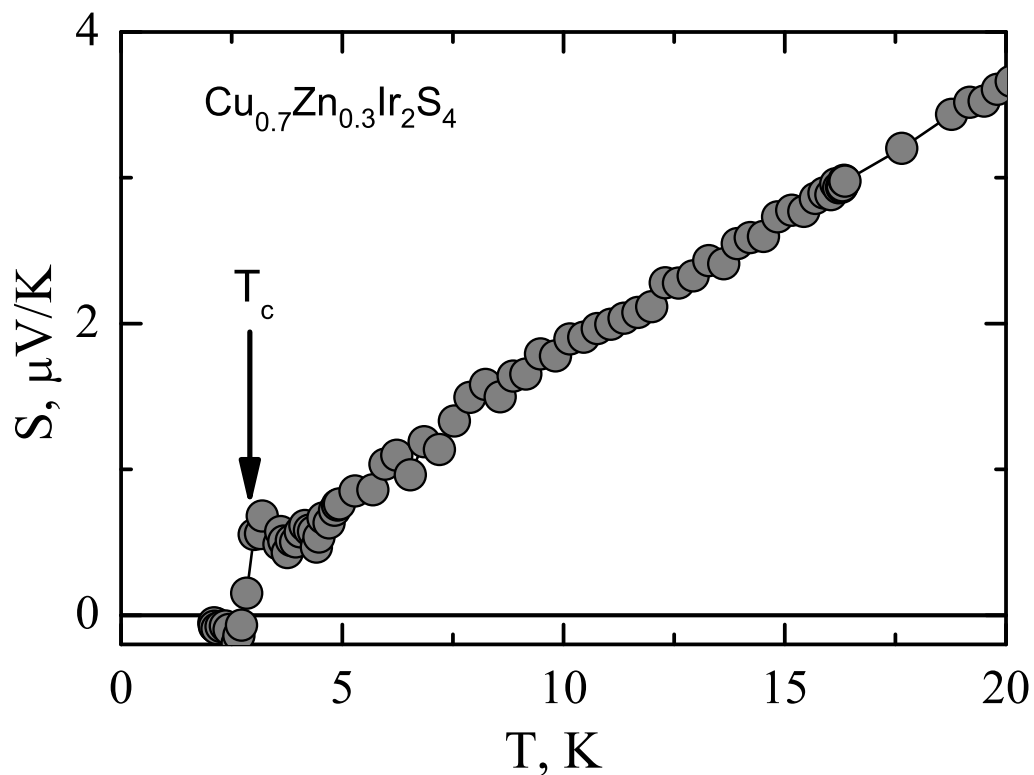


Рис. 5.14: Низкотемпературная термоэдс сплава $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Ir}_2\text{S}_4$. Стрелка указывает температуру сверхпроводящего перехода.

тора термоэдс сильно зависит от состава. Огромное увеличение термоэдс в сплавах $x = 0.1$ и $x = 0.2$ и последующее её уменьшение нельзя объяснить в рамках приближения эффективной среды. Это поведение однако

вполне согласуется с механизмом проводимости, связанным с туннелированием между проводящими областями, при условии сильной зависимости вероятности туннелирования от энергии электрона. При этом положительная термоэдс указывает на то, что для электронов под уровнем Ферми вероятность туннелирования выше.

5.3 Основные результаты главы

В результате экспериментального изучения сопротивления и термоэдс в широком диапазоне температур от 2 К до 1000 К и анализа экспериментальных данных мы доказали аномальный характер электронного транспорта в металлической фазе обоих соединений. Сопротивление CuIr_2Se_4 с высокой точностью описывается зависимостью $\rho - \rho_0 = a \exp \left[- \left(\frac{T^*}{T} \right)^n \right]$, где $n = 0.5$ при $T < 200$ К и $n = 1$ при более высоких температурах. Сопротивление CuIr_2S_4 при температурах выше температуры перехода металл-изолятор также следует этому закону ($n = 0.5$). Показано, что такой аномальный тип зависимости электрического сопротивления наблюдается и в других проводниках с сильной электрон-решеточной связью, к ним, в частности, относятся соединения CuRh_2S_4 и CuRh_2Se_4 , а также Nb_3Sn . Анализ результатов с учетом особенностей электронного строения шпинелей показал, что этот закон изменения сопротивления с температурой не соответствует ни одному из известных для металлов механизмов проводимости. Результаты по термоэдс CuIr_2S_4 подтверждают аномальный характер электронного транспорта. В CuIr_2S_4 обнаружена интересная симметрия температурной зависимости сопротивления металлической фазы и температурной зависимости проводимости фазы изолятора: проводимость в фазе изолятора зависит от температуры по такому же закону, как сопротивление в металлической фазе. Эта симметрия проводимости и сопротивления позволяет сделать предположение, что механизм рассеяния носителей заряда, определяющий сопротивле-

ние в металлической фазе, обеспечивает проводимость в фазе изолятора. Мы полагаем, что в обеих фазах существуют некоторые возбуждения, связанные с близостью системы к границе устойчивости металлического состояния. В фазе изолятора эти возбуждения обеспечивают проводимость, а в металлической фазе представляют основной канал рассеяния электронов проводимости. Природа возбуждений пока не ясна и проблема требует дальнейшего изучения [26, 27].

Сплавы на основе шпинелей предоставляют дополнительные возможности изучения эффектов близости к фазовым границам на электронный транспорт. При замещении меди на цинк в $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ происходит быстрое уменьшение температуры перехода металл-изолятор, а при $x = 0.3$ сплавы становятся сверхпроводящими. Сопротивление CuIr_2S_4 и сопротивление сплава $x=0.2$ в фазе изолятора меняются с температурой по одинаковому экспоненциальному закону ($n = 0.5$), однако характеристическая температура T^* сплава меньше, чем характеристическая температура чистого соединения. Сопротивление сплава $x=0.25$ зависит от температуры по степенному закону: $\rho = BT^n$, где $n = -1.1$. Таким образом в фазе изолятора, при приближении к границе сверхпроводящей фазы, экспоненциальная зависимость сопротивления сменяется степенной зависимостью. Механизм проводимости в этом режиме связан с туннелированием между локальными проводящими областями [178].

Заключение

В заключение перечислим основные результаты работы:

1. В результате обширного экспериментального изучения электронных транспортных свойств ряда простых, переходных, редкоземельных металлов, сплавов и интерметаллических соединений разработана модель, связывающая особенности температурных зависимостей термоэдс и сопротивления металлов при высоких температурах с тонкой структурой электронного энергетического спектра. Установлено, что имеется глубокая связь между особенностями высоко-температурного транспорта и близостью металла к границе устойчивости немагнитного металлического состояния.
2. Впервые экспериментально изучены сопротивление и термоэдс редкоземельных, и ряда переходных металлов при высоких температурах вплоть до 2000 К, включая жидкую фазу большинства РЗМ.
3. Впервые выполнено экспериментальное исследование сопротивления и термоэдс группы интерметаллических соединений RAl_2 и сплавов на основе этих соединений при высоких температурах. Установлено, что зависимости термоэдс и нелинейность зависимостей электрического сопротивления от температуры при температурах выше температуры Дебая связаны с особенностями функции плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми. Развита метод анализа температурных зависимостей сопротивления и термоэдс, позволяющий получить информацию о зависимости плотности электронных

состояний от энергии в окрестности энергии Ферми.

4. Выполнено экспериментальное исследование транспортных свойств соединений $R\text{Co}_2$ и сплавов на их основе при температурах от 2 К до 1000 К. Установлено, что высокотемпературные транспортные свойства и зонный метамагнетизм соединений определяются одними и теми же особенностями тонкой структуры плотности электронных состояний в окрестности энергии Ферми.
5. Показано, что наблюдаемое в магнитных $R\text{Co}_2$ соединениях в парамагнитной области температур при приближении к точке Кюри большое избыточное сопротивление, вызывается усилением флуктуаций $3d$ намагниченности в медленно флуктуирующем обменном поле $4f$ магнитной подсистемы.
6. Обнаружено новое явление – большое положительное магнитосопротивление в ферромагнитном основном состоянии сплавов $(Y_{1-x}R_x)\text{Co}_2$. Развита теоретическая модель этого явления. Новый механизм магнитосопротивления связан с образованием частично упорядоченного основного состояния в метамагнитной $3d$ системе. Показано, что статический магнитный беспорядок в этой фазе и сильная $s-d$ связь приводят к большому дополнительному сопротивлению, величина которого зависит от соотношения объемных долей фаз с высокой и низкой $3d$ намагниченностью. Внешнее магнитное поле, а также давление и температура, изменяют соотношение этих фаз и соответствующее сопротивление. Это явление является общим для широкого класса метамагнитных материалов со структурным беспорядком.
7. Вблизи от магнитной фазовой границы, в парамагнитной области фазовой диаграммы систем сплавов $(Y_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Co}_2$ и $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ обнаружено не ферми–жидкостное поведение электрического сопро-

тивления. Это открытие расширяет класс материалов, в которых наблюдается не ферми–жидкостное поведение, добавляя к нему метамагнитные сплавы со структурным беспорядком.

8. Впервые исследованы температурные зависимости термоэдс сплавов $(Y_{1-x}R_x)Co_2$ в широкой области составов, включающей как сплавы с однородной магнитной структурой, так и сплавы с частичным магнитным порядком. Показано, что в области частичного магнитного порядка термоэдс определяется рассеянием на границах областей с высокой и низкой намагниченностью системы делокализованных электронов.
9. Впервые выполнено экспериментальное исследование сопротивления и термоэдс соединений $CuIr_2X_4$ ($X = S, Se$) и сплавов на их основе при температурах от 2 К до 1000 К. Экспериментально доказано, что транспорт в этих соединениях не описывается обычными для металлов типами зависимостей от температуры: вместо ожидаемых для металла степенных зависимостей от температуры, сопротивление $CuIr_2Se_4$ и металлической фазы $CuIr_2S_4$ следует экспоненциальному закону. Анализ результатов с учетом особенностей электронного строения шпинелей показал, что этот закон изменения сопротивления с температурой не соответствует ни одному из известных для металлов механизмов проводимости.
10. Создан автоматизированный экспериментальный комплекс для измерения электронных транспортных свойств металлов - электрического сопротивления и термоэдс, при температурах от 2 К до 2000 К. Он позволяет проводить измерения как на массивных образцах, так и на тонких пленках. Измерения при низких температурах ($T < 300$ К) можно производить в магнитных полях амплитудой до 17 тесла.

Литература

- [1] J.M. Abraham, C. Tete, and B. Deviot, *Résistivité électrique d'un niobium de haute pureté de 20 k á la température de fusion. ii. analyse des résultats*, Journal of the Less Common Metals **37** (1974), 181–188.
- [2] N.V. Baranov, M.I. Bartashevich, T. Goto, A.A. Yermakov, A.E. Karkin, A.N. Pirogov, and A.E. Teplykh, *Instability of the Co-magnetic moment in $Tm(Co,M)_2$ ($M=Al, Si$)*, Journal of Alloys and Compounds **252** (1997), 32–40.
- [3] N.V. Baranov and A.N. Pirogov, *Magnetic state of $R_{1-x}Y_xCo_2$ compounds near the critical concentration*, Journals of Alloys and Compounds **217** (1995), 31–37.
- [4] N.V. Baranov, A.A. Yermakov, A.N. Pirogov, A.E. Teplykh, K. Inoue, and Yu. Hosokoshi, *The magnetic state of the Co-sublattice in $Tb_{1-x}Y_xCo_2$* , Physica B **269** (1999), 284–289.
- [5] N.V. Baranov, A.A. Yermakov, and A. Podlesnyak, *Onset of magnetism in $Y_{1-x}Gd_xCo_2$: effect on the heat capacity and electrical resistivity*, Journal of Physics: Condensed Matter **15** (2003), 5371–5382.
- [6] R.D. Barnard, *Thermoelectricity in metals and alloys*, Taylor and Frances, London, 1972.
- [7] J. Bass, *Pure metal resistivities from 10..15 k till melting point*, Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in

Science and Technology, New Series Group III, vol. 15a Metals, Springer Verlag, New York, Tokio, 1985, pp. 13–99.

- [8] E. Bauer, *Anomalous properties of Ce-Cu- and Yb-Cu-based compounds*, *Advances in Physics* **40** (1991), 417–534.
- [9] B.J. Beadry and K.A. Gschneidner, *Concerning 'another indicated phase transformation in ytterbium'*, *Solid State Communications* **15** (1974), 791–793.
- [10] D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, M. T. Mercaldo, and S. L. Sessions, *Local field theory for disordered itinerant quantum ferromagnets*, *Phys. Rev. B* **63** (2001), 174427: 1–16.
- [11] I.S. Beloborodov, K.B. Efetov, A.V. Lopatin, and V.M. Vinokur, *Transport properties of granular metals at low temperatures*, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003), no. 24, 246801–1–.
- [12] T. Betsuyaku, H. Ishibashi, and N. Hamada, *Electronic structure and structural properties of spinel compound CuIr_2S_4* , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272–276** (2004), no. Supplement 1, e295–e296.
- [13] F.J. Blatt, P.A. Schroeder, and D. Greig, *Thermoelectric power of metals*, Plenum Press, New York and London, 1976.
- [14] D. Bloch, D.M. Edwards, M. Shimizu, and J. Voiron, *First order transition in ACo_2 compounds*, *Journal of Physics F: Metal Physics* **5** (1975), 1217–1226.
- [15] D. Bloch and R. Lemaire, *Metallic alloys and exchange-enhanced paramagnetism. application to rare-earth-cobalt alloys*, *Phys. Rev. B* **2** (1970), 2648–2650.
- [16] G. Borelius, W.H. Keesom, and C.H. Johansson, *Commun. Phys. Lab. Leiden* (1928), no. 196a.

- [17] E.H. Brandt and V.V. Moshchalkov, *Concentrated kondo systems*, Advances in Physics **33** (1984), no. 5, 373–467.
- [18] P.E. Brommer, I.S. Dubenko, J.J.M. Franse, R.Z. Levitin, A.S. Markosyan, R.J. Radwanski, V.V. Snegirev, and A.Yu. Sokolov, *Field-induced noncollinear magnetic structures in Al-stabilized RCo₂ laves phases*, Physica B **183** (1993), 363–368.
- [19] A.T. Burkov, *Metals at high temperatures: Thermoelectric power*, Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Functional Phenomena (K.H.J. Bushow, ed.), vol. 1, Elsevier Science Ltd., 2001, pp. 5548–5554.
- [20] A.T. Burkov, *Measurements of resistivity and thermopower: principles and practical realization*, Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano (M. Rowe, ed.), CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2006.
- [21] A.T. Burkov, E. Bauer, E. Gratz, and R. Resel, *Thermopower and electrical resistivity of La_xY_{1-x}Al₂ alloys*, International Conference on Physycs of Transition Metals (Darmstadt, Germany) (P.M. Kubler, ed.), World Scientific Publishing Co., 1992, pp. 387–390.
- [22] A.T. Burkov, E. Gratz, E. Bauer, and R. Resel, *Electronic transport properties of La_xY_{1-x}Al₂ alloys*, Journal of Alloys and Compounds **198** (1993), 117–126.
- [23] A.T. Burkov, A. Heinrich, P.P. Konstantinov, T. Nakama, and K. Yagasaki, *Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100-1300 K*, Measurement Science and Technology **12** (2001), 264–272.
- [24] A.T. Burkov, D.A. Kolgunov, K. Hoag, and J. van Zytveld, *Thermopower and electrical resistivity of liquid and crystalline Dy and*

Ho at temperatures 300-2000 K, Journal of Non-Crystalline Solids **205–207** (1996), 332–337.

- [25] A.T. Burkov, T. Nakama, M. Hedo, H. Niki, and K. Yagasaki, *Magnetoresistivity of itinerant electron metamagnets: $R\text{Co}_2$ and $Y(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})_2$ compounds ($R=Y, \text{Lu},$ and Sc)*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **226–230** (2001), 677–679.
- [26] A.T. Burkov, T. Nakama, M. Hedo, K. Shintani, K. Yagasaki, N. Matsumoto, and S. Nagata, *Anomalous electronic transport in CuIr_2S_4 and CuIr_2Se_4* , Physica B **281–282** (2000), 629–630.
- [27] A.T. Burkov, T. Nakama, M. Hedo, K. Shintani, K. Yagasaki, N. Matsumoto, and S. Nagata, *Anomalous resistivity and thermopower of the spinel-type compounds CuIr_2S_4 and CuIr_2Se_4* , Phys. Rev. B **61** (2000), no. 15, 10049–10056.
- [28] A.T. Burkov, T. Nakama, T. Kohama, T. Shimoji, K. Shintani, R. Shimabukuro, and K. Yagasaki, *The effect of magnetic field and Al content on resistivity and thermopower of $Y(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})_2$ alloys*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **177–181** (1998), 1067–1068.
- [29] A.T. Burkov, T. Nakama, T. Kohama, T. Shimoji, K. Shintani, R. Shimabukuro, K. Yagasaki, and E. Gratz, *Contribution of spin fluctuations to the low-temperature resistivity and thermopower of YCo_2* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials **177–181** (1998), 1069–1070.
- [30] A.T. Burkov and M.V. Vedernikov, *Temperature dependencies of thermopower of rare-earth metals above the melting points*, Physica B **130** (1985), 97–98.
- [31] A.T. Burkov and M.V. Vedernikov, *Electrical and thermoelectric properties of disordered metallic binary continuous solid solutions*,

Condensed Matter. Disordered Solids. (S.K. Srivastava and N.H. March, eds.), World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1995, pp. 361–424.

- [32] A.T. Burkov and M.V. Vedernikov, *Thermoelectric properties of metallic materials*, CRC Handbook of Thermoelectrics (D.M. Rowe, ed.), CRC Press, London, New York, Tokyo, 1995, pp. 387–399.
- [33] A.T. Burkov, M.V. Vedernikov, and E. Gratz, *Thermopower and electrical resistivity of YCo_2 at high temperatures*, Solid State Communications **67** (1988), 1109–1111.
- [34] A.T. Burkov, M.V. Vedernikov, and E. Gratz, *Electrical resistivity and thermopower of $REAl_2$ compounds in the temperature range 4.2 K - 1000 K*, Physica B **176** (1992), 263–274.
- [35] A.T. Burkov, A.Yu. Zyuzin, T. Nakama, Y. Takaesu, M. Takeda, and K. Yagasaki, *Anomalous transport in itinerant metamagnets with structural disorder*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310** (2007), e322–e324.
- [36] A.T. Burkov, A.Yu. Zyuzin, T. Nakama, and K. Yagasaki, *Anomalous magnetotransport in $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$ alloys: interplay of disorder and itinerant metamagnetism*, Phys. Rev. B **69** (2004), 144409–1–6.
- [37] A.T. Burkov, A.Yu. Zyuzin, T. Nakama, and K. Yagasaki, *Disorder-induced positive magnetoresistivity in itinerant metamagnets*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272–276** (2004), e1081–e1082.
- [38] A.T. Burkov, A.Yu. Zyuzin, T. Nakama, and K. Yagasaki, *Thermopower of $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$ alloys in a vicinity of zero-temperature magnetic phase boundary*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272–276** (2004), e1083–e1084.

- [39] A.T. Burkov, A.Yu. Zyuzin, T. Nakama, K. Yagasaki, J. Schumann, and H. Vinzelberg, *Magnetotransport in $(Y_xGd_{1-x})Co_2$ alloys near to magnetic phase boundary*, Physica B **329–333** (2003), 543–544.
- [40] E. Burzo, *Paramagnetic behaviour of some rare-earth cobalt compounds*, Phys.Rev. B **6** (1972), 2882–2887.
- [41] E. Burzo and R. Lemaire, *On the magnetic behaviour of RCo_2 compounds where R is yttrium or a rare-earth*, Solid State Communications **84** (1992), 1145–1148.
- [42] G. Cao, T. Furubayashi, H. Suzuki, H. Kitazawa, T. Matsumoto, and Y. Uwatoko, *Suppression of metal-to-insulator transition and appearance of superconductivity in $Cu_{1-x}Zn_xIr_2S_4$* , Phys. Rev. B **64** (2001), 214514–1–10.
- [43] J.T. Cate, J. Zwart, and J.B. van Zytveld, *Electrical resistivity and thermopower of europium and ytterbium in the solid and liquid phases*, Journal of Physics F: Metal Physics **10** (1980), 669–676.
- [44] A. P. Cracknell and K. C. Wong, *The fermi surface*, Clarendon Press, Oxford, 1973.
- [45] N.E. Cusack and P.W. Kendall, *The absolute scale of thermoelectric power at high temperature*, Proc. Phys. Soc. **72** (1958), 898–901.
- [46] M. Cyrot and M. Lavagna, *Itinerant metamagnetism in rare earth-transition metal compounds*, Journal of Applied Physics **50** (1979), no. 3, 2333–2335.
- [47] P. G. de Gennes and J. Friedel, *Anomalies de resistivite dans certains metaux magnetiques*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **4** (1958), 71–77.

- [48] V. Dobrosavljevic and E. Miranda, *Absence of conventional quantum phase transitions in itinerant systems with disorder*, Phys. Rev. Lett. **94** (2005), 187203: 1–4.
- [49] I.S. Dubenko, I.V. Golosovsky, E. Gratz, R.Z. Levitin, A.S. Markosyan, I. Mirebeau, and S.V. Sharyagin, *Neutron diffraction study of magnetic properties of $TmCo_2$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials **150** (1995), 304–310.
- [50] I.S. Dubenko, A.S. Lagutin, R.Z. Levitin, A.S. Markosyan, V.V. Platonov, O.M. Tatsenko, and A.K. Zvezdin, *Magnetic phase transitions in $3d-4f$ intermetallic induced by ultra strong magnetic fields*, Physica B **237–238** (1997), 489–490.
- [51] J.S. Dugdale, *The electrical properties of metals and alloys*, Edward Arnold, 25 Hill Street, London, W1X8LL, UK, 1977.
- [52] L. Duo, P. Vavassori, M. Finazzi, L. Braicovich, and G. L. Olcese, *Empty and filled valence-electron states of Lu-transition metal compounds: An *uv* spectroscopy study*, Phys. Rev. B **49** (1994), 10159–10165.
- [53] H.B. Dwight, *Tables of integrals and other mathematical data*, MacMillan, New York, 1961.
- [54] K.B. Efetov and A. Tschersich, *Transition from insulating to a non-insulating temperature dependence of the conductivity in granular metals*, Europhysics Letters **59** (2002), 114–120.
- [55] A.L. Efros and B.I. Shklovskii, *Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems*, Journal of Physics C **8** (1975), L49–L51.
- [56] R.J. Elliott, *Resistance anomalies in some rare-earth metals*, Phys. Rev. **94** (1954), no. 3, 564–568.

- [57] K. Endo, K. Ishiyama, and S. Shinogi, *Itinerant electron ferromagnetism in the laves phase compounds $Sc(Co_{1-x}Al_x)_2$ and $Lu(Co_{1-x}Al_x)_2$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials **70** (1987), 157–158.
- [58] R. Endoh, J. Awaka, and S. Nagata, *Ferromagnetism and the metal–insulator transition in the thiospinel $Cu(Ir_{1-x}Cr_x)_2S_4$* , Phys. Rev. B **68** (2003), 115106 1–9.
- [59] R. Endoh, N. Matsumoto, S. Chikazawa, and S. Nagata, *Metal–insulator transition in the spinel-type $Cu_{1-x}Ni_xIr_2S_4$ system*, Phys. Rev. B **64** (2001), 075106–1–7.
- [60] R. Evans, B.L. Gyorffy, N. Szabo, and J. M. Ziman, *On the resistivity of liquid transition metals*, The properties of liquid metals (S. Takeuchi, ed.), Taylor and Francis, London, 1973, pp. 319–331.
- [61] M. Forker, S. Müller, P. de la Presa, and A. F. Pasquevich, *Perturbed angular correlation study of the magnetic phase transitions in the rare-earth cobalt Laves phases RCo_2* , Phys. Rev. B **68** (2003), 014409–1–.
- [62] M. Forker, S. Müller, P. de la Presa, and A. F. Pasquevich, *Comment on "Nature and entropy content of the ordering transitions in RCo_2 "*, Phys. Rev. B **75** (2007), 187401–1–4.
- [63] J.M. Fournier and E. Gratz, *Transport properties of rare earth and actinide intermetallics*, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G.H. Lander, and G.R. Choppin, eds.), vol. 17, Elsevier Science Publishers B.V., 1993, pp. 409–537.
- [64] T. Furubayashi, T. Kosaka, J. Tang, T. Matsumoto, Y. Kato, and S. Nagata, *Pressure induced metal-insulator transition of selenospinel $CuIr_2Se_4$* , J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997), 1563–1564.

- [65] T. Furubayashi, T. Matsumoto, T. Hagino, and S. Nagata, *Structural and magnetic studies of metal-insulator transition in thiospinel $CuIr_2S_4$* , Journal of Physical Society of Japan **63** (1994), 3333–3339.
- [66] A. Gerber, A. Milner, G. Deutscher, M. Karpovsky, and A. Gladkikh, *Insulator-superconductor transition in 3d granular al-ge films*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), no. 22, 4277–.
- [67] D. Gignoux, D. Givord, F. Givord, W.C. Koehler, and R.M. Moon, *Polarized-neutron study of $TmCo_2$* , Phys. Rev. B **14** (1976), 162–171.
- [68] I.V. Golosovsky, B.E. Kvyatkovsky, S.V. Sharygin, I.S. Dubenko, R.Z. Levitin, A.S. Markosyan, E. Gratz, I. Mirebeau, I.N. Goncharenko, and F. Bouree, *Neutron diffraction study of magnetic ordering and phase transitions in $TmCo_2$: Instability of 4f-magnetism*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **169** (1997), 123–129.
- [69] T. Goto, K. Fukamichi, and H. Yamada, *Itinerant electron metamagnetism and peculiar magnetic properties observed in 3d and 5f intermetallics*, Physica B **300** (1991), 167–185.
- [70] T. Goto, K. Fukamichi, and H. Yamada, *Itinerant electron metamagnetism and peculiar magnetic properties observed in 3d and 5f intermetallics*, Physica B **300** (2001), 167–185.
- [71] T. Goto, K. Fukamishi, T. Sakakibara, and H. Komatsu, *Itinerant electron metamagnetism in YCo_2* , Solid State Communications **72** (1989), 945–947.
- [72] T. Goto, T. Sakakibara, K. Murata, H.T. Komatsu, and K. Fukamishi, *Itinerant electron metamagnetism in YCo_2 and $LuCo_2$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials **90/91** (1990), 700–702.
- [73] E. Gratz, E. Bauer, H. Nowotny, A.T. Burkov, and M.V. Vedernikov, *Electrical resistivity of some iron-rare earths compounds from 4 K -*

- 1000 K, International Conference on Physics of Transition Metals (Kiev, USSR), vol. 2, Naukova Dumka, May 31–June 3 1988, pp. 279–282.
- [74] E. Gratz, E. Bauer, H. Nowotny, A.T. Burkov, and M.V. Vedernikov, *Temperature dependencies of the electrical resistivity of REFe₂ compounds*, Solid State Communications **69** (1989), 1007–1010.
- [75] E. Gratz, E. Bauer, S. Pöllinger, H. Nowotny, and A.T. Burkov, *Thermopower of some iron-rare earths compounds from 4-1000 K*, Journal de Physique **C8** (1988), no. 12, 511–512.
- [76] E. Gratz, R. Hauser, A. Lindbaum, M. Maikis, R. Resel, G. Schaudy, R.Z. Levitin, A.S. Markosyan, I.S. Dubenko, A.Yu. Sokolov, and S.W. Zochowski, *Gd substitution in the TmCo₂ Laves phase: the onset of long-range magnetic order in the itinerant subsystem*, Journal of Physics: Condensed Matter **7** (1995), 597–610.
- [77] E. Gratz and A.S. Markosyan, *Physical properties of RCo₂ Laves phases*, Journal of Physics: Condensed Matter **13** (2001), R285–R413.
- [78] E. Gratz, R. Resel, A.T. Burkov, E. Bauer, A.S. Markosyan, and A. Galatanu, *The transport properties of RCo₂ compounds*, Journal of Physics C: Condensed Matter **7** (1995), 6687–6706.
- [79] E. Gratz and M.J. Zuckermann, *Transport properties (electrical resistivity, thermoelectric power and thermal conductivity) of rare earth intermetallic compounds*, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (K.A. Gschneidner Jr. and L. Eyring, eds.), North-Holland Publishing Company, 1982, pp. 117–215.
- [80] H.-J. Güntherodt, E. Hauser, and H.U. Kunzi, *The electrical resistivity of solid and liquid Dy and Ho*, Phys. Lett. **48 A** (1974), 201–202.
- [81] H.J. Güntherodt, E. Hauser, H.U. Künzi, R. Evans, J. Evers, and E. Kaldis, *Negative temperature coefficients of electrical resistivity: the*

- divalent liquid metals Eu, Yb and Ba*, Journal of Physics F: Metal Physics **6** (1976), 1513–.
- [82] C.E. Habermann and A.H. Daane, *The high-temperature resistivities of dysprosium, holmium, and erbium*, Journal of the Less Common Metals **7** (1964), 31–36.
- [83] T. Hagino, Y. Seki, and S. Nagata, *Metal - insulator transition in CuIr_2S_4 : Comparison with CuIr_2Se_4* , Physica C **235–240** (1994), 1303–1304.
- [84] T. Hagino, Y. Seki, N. Wada, S. Tsuji, T. Shirane, Ken-ichi Kumagai, and S. Nagata, *Superconductivity in spinel-type compounds CuRh_2S_4 and CuRh_2Se_4* , Phys. Rev. B **51** (1995), no. 18, 12673–12684.
- [85] T. Hagino, T. Tojo, T. Atake, and S. Nagata, *Metal–insulator transition at 230 K in a new thiospinel CuIr_2S_4* , Phil. Mag. B **71** (1995), 881–894.
- [86] V. Halpern, *The thermopower of binary mixtures*, Journal of Physics C **16** (1983), L217–L220.
- [87] A. Hasegawa and A. Yanase, *Fermi surface of LaAl_2* , Journal of Physics F: Metal Physics **10** (1980), 847–858.
- [88] A. Hasegawa and A. Yanase, *Fermi surface of YAl_2* , Journal of Physics F: Metal Physics **10** (1980), 2207–2216.
- [89] R. Hauser, E. Bauer, and E. Gratz, *Pressure-dependent electrical resistivity of RCO_2 compounds (R =rare earth)*, Phys. Rev. B **57** (1998), 2904–2914.
- [90] R. Hauser, R. Grössinger, G. Hilscher, Z. Arnold, J. Kamarad, and A. S. Markosyan, *Inverse itinerant electron metamagnetism in $\text{Er}_{1-x}\text{T}_x\text{Co}_2$, $T=\text{Y, Tm}$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials **226–230** (2001), 1159–1161.

- [91] R. Hauser, C. Kussbach, R. Grössinger, G. Hilscher, Z. Arnold, J. Kamarad, A. S. Markosyan, E. Chappel, and G. Chouteau, *On the metamagnetic state in $Er_{1-x}T_xCo_2$ ($T=Y, Tm$) compounds*, Physica B **294-295** (2001), 182–185.
- [92] Julia Herrero-Albillos, Fernando Bartolomè, Luis Miguel García, Fèlix Casanova, Amílcar Labarta, and Xavier Batlle, *Nature and entropy content of the ordering transitions in RCo_2* , Phys. Rev. B **73** (2006), 134410–1–10.
- [93] Julia Herrero-Albillos, Fernando Bartolomè, Luis Miguel García, Fèlix Casanova, Amílcar Labarta, and Xavier Batlle, *Reply to "comment on 'Nature and entropy content of the ordering transitions in RCo_2 ' "*, Phys. Rev. B **75** (2007), 187402–1–5.
- [94] G. Hilscher, N. Pillmayr, C. Schmitzer, and E. Gratz, *Specific-heat measurements of $Ho_xY_{1-x}Co_2$* , Phys. Rev. B **37** (1988), 3480–3488.
- [95] S. Hirosawa, T. Tsushida, and Y. Nakamura, *NMR study of magnetic state of Co in pseudobinary $(Y_{1-x}Gd_x)Co_2$ system*, Journal of the Physical Society of Japan **47** (1979), 804–810.
- [96] J.K. Hulm and B.B. Goodman, *Superconducting properties of rhenium, ruthenium, and osmium*, Phys. Rev. **106** (1957), 659–671.
- [97] K. Ikeda, S. K. Dhar, M. Yoshizawa, and K. A. Gschneidner Jr., *Quenching of spin fluctuations by high magnetic fields*, J. Magn. Magn. Mater. **100** (1991), 292–321.
- [98] K. Ikeda, K.A. Gschneidner Jr., R.J. Stierman, T.W. E. Tsang, and O.D. McMasters, *Quenching of spin fluctuations in the highly enhanced paramagnets RCo_2 ($R=Sc, Y, \text{ or } Lu$)*, Phys. Rev. B **29** (1984), 5039–5052.

- [99] J. Inoue and M. Shimizu, *Volume dependence of the first-order transition temperature for $R\text{Co}_2$ compounds*, Journal of Physics F: Metal Physics **12** (1982), 1811–1819.
- [100] K. Kadowaki and S. B. Woods, *Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-fermion compounds*, Solid State Communications **58** (1986), 507–509.
- [101] J.-S. Kang, J.H. Hong, J.I. Jeong, S.D. Choi, C.J. Yang, Y.P. Lee, C.G. Olson, B.I. Min, and J.W. Allen, *Photoemission study of $R\text{Co}_2$ ($R=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)*, Phys. Rev. B **46** (1992), 15689–15696.
- [102] T. Kasuya, *Electrical resistance of ferromagnetic metals*, Prog. Theor. Phys. **16** (1956), 58–63.
- [103] S. Khmelevskiy and P. Mohn, *The order of the magnetic phase transitions in $R\text{Co}_2$ (R -rare earth) intermetallic compounds*, J. Phys.: Condens. Matter **12** (2000), 9453–9464.
- [104] J. Kondo, *Resistance minimum in dilute magnetic alloys*, Prog. Theor. Phys. **32** (1964), 37–49.
- [105] J. Kondo, *Giant thermo-electric power of dilute magnetic alloys*, Prog. Theor. Phys. **34** (1965), 372–382.
- [106] E.Z. Kurmaev, V.R. Galakhov, D.A. Zatsepin, V.A. Trofimova, S. Stadler, D.L. Ederer, A. Moewes, M.M. Grush, T.A. Callcott, J. Matsuno, A. Fujimori, and S. Nagata, *X-ray emission spectra and electronic structure of CuIr_2S_4 and CuIr_2Se_4* , Solid State Commun. **108** (1998), no. 4, 235–239.
- [107] J.J. Lander, *Measurements of Thomson coefficients for metals at high temperatures and of Peltier coefficients for solid-liquid interfaces of metals*, Phys.Rev. **74** (1948), 479–488.

- [108] J. Matsuno, T. Mizokawa, A. Fujimori, D.A. Zatsopin, V.R. Galakhov, E.Z. Kurmaev, Y. Kato, and S. Nagata, *Photoemission study of the metal-insulator transition in CuIr_2S_4* , Phys. Rev. B **55** (1997), R15979–R15982.
- [109] L.F. Mattheiss, *Band structure and fermi surface for rhenium*, Physical Review **151** (1966), 450–464.
- [110] A.J. Millis, *Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems*, Phys. Rev. B **48** (1993), 7183–7196.
- [111] A.J. Millis, Jun Hu, and S. Das Sarma, *Resistivity saturation revisited: results from a dynamical mean field theory*, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), no. 11, 2354–2357.
- [112] D.L. Mills and P. Lederer, *The contribution of s-d exchange scattering to the electrical resistivity of magnetic metals*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **27** (1966), 1805–1813.
- [113] R.M. Moon and W.C. Koehler, *Magnetic structure of rare-earth-cobalt (RCo_2) intermetallic compounds*, J.Appl.Phys. **36** (1965), 978–979.
- [114] J.P. Moore and R.S. Graves, *Absolute Seebeck coefficient of platinum from 80 to 340 k and the thermal and electrical conductivities of lead from 80 to 400k*, J. Appl. Phys. **44** (1973), 1174–1178.
- [115] Tôru Moriya, *Spin fluctuations in itinerant electron magnetism*, Springer Series in Solid-State Sciences, vol. 56, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985.
- [116] N.F. Mott, *The electrical conductivity of transition metals*, Proceedings of the Royal Society of London **A 153** (1936), 699–717.
- [117] N.F. Mott and H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys*, Oxford, 1936.

- [118] Y. Muraoka, H. Okuda, M. Shiga, and Y. Nakamura, *Magnetic properties and magnetovolume effects in $Gd_x Y_{1-x} Co_2$ ($x < 0.2$) cluster glasses*, Journal of the Physical Society of Japan **53** (1984), no. 4, 1453–1458.
- [119] Y. Muraoka, H. Okuda, M. Shiga, and Y. Nakamura, *Magnetovolume effects in $Gd_x Y_{1-x} Co_2$* , Journal of the Physical Society of Japan **53** (1984), 331–334.
- [120] S. Nagata, T. Hagino, Y. Seki, and T. Bitoh, *Metal-insulator transition in thiospinel $CuIr_2S_4$* , Physica B **194–196** (1994), 1077–1078.
- [121] S. Nagata, N. Matsumoto, Y. Kato, T. Furubayashi, T. Matsumoto, J.P. Sanchez, and P. Vullet, *Metal-insulator transition in the spinel-type $CuIr_2(S_{1-x}Se_x)_4$ system*, Phys. Rev. B **58** (1998), 6844–6854.
- [122] T. Nakama, A.T. Burkov, M. Hedo, H. Niki, and K. Yagasaki, *Magnetotransport in $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ pseudobinary alloys*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **226–230** (2001), 671–673.
- [123] T. Nakama, A.T. Burkov, A. Heinrich, T. Oyoshi, and K. Yagasaki, *Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100-1300 K*, 16 International Conference on Thermoelectrics (Nagoya, Japan), May 24–28 1998, pp. 266–269.
- [124] T. Nakama, M. Hedo, A. Sawada, Y. Shimoji, M. Tokumura, K. Uchima, K. Yagasaki, H. Niki, and A. T. Burkov, *Thermopower of $ErCo_2$ in magnetic fields up to 15 T*, Physica B **312–313** (2002), 867–869.
- [125] T. Nakama, K. Shintani, M. Hedo, H. Niki, A.T. Burkov, and K. Yagasaki, *Localization of Co-3d electrons in $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ paramagnetic alloys with itinerant spin fluctuations*, Physica B **281–282** (2000), 699–700.

- [126] T. Nakama, K. Shintani, A.T. Yagasaki, K. Burkov, and Y. Uwatoko, *Positive magnetoresistivity in a localized-moment ferromagnet with itinerant spin fluctuations: $TmCo_2$* , Phys. Rev. B **60** (1999), 511–522.
- [127] T. Nakama, Y. Takaesu, K. Uchima, K. Yagasaki, M. Hedо, Y. Uwatoko, and A.T. Burkov, *Pressure effect on thermopower of $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ alloy system*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310** (2007), 1879–1881.
- [128] T. Nakama, Y. Takaesu, K. Yagasaki, E. Sakai, N. Kurita, M. Hedо, Y. Uwatoko, and A.T. Burkov, *Pressure effect on electrical resistivity of $Y_{1-x}Gd_xCo_2$* , Physica B **378–380** (2006), 169–170.
- [129] T. Nakama, M. Tokumura, K. Uchima, M. Hedо, Y. Uwatoko, K. Yagasaki, and A.T. Burkov, *Field effect on itinerant electron magnetism of $Y_{1-x}Er_xCo_2$ compounds*, Physica B **329–333** (2003), 952–954.
- [130] Н. Nowotny, *Расчет электронной структуры соединения YAl_2* , Личное сообщение.
- [131] J. Nyström, *Thermospannungen*, Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, vol. 2, Springer, Berlin, 1959.
- [132] T. Oda, M. Shirai, N. Suzuki, and K. Motizuki, *Electronic band structure of sulphide spinels CuM_2S_4 ($M=Co, Rh, Ir$)*, Journal of Physics: Condens. Matter **7** (1995), 4433–4445.
- [133] G. Oomi, T. Kagayama, I. Yoshida, T. Hagino, and S. Nagata, *Effect of pressure on the metal-insulator transition temperature in thiospinel $CuIr_2S_4$* , J. Magn. Magn. Mater. **140–144** (1995), 157–158.
- [134] D.A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the band structure of elemental solids*, Plenum Press, N.Y., London, 1986.

- [135] C. Pfleiderer, D. Reznik, L. Pintschovius, H. v. Löhneysen, M. Garst, and A. Rosch, *Partial order in the non-fermi-liquid phase of MnSi*, NATURE **427** (2004), 227–231.
- [136] A. Pirogov, A. Podlesnyak, T. Strassle, A. Mirmelstein, A. Teplykh, and A. Morozov, Yermakov, *Neutron-diffraction investigation of the metamagnetic transition in ErCo₂*, Applied Physics A **74** (2002), S598–S600.
- [137] Levy P.M., *Indirect exchange via spin-orbit coupled states*, Solid State Communications **7** (1969), 1813–1818.
- [138] H.-G. Purwins and A. Leson, *Magnetic properties of (rare earth)Al₂ intermetallic compounds*, Advances in Physics **39** (1990), no. 4, 309–405.
- [139] P.G. Radaelli, Y. Horibe, M.J. Gutmann, H. Ishibashi, C.H. Chen, R.M. Ibberson, Y. Koyama, Y.S. Hor, V. Kiryukhin, and S.W. Cheong, *Formation of isomorphous Ir³⁺ and Ir⁴⁺ octamers and spin dimerization in the spinel CuIr₂S₄*, Nature **416** (2002), 155–158.
- [140] R. Resel, E. Gratz, A.T. Burkov, T. Nakama, M. Higa, and K. Yagasaki, *Thermopower measurements in magnetic fields up to 17 tesla using toggled heating method*, Review of Scientific Instruments **67** (1996), 1970–1975.
- [141] R. Resel, E. Gratz, T. Nakama, M. Higa, K. Yagasaki, and A.T. Burkov, *A new kind of gradient heating for thermopower measurements at low temperatures and high magnetic fields*, 14 International Conference on Thermoelectrics (Sankt-Petersburg, Russia) (M.V. Vedernikov, ed.), A.F.Ioffe Physical-Technical Institute, Sankt-Petersburg, Russia, 1995, pp. 354–356.

- [142] R. Resel, M. Hedo, T. Nakama, Y. Yagasaki, E. Gratz, R. Hauser, and A.S. Markosian, *Study of the magnetic order in $TmCo_2$ using a.c.-susceptibility measurements*, Solid State Commun. **95** (1995), 735–738.
- [143] R.B. Roberts, *The absolute scale of thermoelectricity*, Philosophical Magazine **36** (1977), no. 1, 91–107.
- [144] R.B. Roberts, *The absolute scale of thermoelectricity II*, Philosophical Magazine **43** (1981), no. 6, 1125–1135.
- [145] R.B. Roberts, F. Righini, and R.C. Compton, *The absolute scale of thermoelectricity III*, Philosophical Magazine **52** (1985), no. 6, 1147–1163.
- [146] A. Rosch, *Interplay of disorder and spin fluctuations in the resistivity near a quantum critical point*, Physical Review Letters **82** (1999), no. 21, 4280–4283.
- [147] P.L. Rossiter, *The electrical resistivity of metals and alloys*, Cambridge University Press, 1987.
- [148] S. Sachdev, *Quantum phase transitions*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [149] H. Saito, T. Yokoyama, K. Fukamichi, K. Kamishima, and T. Goto, *Itinerant-electron metamagnetism of the Laves-phase compounds $Lu(Co_{1-x}Ga_x)_2$ under high pressure with high magnetic fields*, Phys. Rev. B **59** (1999), 8725–8731.
- [150] M. Sasaki, K. Kumagai, K. Kakuyanagi, and S. Nagata, *NMR study on the metal-insulator transition of $CuIr_2S_4$* , Physica C (2004), 822–823.
- [151] K. Schwarz and P. Mohn, *Itinerant metamagnetism in YCo_2* , Journal of Physics F: Metal Physics **14** (1984), L129–L134.

- [152] G.R. Stewart, *Non-fermi-liquid behavior in d - and f - electron metals*, Reviews of Modern Physics **73** (2001), 797–855.
- [153] G.R. Stewart, *Addendum: Non-fermi-liquid behavior in d- and f- electron metals*, Reviews of Modern Physics **78** (2006), 743–753.
- [154] K. Takubo, S. Hirata, J.-Y. Son, J.W. Quilty, T. Mizokawa, N. Matsumoto, and S. Nagata, *X-Ray photoemission study of : Ir³⁺–Ir⁴⁺ charge ordering and the effect of light illumination*, Phys. Rev. Lett. **95** (2005), 246401–1–4.
- [155] S. Tanaka and H. Harima, *Mass enhancement factor and fermi surface in YCo₂*, Journal of the Physical Society of Japan **67** (1998), 2594–2597.
- [156] K.N.R. Taylor, *Intermetallic rare-earth compounds*, Advances in Physics **20** (1971), no. 87, 551–660.
- [157] S. Tsuji, K. Kumagai, N. Matsumoto, Y. Kato, and S. Nagata, *NMR studies of metal-insulator transition in spinel CuIr₂(S_{1-x}Se_x)₄*, Physica B **237–238** (1997), 156–158.
- [158] S. Tsuji, K. Kumagai, N. Matsumoto, and S. Nagata, *Metal-insulator transition in the spinel CuIr₂(S_{1-x}Se_x)₄ system studied by NMR*, Physica C **282–287** (1997), 1107–1108.
- [159] K. Uchima, T. Nakama, M. Misashi, Y. Takaesu, K. Yagasaki, M. Hedo, Y. Uwatoko, and A.T. Burkov, *Transport properties of Y_{1-x}R_xCo₂ (R=Er, Ho) in maganetic field*, J. Alloys Comp. **408–412** (2006), 368–370.
- [160] K. Ueda, *Effect of magnetic field on spin fluctuations in weakly ferromagnetic metals*, Solid State Commun. **19** (1976), 965–968.

- [161] J.B. van Zytveld, *Thermoelectricity in liquid metals: a review of experimental methods*, Thermoelectricity in metallic conductors (F.J. Blatt and P. Schroeder, eds.), Plenum Press, New York, London, 1978.
- [162] J.B. van Zytveld, *Liquid metals and alloys*, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (K.A. Gschneidner Jr and L. Eyring, eds.), vol. 12, Elsevier Science Publishers B.V., 1989, pp. 357–407.
- [163] C.M. Varma, Z. Nussinov, and Wim van Saarloos, *Singular or non-fermi liquids*, vol. 361, Elsevier Science, 2002.
- [164] M.V. Vedernikov, *The thermoelectric powers of transition metals at high temperatures*, Adv.Phys. **18** (1969), 337–370.
- [165] M.V. Vedernikov and A.T. Burkov, *Present state of experimental knowledge on thermopower of metals at high temperatures - above 77 K*, Thermoelectricity in metallic conductors (F.J. Blatt and P.A. Shroeder, eds.), Plenum Press, New-York London, 1978, pp. 71–90.
- [166] M.V. Vedernikov, A.T. Burkov, V.G. Dvunitkin, and N.V. Kolomoets, *The modern state of the experimental study of thermoelectric properties of metals and metallic binary continuous solid solutions at high temperatures*, 2 International Conference on Thermoelectric Energy Conversion (Arlington, Texas), 1978.
- [167] M.V. Vedernikov, A.T. Burkov, V.G. Dvunitkin, and N.I. Moreva, *Polymorphism of metallic ytterbium from data on thermopower, hall effect and electrical resistivity*, Physics Letters **48A** (1974), no. 4, 293–294.
- [168] M.V. Vedernikov, A.T. Burkov, V.G. Dvunitkin, and N.I. Moreva, *The thermoelectric power, electrical resistivity and Hall constant of rare-earth metals in temperature range 80-1000 K*, Journal of the Less-Common Metals **52** (1977), 221–245.

- [169] M.V. Vedernikov, A.T. Burkov, and N.I. Moreva, *Thermopowers of ytterbium, samarium and heavy rare earth metals*, Eleventh Rare Earth Research Conference (Traverse City, Michigan) (J.M. Huschke and H.A. Eick, eds.), United States Energy Commission: Technical Information Center; Oac Ridge, Tennessee, October 7-10 1974, pp. 115–123.
- [170] M.V. Vedernikov, V.G. Dvunitkin, and A.T. Burkov, *Regularities of electronic transport properties in the binary continuous solid solutions of the transition metals*, International Conference on Physics of Transition Metals (Kiev, USSR), vol. 2, Naukova Dumka, May 31–June 3 1988, pp. 283–286.
- [171] M.V. Vedernikov, P.P. Konstantinov, and A.T. Burkov, *Development of automated techniques of measuring of temperature dependences of the transport properties of thermoelectric materials*, Eighth International Conference on Thermoelectric Energy Conversion (Nancy, France), July 10–13 1989, pp. 45–48.
- [172] A.H. Wilson, *The electrical conductivity of the transition metals*, Proc. R. Soc. A **167** (1938), 580–593.
- [173] E.P. Wohlfarth and P. Rhodes, *Collective electron metamagnetism*, Philosophical Magazine **7** (1962), 1817–1824.
- [174] D.W. Woodard and G.D. Cody, *Anomalous resistivity of Nb₃Sn*, Phys. Rev. **136** (1964), A166–A168.
- [175] K. Yagasaki and A.T. Burkov, *Magnetic fields: Thermoelectric power*, Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Functional Phenomena (K.H.J. Bushow, ed.), vol. 1, Elsevier Science Ltd., 2001, pp. 4757–4761.
- [176] K. Yagasaki, M. Misashi, S. Notsu, Y. Shimoji, K. Uchima, H. Niki, T. Nakama, M. Hedo, Y. Uwatoko, and A.T. Burkov, *Transport*

- properties of $Y_{1-x}Ho_xCo_2$ in magnetic field*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272–276** (2004), e345–e346.
- [177] K. Yagasaki, T. Nakama, M. Hedo, A.T. Burkov, N. Matsumoto, and S. Nagata, *Coulomb correlations and two-channel conduction in $CuIr_2Se_4$ compounds*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **226–230** (2001), 244–245.
- [178] K. Yagasaki, T. Nakama, M. Hedo, K. Uchima, Y. Shimoji, N. Matsumoto, S. Nagata, H. Okada, H. Fujii, and A. T. Burkov, *Transport properties of $Cu_{1-x}Zn_xIr_2S_4$ spinel compounds*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **63** (2002), 1051–1054.
- [179] K. Yagasaki, T. Nakama, M. Hedo, Y. Uwatoko, Y. Shimoji, S. Notsu, K. Uchima, N. Matsumoto, S. Nagata, H. Okada, H. Fujii, H. Yoshida, H.M. Kimura, Y. Yamaguchi, and A. T. Burkov, *Hopping conductivity in $CuIr_2S_4$ spinel compound: I. empirical model for electronic configuration and mechanism of metal insulator transition*, Journal of Physical Society of Japan **75** (2006), 074706–1–10.
- [180] K. Yagasaki, T. Nakama, M. Higa, E. Sakai, A.T. Burkov, E. Gratz, and R. Resel, *Thermopower of $GdAl_2$ with seesaw heating system*, Journal of Physical Society of Japan **65** (1996), no. Suppl.B, 181–187.
- [181] H. Yamada, *Metamagnetic transition and susceptibility maximum in an itinerant-electron system*, Phys. Rev. B **47** (1993), 11211–11219.
- [182] H. Yamada, *Pressure effect in an itinerant-electron metamagnet at finite temperature*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **139** (1995), 162–170.
- [183] H. Yamada, J. Inoue, and M. Shimizu, *Electronic structure and magnetic properties of the cubic laves phase compounds ACo_2 ($A=Sc$,*

- Ti, Zr, Lu and Hf) and ScNi₂*, Journal of Physics F: Metal Physics **15** (1985), 169–180.
- [184] H. Yamada, J. Inoue, K. Terao, S. Kanda, and M. Shimizu, *Electronic structure and magnetic properties of YM₂ compounds (M = Mn, Fe, Co and Ni)*, Journal of Physics F: Metal Physics **14** (1984), 1943–1960.
- [185] H. Yamada and S. Takada, *Negative magnetoresistance of ferromagnetic metals due to spin fluctuations*, Prog. Theor. Phys. **48** (1972), 1828–1848.
- [186] A.A. Yermakov, R. Schneider, and N.V. Baranov, *Effect of magnetic field on the itinerant Co-subsystem in Ho_{0.423}Y_{0.577}Co₂*, Applied Physics A **74** (2002), S667–S669.
- [187] K. Yoshimura and M. Mekata, *Spin fluctuations in Y(Co_{1-x}Al_x)₂: A transition system from nearly to weakly itinerant ferromagnetism*, Phys. Rev. B **37** (1988), 3593–3602.
- [188] K. Yoshimura and Y. Nakamura, *New weakly itinerant ferromagnetic system, Y(Co_{1-x}Al_x)₂*, Solid State Commun. **56** (1985), 767–771.
- [189] J.M. Ziman, *Electrons and phonons*, Cambridge University Press, 1960.
- [190] J.M. Ziman, *The method of neutral pseudo-atoms in the theory of metals*, Advances in Physics **13** (1964), 89–138.
- [191] I.P. Zvyagin, *On the hopping transport in disordered semiconductors*, Physica Status Solidi B **58** (1973), 443–449.
- [192] В.В. Александрян, К.П. Белов, Р.З. Левитин, А.С. Маркосян, and В.В. Снегирев, *Гигантское возрастание температуры Кюри редкоземельных интерметаллических соединений RCo₂ при малых заменах магнитного кобальта немагнитным алюминием*, Письма в ЖЭТФ **40** (1984), 77–80.

- [193] В.В. Александрян, А.С. Лагутин, Р.З. Левитин, А.С. Маркосян, and В.В. Снегирев, *Метамagnetизм зонных d -электронов в YCo_2 : исследование метамagnetных переходов в $Y(Co,Al)_2$* , ЖЭТФ **62** (1985), 153–155.
- [194] П.И. Арсеев, С.В. Демишев, В.Н. Рыжов, and С.М. Стишов, *Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления*, УФН **175** (2005), no. 10, 1126 – 1139.
- [195] А.Т. Бурков, *Устройство сопряжения настольной электронной вычислительной машины с аналоговым двухкоординатным самописцем*, ПТЭ (1980), no. 3, 76–77.
- [196] А.Т. Бурков and В.Г. Двуниткин, *Простой металлический держатель для высокотемпературных измерений термоэдс и электрического сопротивления*, ПТЭ (1985), no. 5, 210–211.
- [197] А.Т. Бурков, А. М. Дьяконов, and П. П. Константинов, *Система для обработки графической информации на базе микро-ЭВМ Электроника ТЗ-29*, ПТЭ (1987), no. 5, 232.
- [198] А.Т. Бурков and М.В. Ведерников, *Автоматизация Физического Эксперимента с Использованием ВУМС "Электроника ТЗ-16М"*, Электронная Промышленность (1979), 80.
- [199] А.Т. Бурков and М.В. Ведерников, *Автоматизация электрических и термоэлектрических измерений с использованием настольных компьютеров*, Метрология (1981), no. 4, 53–58.
- [200] А.Т. Бурков and М.В. Ведерников, *Высокотемпературные термоэдс и электросопротивление монокристаллического рения и их связь с электронной структурой*, ЖЭТФ **85** (1983), 1821–1825.

- [201] А.Т. Бурков and М.В. Ведерников, *Температурные зависимости термоэдс и электросопротивления празеодима и неодима в твердом и жидком состоянии*, ФТТ **26** (1984), 3673–3676.
- [202] А.Т. Бурков and М.В. Ведерников, *Аномальная анизотропия высокотемпературной термоэдс бериллия*, ФТТ **28** (1986), no. 12, 3737–3739.
- [203] А.Т. Бурков, М.В. Ведерников, В.Г. Двуниткин, and Т.В. Никифорова, *Термоэдс и электросопротивление иттербия высокой чистоты при температурах 100–1500 К*, *Высокочистые вещества* (1990), no. 1, 50–53.
- [204] А.Т. Бурков, М.В. Ведерников, В.А. Еленский, and Г.П. Ковтун, *Анизотропия термоэдс и электросопротивления рения высокой чистоты*, ФТТ **28** (1986), 785–788.
- [205] А.Т. Бурков, М.В. Ведерников, Т.В. Никифорова, and Н.Н. Рытус, *Влияние чистоты на высокотемпературные превращения в самарии*, ФТТ **25** (1983), no. 2, 570–572.
- [206] А.Т. Бурков, А.Ю. Зюзин, Т. Накама, М. Хедо, and К. Ягасакки, *Аномальный магнитотранспорт в $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ вблизи ферромагнитного перехода*, XVIII Международная школа "Новые Магнитные Материалы Микроэлектроники" (Москва), МГУ им. М.В.Ломоносова, Издательство МГУ им. М.В.Ломоносова, Июнь 24-28 2002, pp. 620–621.
- [207] Ж. Фридель, *Переходные металлы. Электронная структура d-зоны. Ее роль в кристаллической и магнитной структурах*, in Займан [224], Перевод с английского Варшавской, Л.С. под редакцией М.Я. Азбея, pp. 373–443.

- [208] Ф. Гайдуллаев, А.Р. Регель, and X. Хусанов, *Некоторые особенности электропроводности легких редкоземельных металлов лантана, церия, празеодима и неодима в твердом и жидком состояниях*, ФТТ **11** (1969), 1400–1402.
- [209] Л. Гуревич, *Термомагнитные и гальваномагнитные свойства проводников*, ЖЭТФ **16** (1946), no. 5, 416–422.
- [210] Л. Гуревич, *Термоэлектрические свойства проводников*, ЖЭТФ **16** (1946), no. 3, 193–227.
- [211] Л.Э. Гуревич and И.Я. Коренблит, *Влияние увлечения электронов фононами и их "взаимного" увлечения на кинетические коэффициенты полуметаллов*, ФТТ **6** (1964), 856–863.
- [212] В. Хейне, *Электронная структура металлов*, in Займан [224], Перевод с английского Варшавской, Л.С. под редакцией М.Я. Азбеля, pp. 11–74.
- [213] Е.Т. Крылов, А.Т. Бурков, and М.В. Ведерников, *Особенности высокотемпературной термоэдс рения*, ФТТ **29** (1987), no. 10, 3152–3154.
- [214] Л.Д. Ландау and Е.М. Лифшиц, *Курс Теоретической Физики*, vol. 10: *Физическая Кинетика*, Наука, Москва, Главная Редакция Физико-Математической Литературы, 1979.
- [215] Л.Д. Ландау and Е.М. Лифшиц, *Курс Теоретической Физики*, vol. 3: *Квантовая механика*, Наука/Интерпериодика, Москва, Физико-Математическая Литература, 1984.
- [216] Р.З. Левитин and А.С. Маркосян, *Зонный метамагнетизм*, Успехи Физических Наук **31** (1988), 730–749.

- [217] Р.З. Левитин, А.С. Маркосян, and В.В. Снегирев, *Зонный метамагнетизм кобальтовой подсистемы в $Er_{1-x}Y_xCo_2$* , Физика Металлов и Металловедение **57** (1984), 274.
- [218] В.В. Моцалков and Н.Б. Брандт, *Немагнитные Кондо решетки*, УФН **149** (1986), no. 4, 585–634.
- [219] Г.Ю. Яшин, А.Т. Бурков, and А.Ю. Зюзин, *Влияние вихревых термоэлектрических токов на точность измерения термоэдс при высоких температурах*, ФТП (1983), no. 9, 1694–1696.
- [220] А.А. Руднитский, *Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов*, Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1956.
- [221] С.М. Стишов, *Квантовые фазовые переходы*, УФН **174** (2004), no. 8, 853–860.
- [222] М.В. Ведерников, А.Т. Бурков, and Н.И. Морева, *Электрические свойства металлического европия*, ФТТ **17** (1975), no. 10, 3100–3101.
- [223] М.В. Ведерников, В.Г. Двуниткин, and А.Т. Бурков, *Термоэлектрические свойства двойных металлических твердых растворов*, Обзоры по теплофизическим свойствам веществ (1990), no. 5, 45–92.
- [224] Дж Займан (ed.), *Физика металлов 1. Электроны*, Мир, Москва, 1972, Перевод с английского Варшавской, Л.С. под редакцией М.Я. Азбеля.
- [225] А.Б. Чаплыгин, М.В. Ведерников, and А.Т. Бурков, *Сопряжение малогабаритных вычислительных машин "Электроника 70" и "Электроника ТЭ-16" с внешними устройствами*, ПТЭ (1978), no. 4, 85–87.