

Магнитные и магнитоупругие свойства соединений с переменной валентностью на основе YbInCu_4 (Обзор)

Н.В. Мушников

*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620990, Россия
E-mail: mushnikov@imp.uran.ru*

Статья поступила в редакцию 10 июня 2015 г., опубликована онлайн 23 октября 2015 г.

В интерметаллиде YbInCu_4 при охлаждении происходит изоструктурный фазовый переход 1-го рода с изменением валентности из состояния с локализованными моментами Yb в ферми-жидкостное состояние с сильным кондо-экранированием. В данном обзоре представлены результаты исследования структуры, электронных, магнитных и магнитоупругих свойств соединений на основе YbInCu_4 . Определено влияние легирования и давления на такие параметры электронного и магнитного состояния, как температура Кондо, парамагнитная температура Кюри, эффективный магнитный момент, валентность Yb. Наблюдаемые результаты интерпретированы в рамках однопримесной модели Кондо. Исследована магнитная анизотропия монокристаллов YbInCu_4 и магнитострикция в сильных магнитных полях. Показано, что модель кристаллического поля для локализованных состояний Yb^{3+} позволяет хорошо описать магнитную анизотропию и анизотропную магнитострикцию в высокотемпературной фазе.

В інтерметаліді YbInCu_4 при охолодженні відбувається ізоструктурний фазовий перехід 1-го роду зі зміною валентності зі стану з локалізованими моментами Yb у фермі-рідинний стан з сильним кондо-екрануванням. У даному огляді представлено результати дослідження структури, електронних, магнітних та магнітопружних властивостей сполук на основі YbInCu_4 . Визначено вплив легування та тиску на такі параметри електронного та магнітного стану, як температура Кондо, парамагнітна температура Кюрі, ефективний магнітний момент, валентність Yb. Спостережувані результати інтерпретовані в рамках однодомішкової моделі Кондо. Досліджено магнітну анизотропію монокристалів YbInCu_4 та магнітострикцію в сильних магнітних полях. Показано, що модель кристалічного поля для локалізованих станів Yb^{3+} дозволяє добре описати магнітну анизотропію та анизотропну магнітострикцію у високотемпературній фазі.

PACS: 75.20.Hg Локальные моменты в соединениях и сплавах; эффект Кондо, флуктуации валентности, тяжелые фермионы;
71.20.Lp Интерметаллические соединения.

Ключевые слова: изменение валентности, эффект Кондо, давление, сильные магнитные поля, анизотропия, магнитострикция.

Содержание

1. Введение	1214
2. Кристаллическая структура YbInCu_4	1214
3. Влияние легирования на фазовый переход с изменением валентности в $(\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x)\text{InCu}_4$ (R = Y, La, Lu, Ce).....	1215
3.1. Магнитная восприимчивость	1215
3.2. Аномалии теплового расширения.....	1218
3.3. Теплоемкость при магнитном фазовом переходе.....	1219
4. Магнитная восприимчивость и тепловое расширение под внешним давлением	1220
5. Индуцированный магнитным полем фазовый переход	1223
6. Магнитная анизотропия.....	1226
7. Магнитострикция	1229
8. Заключение	1234
Литература.....	1234

1. Введение

В сильно коррелированных электронных системах одна из наиболее интересных проблем связана с нестабильностью валентности, которую проявляют соединения редкоземельных элементов Ce, Yb, Sm. В таких соединениях $4f$ -электронные состояния расположены вблизи уровня Ферми, что приводит к нестабильности электронных конфигураций и магнитных моментов [1]. Особое место среди соединений с переменной валентностью занимает интерметаллид YbInCu₄, в котором Фелнером и Новиком в 1986 г. был обнаружен фазовый переход первого рода с изменением валентности, сопровождающийся резким изменением электронных и магнитных свойств [2].

В YbInCu₄ атомы In и Cu не несут магнитного момента. При высокой температуре ион Yb находится в трехвалентном состоянии, которое является магнитным и характеризуется основными квантовыми числами $S = 1/2$, $L = 3$, $J = 7/2$, $g_J = 8/7$. Однако близко по энергии к электронной конфигурации f^{13} иона Yb³⁺ располагается немагнитная электронная конфигурация f^{14} , характерная для валентного состояния Yb²⁺. Небольшие изменения в локальном окружении Yb могут изменять электронное состояние этого иона и магнитные свойства соединения. В YbInCu₄ при температурах выше температуры перехода $T_v \sim 40$ К магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри–Вейсса с эффективным парамагнитным моментом, близким к значению $4,54 \mu_B$, характерному для свободного иона Yb³⁺, и небольшой отрицательной парамагнитной температурой Кюри. В узком температурном интервале вблизи T_v восприимчивость резко уменьшается, и при дальнейшем понижении температуры соединение характеризуется температурно-независимым парамагнетизмом Паули [3,4].

Изоструктурные переходы с изменением валентности наблюдаются очень редко. Наиболее известен и хорошо изучен такой переход в металлическом церии под давлением более 0,8 ГПа при комнатной температуре. При понижении температуры или росте давления валентность Ce изменяется от 3+ в γ -фазе до 3,7+ в изоструктурной α -фазе [1,5]. В отличие от церия, фазовый переход 1-го рода в YbInCu₄ происходит при атмосферном давлении. Другая уникальная особенность этого соединения — очень малое изменение валентности, всего на 0,1, в то время как в низкотемпературной фермижидкостной фазе происходит почти полная кондокомпенсация локального магнитного момента Yb. Изоструктурный переход с изменением валентности в YbInCu₄ представляет собой необычное и очень яркое проявление широко встречающейся проблемы конкуренции между магнетизмом локализованных магнитных моментов и магнетизмом коллективизированных электронов. Неудивительно, что изучению свойств этого

соединения было посвящено много работ (см. [6] и ссылки в ней), и актуальность таких исследований сохраняется [7]. Серьезный вклад в понимание природы взаимодействий в YbInCu₄ внесли работы сотрудников Физико-технического института низких температур им. Б.И. Веркина во главе с И.В. Свечкаревым [8,9].

В данном обзоре представлены результаты исследования структуры, электронных, магнитных и магнитоупругих свойств соединений на основе YbInCu₄. Показано влияние легирования и приложения внешнего давления на фазовый переход с изменением валентности. Приведены результаты экспериментального исследования магнитной анизотропии, объемной и анизотропной магнитоstriction.

2. Кристаллическая структура YbInCu₄

Первоначально в [2] и в ряде последующих работ считалось, что фаза, испытывающая переход с изменением валентности, имеет состав Yb_{0,4}In_{0,6}Cu₂ и структуру фазы Лавеса C15. Впоследствии было установлено, что на рентгеновской дифрактограмме имеется ряд рефлексов (200, 420 и др.), которые запрещены для структуры C15. Как показано в [10], фаза YbInCu₄, в которой происходит переход с изменением валентности, кристаллизуется в структурный тип C15b (AuBe₅), пространственная группа $F\bar{4}3m$ (рис. 1).

В структуре AuBe₅ имеются две неэквивалентные позиции Be (4c и 16e), а атомы Au занимают позицию 4a. В отличие от фазы Лавеса C15, атомы Yb и In располагаются упорядоченно: Yb занимает позиции 4c на пространственных диагоналях куба, а атомы In образуют ГЦК подрешетку. В результате нейтронографического анализа было установлено, что ширина перехода с изменением валентности в YbInCu₄ определяется степенью упорядочения Yb и In атомов [11]. Соединение образуется перитектически, и при его формировании во время плавления не происходит идеального упорядочения атомов. В плохо отожженных поликристаллических образцах переход размазан в очень широком интервале температур от 40 до 80 К [9]. Доля атомов Yb, занимающих позицию In (и наоборот), при этом достигает 6%. Для получения фазового перехода 1-го рода в узком температурном интервале необходимо проводить длительные (до 1 месяца) отжиги [12]. На лучших монокристаллических образцах ширина области перехода составляет всего лишь 1–2 К и доля неупорядоченных атомов Yb и In уменьшается до 2%.

Поскольку ион Yb³⁺ имеет значительно меньший ионный радиус, чем Yb²⁺, фазовый переход с изменением валентности в YbInCu₄ сопровождается изменением объема решетки. Рентгеноструктурные исследования [3,10] показали, что при переходе из высокотемпературной в низкотемпературную фазу зависимость параметра кубической решетки a от тем-

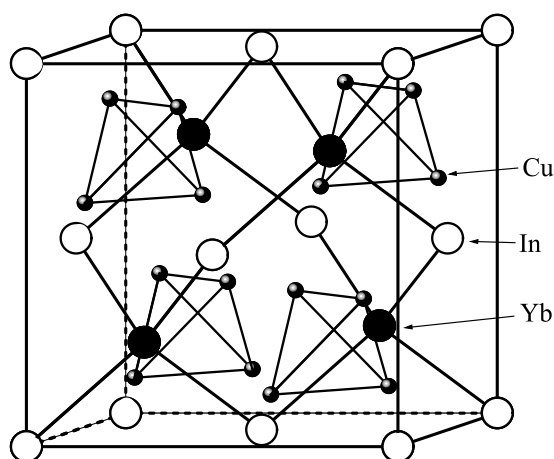


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения YbInCu_4 (C15b, AuBe_3).

пературы испытывает аномалию, величина которой свидетельствует об увеличении объема на 0,45%. При этом не происходит ни уширения рентгеновских линий, ни расщепления рефлексов вследствие структурных искажений решетки. Следовательно, переход имеет чисто электронную природу.

Более детальные исследования с помощью дифракции синхротронного излучения на монокристалле YbInCu_4 подтвердили изоструктурный характер перехода с изменением валентности [13]. Однако оказалось, что координата позиции $16e$ (x, x, x) отличается от фиксированного значения $x = 0,625$, характерного для фазы Лавеса, и немного увеличивается при переходе в низкотемпературную фазу. При этом расстояния между атомами Cu в тетраэдрах, показанных сплошными линиями на рис. 1, остаются неизменными, в то время как расстояния между атомами Cu в соседних тетраэдрах слегка увеличиваются. По-видимому, атомы Cu в тетраэдрах ковалентно связаны друг с другом и формируют кластеры Cu_4 , практически не реагирующие на переход с изменением валентности. В то же время результаты Cu $2p_{3/2}$ рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) свидетельствуют о переходах электронов из зоны проводимости, связанной с Cu, на $4f$ -состояния Yb при температурах ниже T_v [14]. Следовательно, электронная плотность атомов меди распределена неоднородно, и в электронных переходах участвуют преимущественно электроны проводимости, внешние по отношению к кластерам Cu_4 .

3. Влияние легирования на фазовый переход с изменением валентности в $(\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x)\text{InCu}_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}, \text{Ce}$)

Одним из широко применяемых способов изучения перехода с изменением валентности в YbInCu_4 является легирование атомами других элементов. В ранних работах [2,3] было показано, что введение ионов с

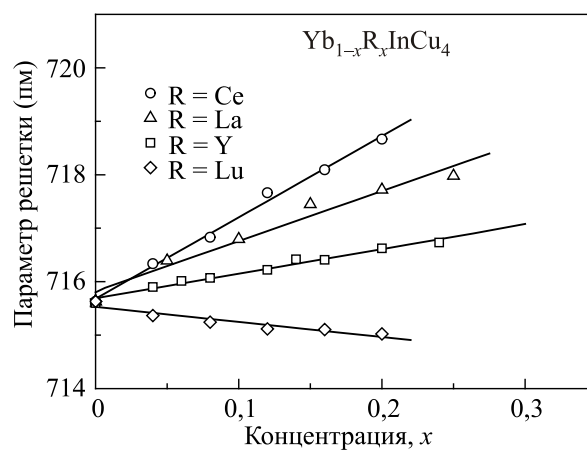


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметра решетки соединений $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$ с разными R при комнатной температуре.

большими ионными радиусами ($\text{La}, \text{Eu}^{2+}$ вместо Yb) приводит к сдвигу фазового перехода в область высоких температур, а замещение атомами меньшего металлического радиуса (Lu, Y) понижает температуру перехода. Качественно это легко понять, учитывая происходящее изменение объема: чем больше объем, тем стабильнее оказывается низкотемпературная фаза. Однако это простое правило не всегда выполняется. При замещении Yb на Y и Lu изменение параметра решетки da/dx имеет разный знак, тогда как температура перехода в обеих системах понижается [15]. Концентрационные зависимости параметра решетки a соединений $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$ с $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}, \text{Ce}$ [12] показаны на рис. 2. В системах с замещением Yb на Lu и Y значения da/dx составляют $-2,8$ и $+4,6$ пм соответственно. Lu имеет ионный радиус чуть меньше, чем Yb^{3+} , в то время как ионный радиус Y заметно больше. Экспериментальные точки на рис. 2 для этих двух систем практически укладываются на прямые линии, соединяющие значения параметра для YbInCu_4 ($a = 715,6$ пм) со значениями для LuInCu_4 ($a = 714,5$ пм) и YInCu_4 ($a = 720,4$ пм), в соответствии с правилом Вегарда. Лантан имеет атомный радиус больше, чем Y, и параметр решетки в системе $\text{Yb}_{1-x}\text{La}_x\text{InCu}_4$ возрастает быстрее, $da/dx = 9,4$ пм. Удивительным является наиболее быстрый рост параметра при замещении церием ($da/dx = 15,2$ пм). Ионный радиус Ce^{3+} меньше, чем у La. Если предполагать состояние с валентностью Ce выше +3, его ионный радиус должен быть еще меньше, и поэтому можно было бы ожидать уменьшения объема решетки при легировании церием.

3.1. Магнитная восприимчивость

Температурные зависимости магнитной восприимчивости систем с частичным замещением Yb на Lu, Y, La и Ce показаны на рис. 3. При высоких температурах

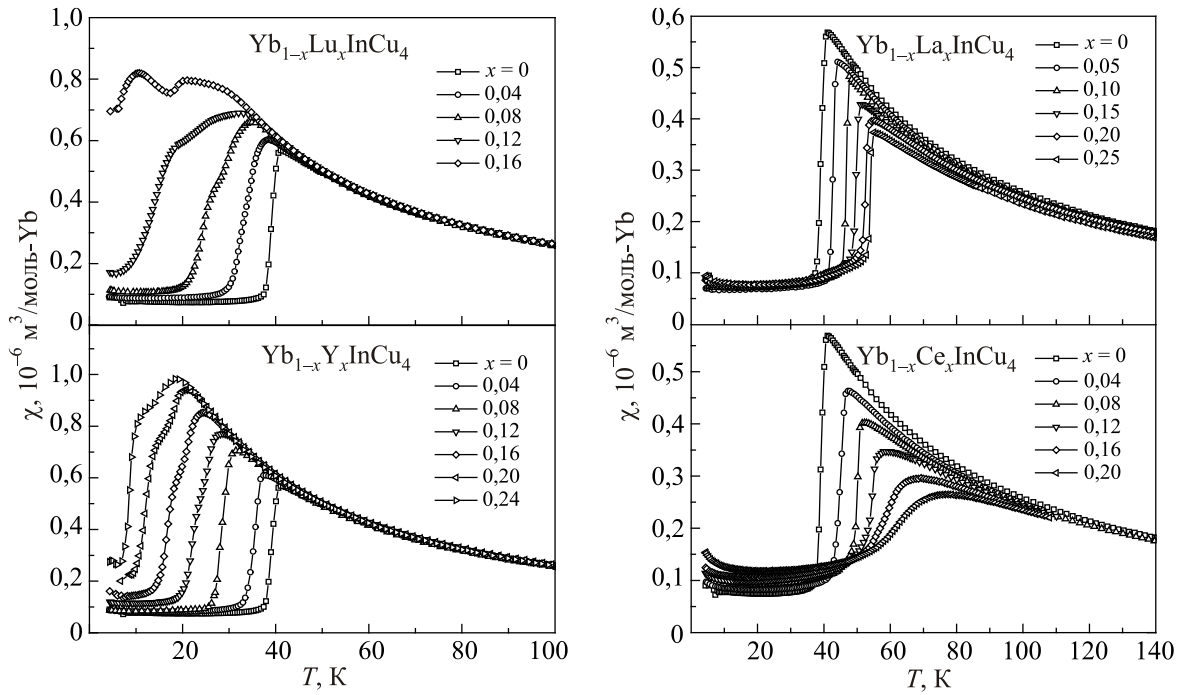


Рис. 3. Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{InCu}_4$, $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{InCu}_4$, $\text{Yb}_{1-x}\text{La}_x\text{InCu}_4$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{InCu}_4$ с различными x .

молярные восприимчивости соединений с разными x в системах с Lu и Y практически совпадают. Следовательно, валентность иона Yb в высокотемпературной фазе, эффективный магнитный момент и парамагнитная температура Кюри остаются практически неизменными. При легировании лантаном и церием в высокотемпературной фазе молярные восприимчивости слегка уменьшаются с ростом x . В системе $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{InCu}_4$ значение эффективного магнитного момента μ_{eff} остается неизменным, в то время как парамагнитная температура Кюри θ_p постепенно уменьшается с ростом x со скоростью $d\theta_p/dx = -26$ К. Введение Ce также приводит к уменьшению θ_p при малых x , в то время как при $x \geq 0,08$ восприимчивость в интервале температур 80–150 К уже не подчиняется закону Кюри–Вейсса [12]. Переход с изменением валентности сдвигается в область низких температур для систем с Lu и Y. Все образцы Lu системы, а также $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{InCu}_4$ с $x > 0,8$ имеют неоднородный переход, состоящий из двух размытых ступенек. Степень неоднородности возрастает при увеличении x . Увеличение времени отжига не позволяет уменьшить температурный интервал перехода. Монокристаллы $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{InCu}_4$, выращенные методом раствора в расплаве, имеют аналогичный уширенный двухступенчатый переход [15]. Следовательно, в такой квазитройной системе наблюдается тенденция к спинальному распаду.

При замещении Yb на La и Ce фазовый переход с изменением валентности сдвигается в область высоких температур. Переход остается очень острым в системе

с La и, по крайней мере, до концентраций $x = 0,12$ в системе с Ce. При более высоких концентрациях церия на температурных зависимостях восприимчивости наблюдается широкая аномалия вместо острого перехода 1-го рода. Подобный вид имеют зависимости $\chi(T)$ для кондо-системы YbAgCu_4 [16,17].

При $T < T_c$ для всех систем магнитная восприимчивость слабо зависит от температуры. Небольшое возрастание восприимчивости при $T < 10$ К обычно связывают с наличием примесей [15]. Для системы с церием такое подрастание может быть также обусловлено наличием магнитного момента на ионах Ce. Если вычесть из экспериментальных данных температурно-независимую восприимчивость Паули и описать низкотемпературное возрастание восприимчивости с помощью закона Кюри, можно оценить величину эффективного момента ионов Ce. Оказалось, что для всех концентраций церия величина μ_{eff} не превосходит половины от соответствующего значения $\mu_{\text{eff}} = 2,54 \mu_B$ для свободного иона Ce^{3+} ($J = 5/2$, $g_J = 6/7$) [12]. Следовательно, ион церия находится в состоянии с промежуточной валентностью между 3+ и 4+. Если предположить, что в низкотемпературное возрастание восприимчивости вносят вклад атомы Yb или другие примеси, то магнитный момент Ce окажется еще больше, а валентность — еще меньше.

Концентрационные зависимости критических температур, определенных из положений максимумов производных $d\chi/dT$ для $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$, приведены на рис. 4. Качественно эти данные согласуются с зависи-

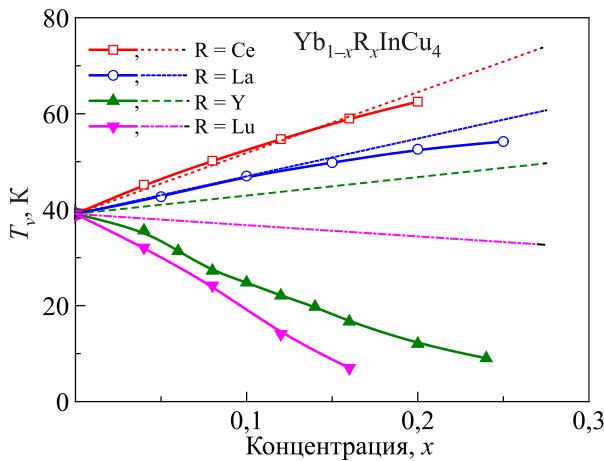


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Концентрационные зависимости критических температур перехода в $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{InCu}_4$, $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{InCu}_4$, $\text{Yb}_{1-x}\text{La}_x\text{InCu}_4$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{InCu}_4$ с различными x : символы — эксперимент, тонкие прерывистые линии — расчет (см. текст).

мостями параметров решетки от концентрации (рис. 2). Для количественного сравнения необходимо учесть данные по влиянию гидростатического давления на переход с изменением валентности в исходном YbInCu_4 .

На рис. 4 тонкими прерывистыми линиями показаны расчетные концентрационные зависимости температур перехода, полученные из концентрационных зависимостей параметров решеток с учетом барической производной $dT_v/dP = -20$ К/ГПа [6] и сжимаемости $\kappa = 0,01$ ГПа⁻¹ [18] в предположении, что изменение T_v связано лишь с изменением межатомных расстояний. Видно, что расчетные зависимости для систем с Ce и La очень близки к экспериментальным. Это означает, что основной вклад в смещение температуры перехода в этих системах вносит изменение объема решетки при легировании. В то же время расчетные зависимости для систем с Y и Lu оказываются далеки от экспериментальных. Кроме эффекта изменения объема существует еще по крайней мере один вклад, который приводит к уменьшению T_v . Возрастание низкотемпературной восприимчивости при замещении Yb на Y и Lu является следствием дестабилизации когерентного кондо-состояния при низкой температуре. Когерентность этого состояния может быть чувствительна к неоднородностям, которые обычно присутствуют в квазитройных системах. Среди опубликованных результатов по системе $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{InCu}_4$ наблюдается значительное различие в величинах dT_v/dx , приводимых разными авторами [6,12,19,20], что может являться следствием различной степени гомогенности образцов. Сплавы с Y и Lu в значительной степени неоднородны. С другой стороны, замещение Yb на Ce и La не ухудшает однородности образцов, и переход с изменением валентности остается очень острым. При этом не происходит нарушение когерентности низко-

температурного состояния Кондо, и эффект изменения объема решетки оказывается основной причиной изменения T_v в этих сплавах.

Для описания свойств редкоземельной примеси в металле часто используются подходы, основанные на примесной модели Андерсона. Теоретический расчет Раджана [21] показал, что существует точное решение для восприимчивости и теплоемкости в модели Кокблина–Шриффера. При низких температурах в фермижидкостном состоянии, когда f -электроны сильно гибридизованы с электронами зоны проводимости, термодинамические свойства системы определяются низкотемпературным энергетическим масштабом Кондо T_0 . Магнитная восприимчивость при нулевой температуре $\chi(0)$ пропорциональна $1/T_0$ [21,22]:

$$\chi(0) = \frac{N_A n(n^2 - 1) g_J^2 \mu_B^2}{24\pi k_B T_0}, \quad (1)$$

где N_A — число Авогадро, $n = 2J + 1$ — вырожденность основного состояния. На рис. 3 видно, что низкотемпературная восприимчивость (без учета вклада от примеси ниже 10 К) увеличивается с ростом x во всех исследованных системах, кроме системы с La. В соответствии с (1) это означает, что T_0 уменьшается при легировании.

Как правило, T_0 рассматривается как аналог температуры Кондо T_K в модели кондо-решетки. Эти температуры связаны простым соотношением: $T_K = [2\pi/(2J + 1)]T_0$ [4]. Поэтому уменьшение T_0 означает дестабилизацию низкотемпературного когерентного состояния Кондо. На рис. 5 показаны зависимости $1/\chi(0)$ и T_0 от T_v для соединений $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$ с $R = \text{Y, Lu, La}$ и Ce . Для систем с Y и Lu зависимости $1/\chi(0)$ от T_v укладываются на одну прямую линию, проходящую вблизи начала координат. Однако для систем с La и Ce значения T_v возрастают с ростом x , в то время как T_0 практически не изменяется ($x = \text{La}$) или даже уменьшается ($x = \text{Ce}$).

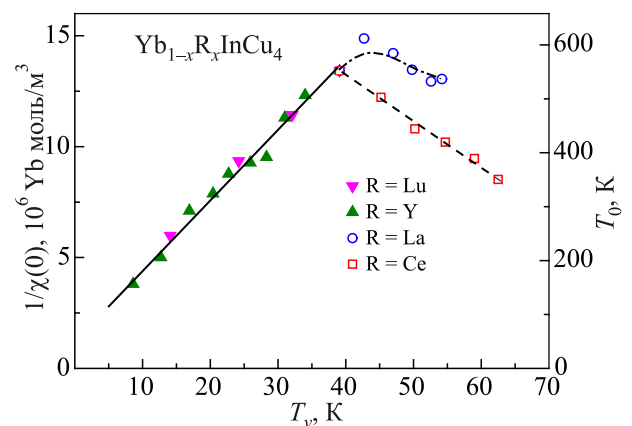


Рис. 5. Низкотемпературная обратная восприимчивость $1/\chi(0)$ и энергетический масштаб Кондо T_0 как функции температуры перехода в $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$ с различными R и x .

Следовательно, не существует простой связи между стабильностью низкотемпературного состояния с переменной валентностью и температурой Кондо. Вероятно, в изменение величины T_0 при легировании в первую очередь вносит вклад изменение валентности низкотемпературного состояния.

3.2. Аномалии теплового расширения

Измерения теплового расширения позволяют получать прямую информацию об изменении заселенности $4f$ -электронных уровней при переходе в соединениях на основе YbInCu_4 , поскольку изменение объема вблизи T_V пропорционально изменению валентности $\Delta\nu$ [3,18]. Важным преимуществом этого метода является то, что изменение валентности вблизи T_V может быть определено в зависимости от внешнего давления [18,23].

На рис. 6 приведены кривые линейного теплового расширения $\Delta L/L$ образцов $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$, где $\text{R} = \text{Y}$, La и Ce , с различными x . На этих зависимостях ярко проявляется изменение объема образцов при переходе с изменением валентности. В случае исходного YbInCu_4 (как монокристалла, так и поликристалла) резкое изменение величины $\Delta L/L$ вблизи T_V составляет $\delta L/L = (\Delta L/L)_{\text{low}} - (\Delta L/L)_{\text{high}} = 0,15\%$, что хорошо согласуется

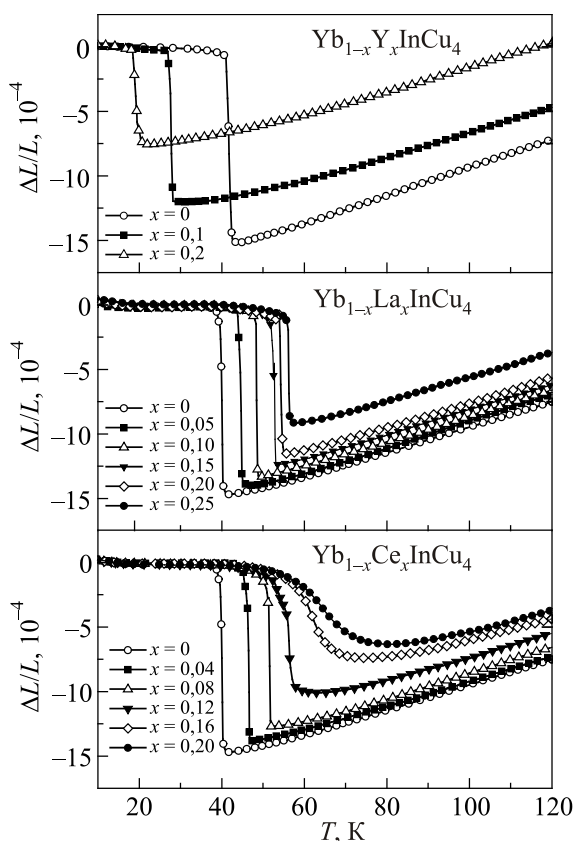


Рис. 6. Кривые линейного теплового расширения соединений $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{InCu}_4$, $\text{Yb}_{1-x}\text{La}_x\text{InCu}_4$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{InCu}_4$ с различными x при атмосферном давлении.

с данными, опубликованными разными авторами [3,10,11]. Для всех образцов изменение $\Delta L/L$ при переходе уменьшается с увеличением x . Поскольку кристаллическая структура YbInCu_4 остается неизменной, изменение объема $\delta V/V$ вблизи T_V равно утроенному изменению длины $\delta L/L$.

Концентрационные зависимости изменения объема $\delta V/V(T_V)$ показаны на рис. 7(a). Чтобы из этих данных получить абсолютное значение валентности в $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$, необходимо принять, что валентность Yb в высокотемпературной фазе близка к +3 [19]. Измерения магнитной восприимчивости обычно дают значения μ_{eff} немного меньше, чем значение $4,54 \mu_B$ для свободного иона [4,24]. Согласно однопримесной модели Андерсона, отклонение валентности от +3 при высоких температурах обусловлено эффектом Кондо с характерной температурой Кондо $T_K = 25 \text{ K}$, который приводит к небольшому увеличению заселенности $4f$ -состояний [18]. Измерения L_{III} края рентгеновского поглощения Yb также показало, что валентность Yb в высокотемпературной фазе меньше трех: $\nu = 2,9$ [3] или $2,93-2,96$ [18,25]. Примем для определенности, что валентность Yb в высокотемпературной фазе YbInCu_4 составляет $\nu = 2,94$. В низкотемпературной фазе с переменной валентностью она уменьшается до $2,83$ [18,26].

При замещении Yb на Y и La значения μ_{eff} остаются неизменными. Поэтому можно считать, что валентность Yb в высокотемпературной фазе этих соединений остается постоянной. Учитывая количество Yb в $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$ ($\text{R} = \text{Y}$ и La) и данные по изменению

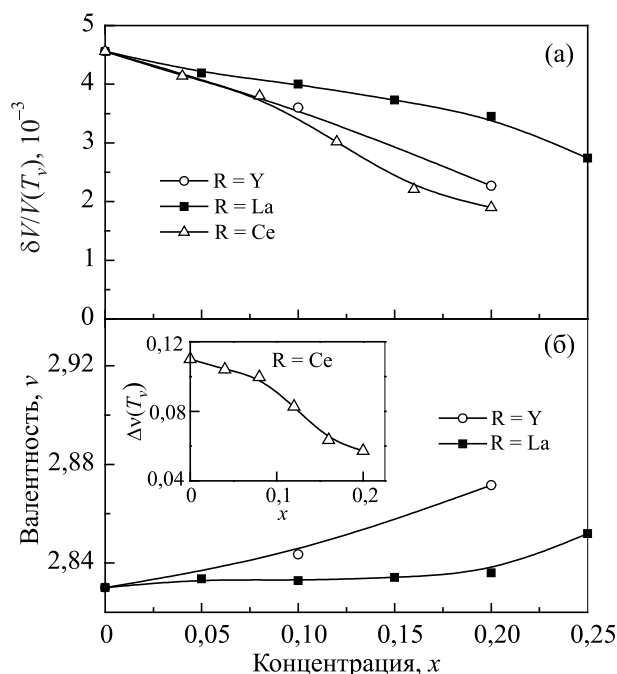


Рис. 7. Концентрационные зависимости изменения объема при переходе с изменением валентности в $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$, $\text{R} = \text{Y}$, La , Ce (a), валентность при низкой температуре для $\text{R} = \text{Y}$, La (б) и изменение валентности при переходе для $\text{R} = \text{Ce}$ (вставка).

объема, легко рассчитать низкотемпературную валентность Yb в сплавах. Как видно на рис. 7(б), валентность в $\text{Yb}_{1-x}\text{La}_x\text{InCu}_4$ остается неизменной, по крайней мере, до $x = 0,2$, тогда как замещение на Y приводит к увеличению валентности Yb. Вероятно, взаимодействие $4f$ -электронов Yb с зонными $4d$ -электронами иттрия слабее, чем с $5d$ -электронами лантана, что ведет к уменьшению эффекта Кондо и увеличению валентности при низкой температуре.

К сожалению, такой подход не может быть применен к системе с Ce. Из измерений восприимчивости следует, что Ce находится в состоянии с промежуточной валентностью между $3+$ и $4+$. Поэтому можно ожидать, что замещение Yb на Ce в YbInCu_4 будет увеличивать концентрацию валентных электронов и уменьшать валентность Yb. Однако, как видно на рис. 7, изменение объема при переходе в $\text{Yb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{InCu}_4$ оказывается меньше, чем для соединений, легированных Y или La при тех же концентрациях. Чтобы объяснить такой результат, приходится предполагать, что валентность Yb в высокотемпературной фазе $\text{Yb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{InCu}_4$ непостоянна и уменьшается с увеличением x . Это косвенно подтверждают данные по концентрационным зависимостям параметров решетки, рис. 2. Атомный радиус Ce^{3+} меньше, чем La^{3+} , в то время как расширение решетки при легировании церием оказывается большим. Учитывая атомные радиусы соответствующих элементов и промежуточную валентность церия, можно ожидать, что в случае неизменной валентности Yb при комнатной температуре изменение параметра решетки в $\text{Yb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{InCu}_4$ должно быть меньше, чем в системе с La ($da/dx = 9,4$ пм), но больше, чем в системе с Y ($da/dx = 4,6$ пм). Наблюдаемая большая величина изменения параметра решетки $da/dx = 15,2$ пм для $\text{Yb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{InCu}_4$ (рис. 2) может быть связана с уменьшением валентности Yb со скоростью $dv/dx = -0,75 \pm 0,23$ при комнатной температуре [24]. Конечно, такая оценка очень груба, и измерения L_{III} -края поглощения были бы очень желательны для выяснения валентности Yb и Ce в $\text{Yb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{InCu}_4$.

Из-за неопределенности с валентностью иттербия в $\text{Yb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{InCu}_4$ при комнатной температуре результаты измерения теплового расширения не позволяют определить абсолютное значение валентности Yb в низкотемпературной ферми-жидкостной фазе. На вставке на рис. 7 показана концентрационная зависимость изменения валентности при переходе в $\text{Yb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{InCu}_4$. Значения Δv уменьшаются с ростом x со скоростью $-0,29$ [валентных электронов на атом церия]. С учетом оценки изменения валентности Yb при комнатной температуре $dv/dx = -0,75 \pm 0,23$ из измерений концентрационных зависимостей параметров решеток (рис. 2) можно полагать, что валентность Yb в $\text{Yb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{InCu}_4$ при низкой температуре, скорее всего, также убывает с ростом x , в отличие от системы с Y, где она возрастает.

3.3. Теплоемкость при магнитном фазовом переходе

В последнее время значительный интерес исследователей привлекают материалы, которые могут быть использованы в системах магнитного охлаждения. При этом магнитотепловые эффекты оказываются максимальными в материалах с фазовыми переходами 1-го рода [27]. Широкое применение таких материалов сдерживается наличием гистерезисных явлений в области перехода, которые приводят к потерям энергии в тепловом цикле. В YbInCu_4 температурный гистерезис в окрестности перехода очень мал, что может быть привлекательно для практического использования [28]. Магнитотепловые эффекты в YbInCu_4 можно определить из измерений теплоемкости [29]. При измерении теплоемкости соединений с фазовыми переходами 1-го рода возникают методические трудности, поскольку теоретически в точке перехода теплоемкость обращается в бесконечность. Поэтому величины максимума теплоемкости YbInCu_4 и связанного с переходом изменения энтропии зависят не только от качества образца, но и от метода измерения. Наиболее достоверные результаты получаются при измерении теплоемкости с помощью адиабатического калориметра [30].

На рис. 8 приведены результаты измерения адиабатическим методом двух соединений: YbInCu_4 с фазовым переходом 1-го рода и YInCu_4 с трехвалентным иттрием, являющимся немагнитным аналогом редкоземельных металлов. При высоких температурах теплоемкость обоих соединений близка к термодинамическому пределу $3Rn \approx 150$ Дж/(моль К), где $R = 8,314$ Дж/(моль К) — универсальная газовая постоянная, $n = 6$ — число атомов в формульной единице. Для всех температур теплоемкость YbInCu_4 немного выше, чем для соединения с иттрием вследствие большей массы и наличия магнитных степеней свободы иона иттербия. При температуре T_V на зависимости $C(T)$ наблюдается очень острый пик. Как показано на вставке на рис. 8, при этой температуре происходит резкое изменение энтропии в YbInCu_4 на величину $\Delta S = 12,6$ Дж/(моль К).

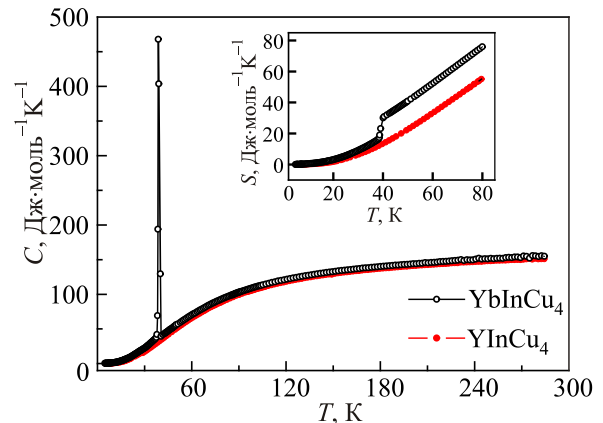


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости теплоемкости и энтропии (на вставке) для YbInCu_4 и YInCu_4 .

При частичном замещении Yb на La аномалия теплоемкости имеет ту же форму, что и для исходного соединения, характерную для фазового перехода 1-го рода. Амплитуда пика зависит от однородности образца и экспериментального разрешения калориметра. В отличие от этого, при легировании церием форма аномалии при T_v существенно изменяется при концентрации x выше 0,08 (рис. 9), что отражает постепенную эволюцию системы от фазового перехода 1-го рода с изменением валентности к переходу, типичному для систем Кондо с единой энергетической шкалой [31]. С ростом x величина изменения энтропии при переходе постепенно уменьшается (вставка на рис. 9).

Поскольку магнитный вклад в теплоемкость проявляется только вблизи фазового перехода, температурная зависимость теплоемкости при низких температурах может быть описана с учетом электронного и фононного вкладов:

$$C(T) = \gamma T + \beta T^3. \quad (2)$$

Электронный вклад характеризуется коэффициентом γ , пропорциональным плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$:

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F). \quad (3)$$

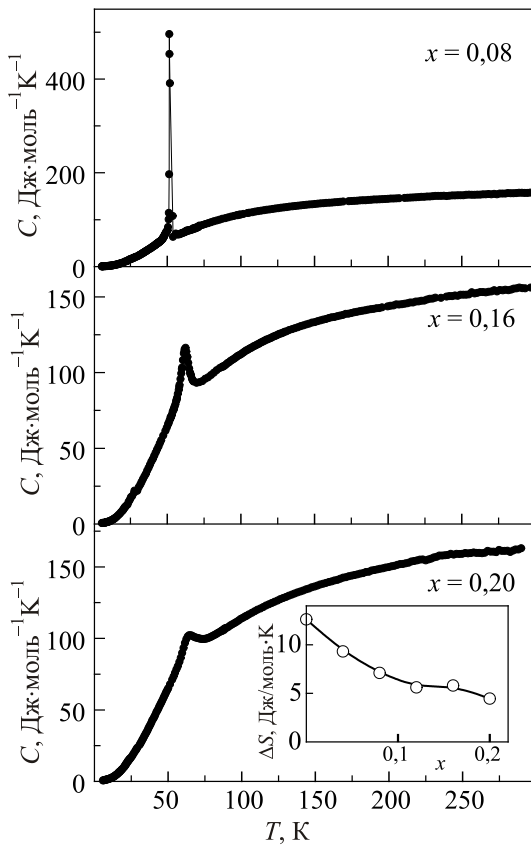


Рис. 9. Температурные зависимости теплоемкости соединений $\text{Yb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{InCu}_4$ с разными x . На вставке концентрационная зависимость изменения энтропии при переходе.

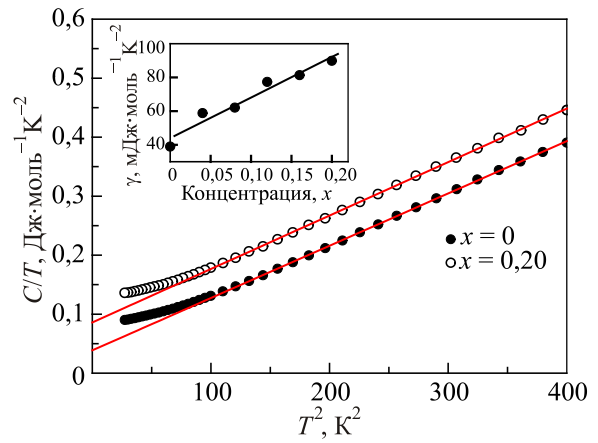


Рис. 10. Зависимости C/T от T^2 для соединений $\text{Yb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{InCu}_4$ с $x=0$ и 0,2. На вставке концентрационная зависимость коэффициента γ .

Фононный вклад связан с температурой Дебая Θ_D следующим соотношением:

$$\beta = \frac{12}{5} \pi^4 R n \left(\frac{T}{\Theta_D} \right). \quad (4)$$

Для $\text{Yb}_{1-x}\text{La}_x\text{InCu}_4$ с разными концентрациями x зависимости C/T от T^2 практически совпадают [31]. Следовательно, ни электронный, ни фононный вклады не изменяются при легировании. Как видно на рис. 10, замещение Yb на Ce также слабо влияет на фононный вклад, но значительно увеличивает электронный вклад в теплоемкость: коэффициент γ увеличивается более чем вдвое (вставка на рис. 10). Температура Дебая, определенная из наклона кривых C/T от T^2 , составляет 230 К.

Измерения электронного вклада в теплоемкость позволяют оценить величину взаимодействия Кондо в низкотемпературной фазе соединений на основе YbInCu_4 . Значение низкотемпературного энергетического масштаба Кондо T_0 определяется коэффициентом γ . Для соединений иттербия с квантовым числом полного момента $J = 7/2$ оно определяется выражением [31]:

$$T_0 = \frac{7}{24} \frac{\pi^2 R}{\gamma}. \quad (5)$$

Оценки с использованием формулы (5) дают $T_0 \sim 600$ К для соединений $\text{Yb}_{1-x}\text{In}_x\text{Cu}_4$ при любых x . Легирование церием приводит к ослаблению взаимодействия Кондо, и для $\text{Yb}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{InCu}_4$ величина T_0 уменьшается до 265 К. Эти закономерности хорошо согласуются с данными рис. 5, полученными из измерения магнитной восприимчивости.

4. Магнитная восприимчивость и тепловое расширение под внешним давлением

Влияние гидростатического давления на фазовый переход с изменением валентности в YbInCu_4 было изучено достаточно подробно [6,32,33]. На рис. 11

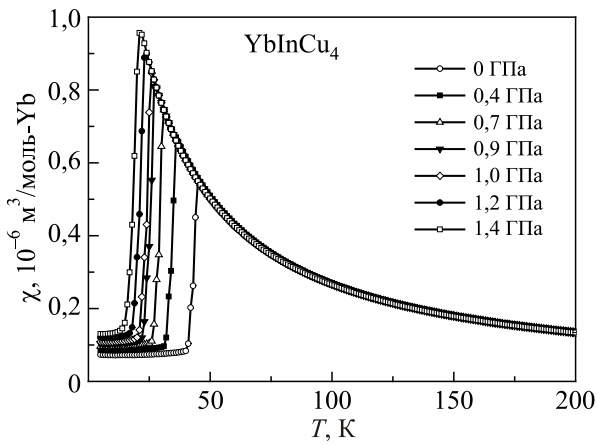


Рис. 11. Температурные зависимости молярной восприимчивости YbInCu₄ при различных значениях внешнего давления.

приведена магнитная восприимчивость YbInCu₄ в постоянном поле 0,5 Тл как функция температуры при нескольких фиксированных давлениях до 1,4 ГПа [24]. Переход с изменением валентности остается очень острым под давлением, в то время как T_v монотонно уменьшается. Зависимость T_v от давления не совсем линейна. Значение dT_v/dP составляет -20 К/ГПа при давлении менее 0,7 ГПа, но уменьшается с дальнейшим увеличением давления. Нелинейность зависимости $dT_v(P)/dP$ особенно ярко проявляется при высоких давлениях до 3,3 ГПа [34]. Полное подавление низкотемпературного ферми-жидкостного состояния и появление спонтанной намагниченности в YbInCu₄ наблюдается под давлением выше 3,05 ГПа [35].

Магнитная восприимчивость в низкотемпературном ферми-жидкостном состоянии увеличивается с ростом давления. На рис. 12 показана температура T_0 (низкотемпературный масштаб Кондо), определенная из соотношения (1), как функция давления. Значение T_0 практически линейно уменьшается с ростом давления;

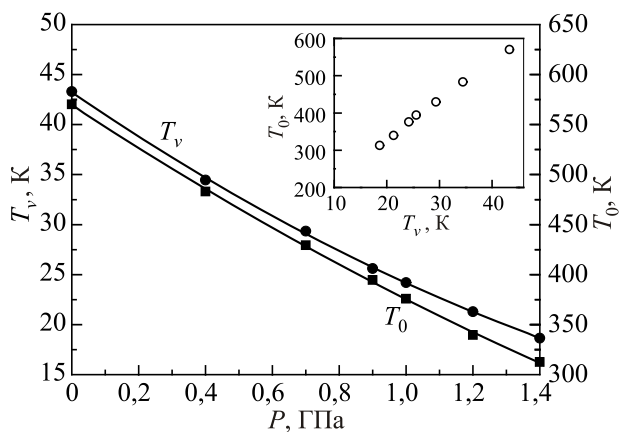


Рис. 12. Зависимости температуры перехода с изменением валентности T_v (●) и низкотемпературного масштаба Кондо T_0 (■) от внешнего давления для монокристалла YbInCu₄. На вставке T_0 как функция T_v .

$dT_0/dP = -184$ К/ГПа. Уменьшение T_0 свидетельствует о том, что низкотемпературное когерентное состояние Кондо дестабилизируется при приложении давления. На вставке на рис. 12 показаны значения T_0 в зависимости от T_v для YbInCu₄. Между T_0 и T_v наблюдается линейная зависимость практически с тем же наклоном, как и в системах Yb_{1-x}Y_xInCu₄ и Yb_{1-x}Lu_xInCu₄ (рис. 5).

В материалах, в которых физические свойства при низких температурах определяются эффектом Кондо, зависимость взаимодействия Кондо от объема характеризуется параметром Грюнайзена для температуры Кондо T_K ,

$$\Omega_K = -\frac{d \ln T_K}{d \ln V} = \frac{B}{T_K} \frac{dT_K}{dP} = \frac{B}{T_0} \frac{dT_0}{dP}, \quad (6)$$

где B — упругий модуль сжимаемости. Мы используем определение температуры Кондо как $T_K = C/\chi(0)$ [4]. Здесь $C = N_A \mu_B^2 J(J+1)/3k_B$ представляет собой константу Кюри для иона Yb с $J = 7/2$. Величины T_K и T_0 связаны соотношением: $T_K = [2\pi/(2J+1)]T_0$ [4]. С использованием значения $B = 83$ ГПа (при $T = 20$ К) [19] соотношение (6) дает параметр Грюнайзена $\Omega_K^{LT} = -34,5$ для низкотемпературного состояния YbInCu₄. Это практически совпадает со значением, полученным из измерения теплоемкости [30] и неплохо согласуется с оценкой $\Omega_K^{LT} = -40$, сделанной И.В. Свечкаревым и др. [8].

Влияние давления на магнитную восприимчивость при $T > T_v$ очень мало. На рис. 13(a) показана зависимость

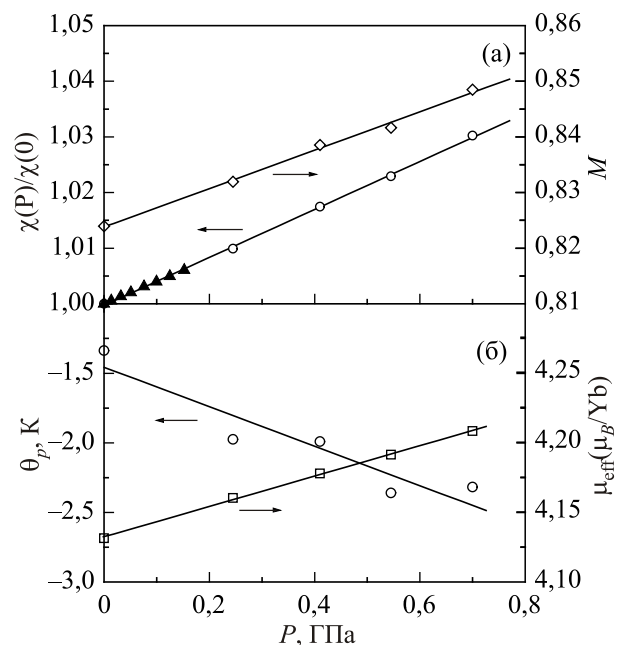


Рис. 13. Зависимости нормированной магнитной восприимчивости $\chi(P)/\chi(0)$ и нормированного эффективного момента $M = \chi T/C$ при 150 К (а), а также параметров θ_p и μ_{eff} (б) от давления для монокристалла YbInCu₄. (▲) — данные из работы И.В. Свечкарева и др. [8].

нормированной восприимчивости $\chi(P)/\chi(0)$ от давления при 150 К. Восприимчивость линейно возрастает с ростом давления со скоростью $d\ln\chi/dP = 0,043 \text{ ГПа}^{-1}$. И.В. Свечкарев и др. [8] на образце YbInCu_4 с широкой областью перехода получили близкий результат из измерения зависимостей восприимчивости при фиксированных температурах от давления до 0,15 ГПа (темные символы на рис. 13(a)). Однако авторы [8] приводят большое отрицательное значение $\theta_p = -13 \text{ К}$, положительную производную $d\theta_p/dP = 6,4 \text{ К/ГПа}$ и не зависящий от давления эффективный магнитный момент. Для образцов с очень узкой температурной областью перехода величина θ_p имеет порядок -1 К и уменьшается с увеличением давления со скоростью $d\theta_p/dP = -1,4 \text{ К/ГПа}$ (рис. 13(б)). Значение μ_{eff} слегка увеличивается с давлением, $d\mu_{\text{eff}}/dP = 0,11 \text{ мБ/ГПа}$ [36].

Обычно считают, что отклонение эффективного момента в режиме Кондо от его значения для свободного иона является монотонной функцией T_K . Для YbInCu_4 это отклонение мало при высоких температурах. Значение $T_K \approx 25 \text{ К}$ было определено из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [37] и из обработки температурной зависимости нормированного эффективного момента $\chi T/C$ в модели Кондо для $J = 7/2$ [6,18]. На рис. 13(a) наряду с $\chi(P)/\chi(0)$ показана также зависимость $M \equiv \chi T/C$ от давления при $T = 150 \text{ К}$. (В действительности $\chi T/C$ соответствует квадрату отношения эффективного момента Yb к расчетному значению для свободного иона Yb^{3+} .) Оказалось, что M почти не зависит от температуры в интервале от 100 до 200 К и линейно возрастает с увеличением давления. Следовательно, взаимодействие Кондо в высокотемпературной фазе также уменьшается с давлением. Усредненное по температурам значение dM/dP (при 100, 125, 150, 175 и 200 К) равно $\langle dM/dP \rangle = 0,035 \text{ ГПа}^{-1}$. Увеличение M с ростом давления обусловлено увеличением числа заполнения $4f$ -позиций n_f , которое связано с валентностью Yb соотношением $n_f = v - 2$. С другой стороны, в приближении примеси Кондо температура Кондо может быть выражена через n_f следующим образом [18,38]:

$$T_K = \frac{2J+1}{\pi} \Gamma \left(\frac{1-n_f}{n_f} \right). \quad (7)$$

Здесь $\Gamma = V_{kf}^2 \rho(\epsilon_f)$ представляет собой коэффициент гибридизации между $4f$ -электронами и электронами проводимости. Он выражается через матрицу гибридизации V_{kf} и плотность состояний электронов проводимости $\rho(\epsilon_f)$ на уровне Ферми. Поэтому в случае малых изменений n_f под давлением можно ожидать почти линейную связь между M и T_K . Тогда легко получить $dT_K/dP = -5 \text{ К/ГПа}$ и параметр Грюнайзена для высокотемпературной фазы YbInCu_4 $\Omega_K^{HT} = -20$. Соединения с переменной валентностью на основе Yb

всегда обладают отрицательными Ω_K , а цериевые соединения — положительными [8], что отражает общую тенденцию уменьшения заселенности f -состояний под давлением. Наблюдаемое небольшое различие между величинами параметров Грюнайзена для высокотемпературной и низкотемпературной фаз означает, что модель кондо-коллапса объема [39] не может объяснить наличие перехода 1-го рода с изменением валентности, поскольку эта модель основана на сильной зависимости температуры Кондо от объема решетки.

Сравнивая параметры Грюнайзена для высокотемпературного и низкотемпературного состояния YbInCu_4 , можно видеть, что изменение температуры Кондо при переходе будет уменьшаться с ростом давления. Поэтому будет также уменьшаться и изменение числа заполнения $4f$ -позиций n_f . На рис. 14 приведены кривые теплового расширения под давлением монокристалла YbInCu_4 . Видно, что величина ступеньки $\delta L/L$ при $T = T_v$ уменьшается с увеличением давления [40]. Это согласуется с данными, основанными на измерениях восприимчивости под давлением.

Изменение объема решетки при переходе $\delta V/V(T_v)$ и связанное с ним изменение валентности Yb являются нелинейной функцией давления (рис. 15). В интервале давлений 0–0,8 ГПа валентность в низкотемпературной фазе возрастает со скоростью $dv/dP = 0,055 \text{ ГПа}^{-1}$. В [19] было получено близкое по величине значение $dv/dP = 0,045 \text{ ГПа}^{-1}$. При более высоких давлениях изменение валентности замедляется. Причина такого поведения до конца не ясна. Однако оно коррелирует с нелинейностью зависимости $T_v(P)$ [35] и может быть связано с дополнительным ферромагнитным взаимодействием, возникающим в YbInCu_4 под сильным давлением. В [41] показано, что в монокристаллах $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{InCu}_4$ при $P > 1 \text{ ГПа}$ возникает слабое ферромагнитное упорядочение. Аналогичный эффект наблюдается в YbInCu_4 при давлении выше 3,05 ГПа [36]. Если учесть наличие отрицательных θ_p и $d\theta_p/dP$, то появление ферромаг-

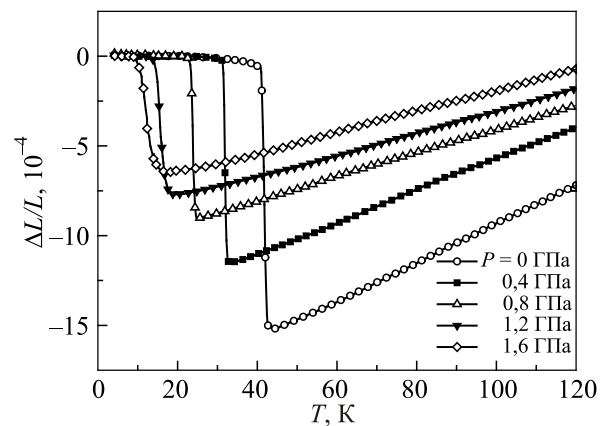


Рис. 14. Кривые линейного теплового расширения YbInCu_4 , при разных значениях давления.

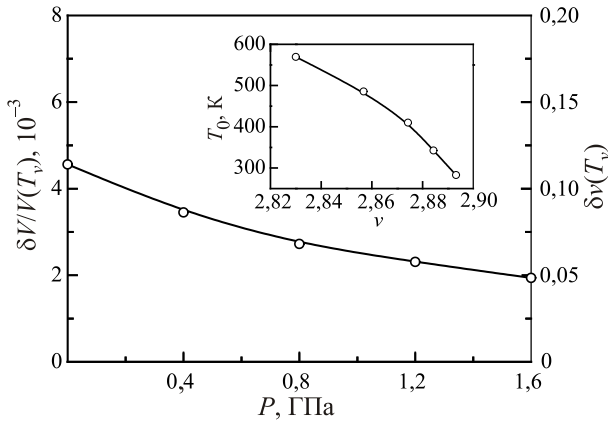


Рис. 15. Зависимости изменения объема и валентности при переходе с изменением валентности в YbInCu_4 . На вставке T_0 как функция валентности v иона Yb.

нитных взаимодействий трудно объяснить. Слабый ферромагнетизм в этих системах может быть следствием скошенной антиферромагнитной структуры. Чтобы более детально понять это явление, необходимо проведение дополнительных экспериментов в сильных полях при очень низких температурах и высоких давлениях.

Из сравнения данных по магнитной восприимчивости и тепловому расширению под давлением видно, что низкотемпературная восприимчивость YbInCu_4 определяется валентностью Yb в состоянии со смешанной валентностью. На вставке на рис. 15 показана зависимость низкотемпературного масштаба Кондо T_0 от валентности Yb в YbInCu_4 . Видно, что когерентное взаимодействие Кондо постепенно уменьшается с увеличением валентности Yb. С другой стороны, в системе $\text{Yb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{InCu}_4$ T_v и $\chi(0)$ одновременно возрастают с ростом x . Следовательно, валентность не напрямую связана со стабильностью (то есть с температурной областью существования) этих состояний. На рис. 16

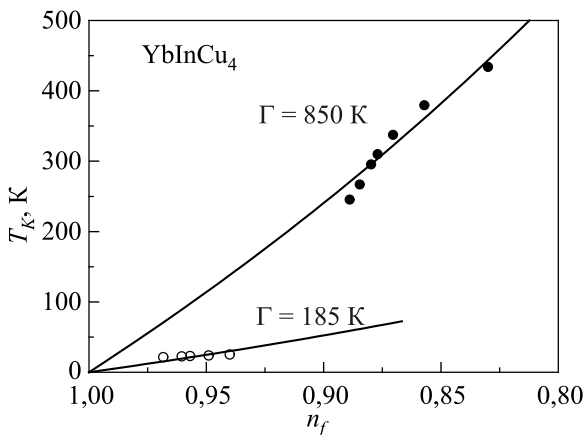


Рис. 16. Температура Кондо T_K как функция числа n_f заполнения $4f$ -электронных позиций в YbInCu_4 . Темные и светлые символы соответствуют данным для низкотемпературного и высокотемпературного состояний. Линии — интерполяция в соответствии с формулой (7).

показана зависимость температуры Кондо T_K , определенной из измерений восприимчивости YbInCu_4 под давлением, от числа n_f заполнения $4f$ -позиций, определенного из измерений теплового расширения. Экспериментальные данные для низкотемпературной и высокотемпературной фаз показаны темными и светлыми символами соответственно. Интерполяция экспериментальных данных с помощью соотношения (7) дает значение $\Gamma = 850$ К для низкотемпературного состояния. В работе [18] сообщается близкое значение $\Gamma = 900$ К для соединений $\text{YbIn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cu}_4$ с разными x . Для высокотемпературного состояния со слабым взаимодействием Кондо $\Gamma = 185$ К. Вероятно, почти пятикратное изменение коэффициента гибридизации Γ электронов проводимости с $4f$ -электронами является основной движущей силой кардинальных изменений физических свойств, наблюдаемых при фазовом переходе с изменением валентности в YbInCu_4 .

5. Индуцированный магнитным полем фазовый переход

В соединениях с фазовым переходом 1-го рода магнитное поле всегда стабилизирует фазу с наибольшей намагниченностью. YbInCu_4 в сильных магнитных полях при 4,2 К демонстрирует индуцированный магнитным полем метамагнитный переход, связанный с изменением валентности Yb [25]. Изменение валентности подтверждено прямыми измерениями рентгеновской абсорбционной спектроскопии в импульсном магнитном поле до 41 Тл [42]. Экранированный при низкой температуре вследствие когерентного эффекта Кондо магнитный момент Yb практически полностью восстанавливается в критическом магнитном поле B_v , в котором зеемановская энергия $\mu_B B_v$ сравнима с тепловой энергией $k_B T_v$. При увеличении температуры критическое поле уменьшается и обращается в нуль при T_v [43,44]. Зависимости B_v от T для соединений с разными x похожи и могут быть собраны в одну универсальную фазовую диаграмму в плоскости B - T . Из измерения электросопротивления в магнитном поле [45] было обнаружено, что фазовая граница перехода удовлетворяет эллиптическому уравнению:

$$\left[\frac{B_v(T)}{B_v(T=0)} \right]^2 + \left[\frac{T_v(B)}{T_v(B=0)} \right]^2 = 1. \quad (8)$$

Коэффициент пропорциональности между тепловой и зеемановской энергией равен

$$a = \frac{k_B T_v(B=0)}{\mu_B B_v(T=0)} \approx 2,4 \text{ [45] или } 1,8 \text{ [46]}. \quad (9)$$

Соотношение (8) было получено теоретически Златиком и др. [46] в рамках модели Фаликова–Кимпбала [47]. Теоретический подход, основанный на решеточной модели Андерсона [48], также дает критическую

линию фазового перехода, близкую к эллиптическому уравнению (8).

Фазовая диаграмма в плоскости B – T была рассчитана также Дзеро и др. [49,50] исходя из вычисления энтропии высокотемпературной и низкотемпературной фаз. Авторы предположили, что энтропия высокотемпературной фазы определяется лишь структурой мультиплета Yb^{3+} , а энтропия низкотемпературной фазы в первом приближении не зависит от температуры. Фазовая линия на диаграмме определяется из условия равенства свободных энергий двух фаз. Это приближение позволило получить простую связь между значениями $B_v(0) \equiv B_v(T=0)$ и $T_v(0) \equiv T_v(B=0)$:

$$g_J J \mu_B B_v(0) = T_v(0) \ln(2J+1). \quad (10)$$

Из (10) и (9) следует значение коэффициента $a \approx 1,9$ для $J=7/2$, что очень близко к экспериментальному значению $a=1,8$ [46]. Однако критическая линия фазового перехода, полученная в этих расчетах, отличается от эллиптической на 6–10%.

На образцах $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$ ($R = \text{Y, La, Ce}$) значения T_v варьируются от 25 до 62 К. Поэтому значения критических полей в этих соединениях также сильно различаются, что позволяет проверить справедливость универсального эллиптического закона, описывающего фазовую границу на магнитной B – T диаграмме [51].

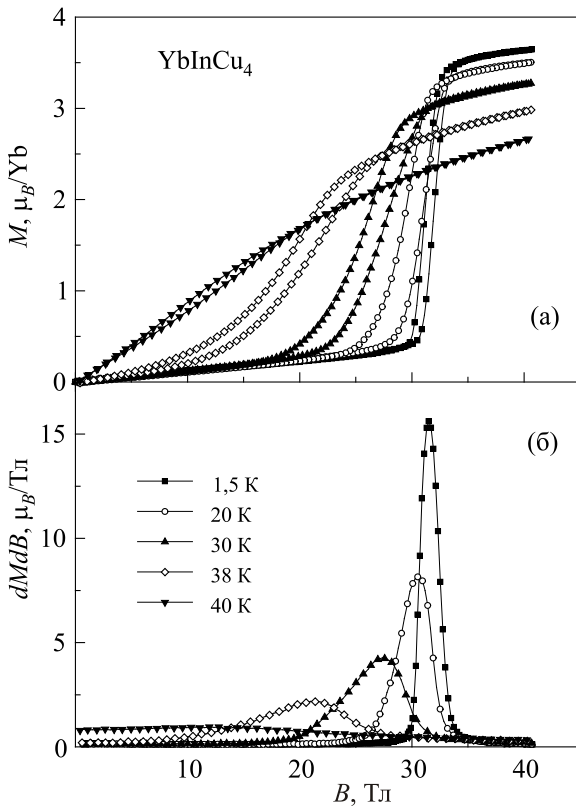


Рис. 17. Кривые намагничивания YbInCu_4 , измеренные при увеличении и уменьшении магнитного поля (а) и полевые зависимости dM/dB для усредненных кривых намагничивания (б) при различных температурах $T < T_v$.

На рис. 17(а) приведены несколько полевых зависимостей магнитного момента M при увеличении и уменьшении магнитного поля для поликристаллического образца YbInCu_4 при разных температурах. Индуцированный полем переход с изменением валентности является очень острым при низкой температуре. В полях выше критического поля $B_v \sim 31$ Тл магнитный момент превышает $3,5 \mu_B/\text{Yb}$, что близко к значению $g_J J \mu_B = 4 \mu_B$ для иона Yb^{3+} . Переход сопровождается гистерезисом. Величина гистерезиса и форма кривой намагничивания не зависят от скорости изменения магнитного поля. Поэтому гистерезис не связан с эффектами магнитного последствия, а обусловлен тем, что индуцированный полем переход является фазовым переходом первого рода. Поле перехода и индуцированный магнитный момент уменьшаются с ростом температуры. Гистерезис и S -образность кривых намагничивания наблюдаются лишь до температуры 40 К.

Производные по полю от усредненных (для устранения гистерезисных эффектов) кривых намагничивания приведены на рис. 17(б). При 1,5 К производная представляет собой острый пик. При увеличении температуры амплитуда пика постепенно уменьшается, а ширина увеличивается.

На рис. 18(а) приведена температурная зависимость полуширины пиков на кривых $dM(B)/dB$ (т.е. ширины на полувысоте). При 38 К полуширина практически в 5 раз больше, чем при 1,5 К. Вблизи критической температуры T_v различие энергий между трехвалентным состоянием и состоянием со смешанной валентностью становится очень малым. Поэтому даже очень малые неоднородности состава вызывают уширение перехода при повышении температуры. Следует отметить, однако, что по измерениям магнитосопротивления переход остается достаточно острым и при повышенных температурах [46].

Поскольку форма пика $dM(B)/dB$ не является симметричной (рис. 17(б)), значение критического поля B_v зависит от способа его определения. Для уширенных переходов B_v должно соответствовать полю, в котором количество трехвалентной фазы в образце равно количеству слабомагнитной фазы со смешанной валентностью. Поскольку намагниченность является объемным параметром, в этом поле прирост намагниченности составляет половину от ее полного изменения при переходе. Значения B_v , определенные таким способом, показаны в зависимости от температуры на рис. 18(б). Ясно видно, что экспериментальная зависимость $B_v(T)$ не подчиняется эллиптическому закону (8), изображенному сплошной линией.

Кривые намагничивания в сильных полях для квази-тройных соединений $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$ очень похожи на кривые исходного YbInCu_4 . Несмотря на значительное различие критических полей B_v при низкой температуре, все системы демонстрируют одни и те же тенден-

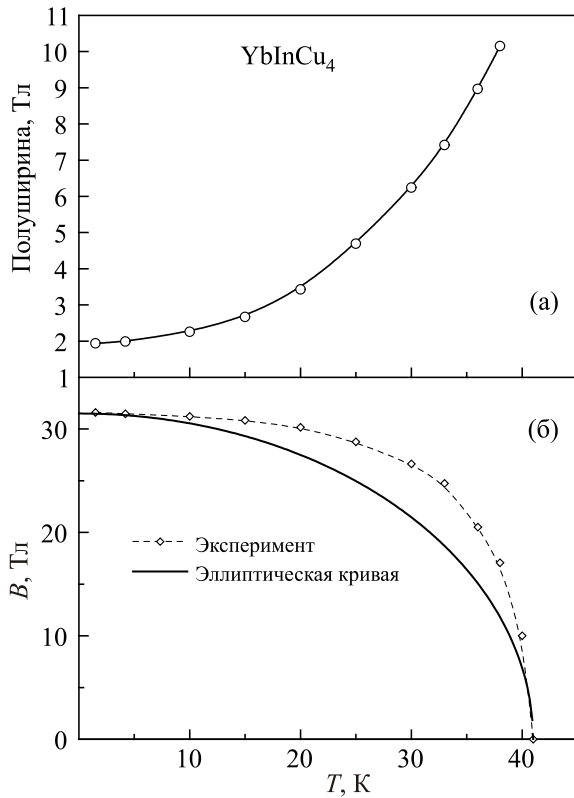


Рис. 18. Температурные зависимости полуширины пика производной $dM(B)/dB$ вблизи перехода с изменением валентности в YbInCu_4 (а) и среднего критического поля перехода B_v (б).

ции. При всех температурах ниже T_v наблюдается гистерезис порядка 2 Тл между кривыми, измеренными при увеличении и уменьшении магнитного поля. Индуцированный полем переход с изменением валентности является острым при низких температурах и постепенно уширяется с увеличением температуры.

Нормированные магнитные фазовые диаграммы в плоскости B – T показаны на рис. 19. Все полученные фазовые диаграммы очень похожи. Однако простое эллиптическое уравнение (8) оказывается неприменимым для описания фазовой границы. Более того, данные (B_v, T) для разных образцов не укладываются на одну универсальную кривую на нормированной фазовой диаграмме. Экспериментальные фазовые границы могут быть хорошо описаны соотношением

$$\left[\frac{B_v(T)}{B_v(0)} \right]^n + \left[\frac{T_v(B)}{T_v(0)} \right]^n = 1, \quad (11)$$

где показатель степени n удовлетворяет соотношению $2,5 \leq n \leq 3$. Если в системе с Се значение n оказывается практически постоянным, то в системе с La наблюдается четкая тенденция: чем ниже температура перехода (концентрация La), тем большая степень n необходима для описания экспериментальной фазовой диаграммы.

В [46] магнитная фазовая диаграмма сплавов типа YbInCu_4 была определена из измерения магнитосопротивления, и линии фазовых переходов достаточно хорошо удовлетворяют эллиптическому соотношению. При низких температурах и малых полях соединения типа YbInCu_4 находятся в ферми-жидкостном состоянии, которое характеризуется очень низким электросопротивлением, в то время как сопротивление в трехвалентном состоянии оказывается на порядок выше [4,46]. Из измерений намагниченности видно, что полевой интервал перехода расширяется при увеличении температуры. Поэтому вблизи критического поля перехода образец состоит из малых областей, имеющих разную валентность Yb и разную проводимость. Электропроводность такого неоднородного образца, состоящего из хаотически распределенных проводящих областей и областей, имеющих сопротивление на порядок выше, описывается перколяционной теорией. При уменьшении магнитного поля в области перехода намагниченность монотонно уменьшается, в то время как электросопротивление остается неизменным вплоть до достижения порога перколяции [52]. После этого электросопротивление будет уменьшаться быстрее, чем намагниченность. Перколяционный эффект понижает критическое поле перехода и делает переход более острым.

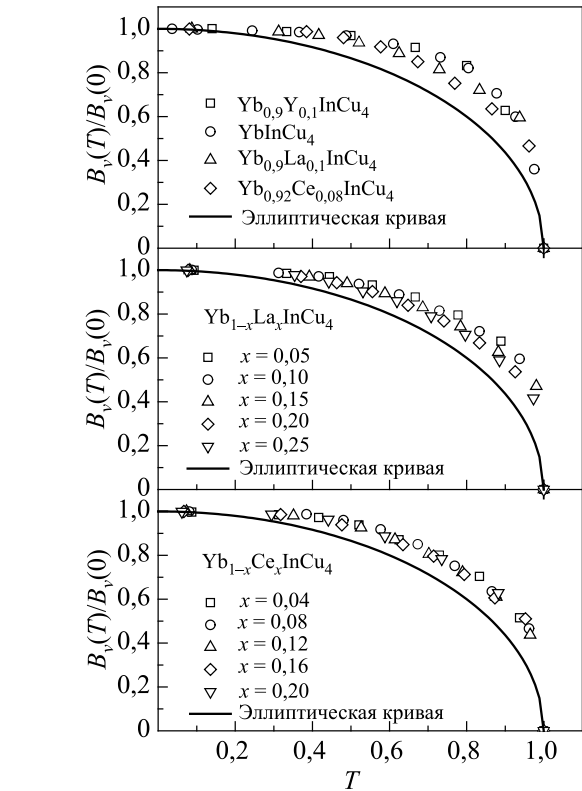


Рис. 19. Нормированные магнитные фазовые диаграммы в плоскости B – T : эксперимент (символы) и эллиптическая кривая $[B_v(T)/B_v(0)]^2 + [T/T_v]^2 = 1$ (линии).

Важность перколяционного эффекта при переходах с изменением степени локализации электронов обсуждалась теоретически в рамках модели Андерсона [53].

Было показано, что поведение электросопротивления при переходе через границу подвижности носителей заряда определяется не только локальными характеристиками, но и топологией системы.

6. Магнитная анизотропия

Соединения с кубической решеткой обычно имеют небольшую магнитную анизотропию по сравнению с одноосными соединениями. Однако в редкоземельных интерметаллидах магнитная анизотропия, обусловленная взаимодействием f -электронной оболочки с кристаллическим полем решетки, может быть велика даже для кубических структур [54]. Мультиплет основного состояния с $J = 7/2$ иона Yb^{3+} расщепляется в кубическом кристаллическом поле на дублет Γ_6 , дублет Γ_7 и квартет Γ_8 [55]. В результате должна возникать анизотропия парамагнитной восприимчивости. В модели Кокблина–Шриффера кристаллическое поле должно приводить к появлению анизотропии взаимодействия между $4f$ -электронами и электронами проводимости при низких температурах [56]. Следовательно, анизотропия восприимчивости возможна также и в состоянии Кондо. Важность учета анизотропных взаимодействий при анализе магнетизма систем с взаимодействием Кондо отмечалась в ряде теоретических работ [57,58].

Согласно исследованиям неупругого рассеяния нейтронов, полное расщепление мультиплета иона Yb^{3+} не превышает 44 К [59]. Поэтому и при экспериментальном и при теоретическом исследовании YbInCu_4 эффектом кристаллического поля обычно пренебрегают. Однако расчет магнитной фазовой диаграммы YbInCu_4 с учетом эффектов кристаллического поля показал, что фазовая диаграмма в плоскости B – T обладает заметной анизотропией [51].

На рис. 20(а) приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла YbInCu_4 , измеренная на СКВИД-магнитометре в постоянном магнитном поле 0,5 Тл, приложенном вдоль главных кристаллографических направлений [60,61]. Монокристалл обладает очень острым переходом с изменением валентности при $T_v = 43$ К. Температура перехода не зависит от ориентации магнитного поля. В то же время величины восприимчивостей вдоль трех главных осей кубического кристалла слегка различаются. Как видно из вставки на рис. 20(а), восприимчивость в низкотемпературном состоянии со смешанной валентностью максимальна в направлении [100] и минимальна в направлении [110]. В высокотемпературном трехвалентном состоянии различие значительно меньше, но наблюдается та же самая тенденция.

Температурная зависимость обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$, показанная на рис. 20(б), практически линейна при $T > T_v$. Наблюдается небольшое различие наклонов зависимостей $\chi^{-1}(T)$ вдоль разных направле-

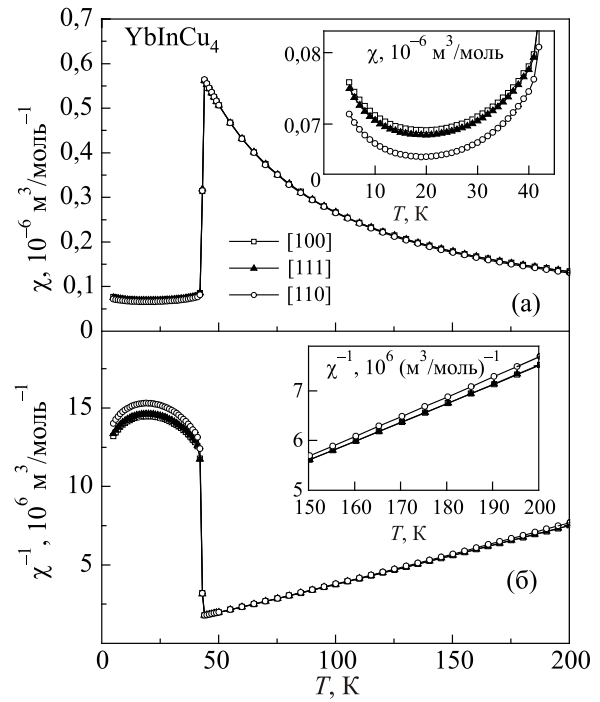


Рис. 20. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и обратной магнитной восприимчивости (б) монокристалла YbInCu_4 , измеренные вдоль разных кристаллографических направлений. На вставках: два участка тех же графиков в крупном масштабе.

ний. Следовательно, парамагнитная температура Кюри θ_p и эффективный магнитный момент μ_{eff} также анизотропны. Величина парамагнитной температуры Кюри составляет $-2,05$ К для направления [100], $-1,91$ для направления [111] и $-0,05$ для направления [110]. Анизотропия парамагнитной температуры Кюри ~ 2 К является достаточно большой для кубического кристалла. Эффективный магнитный момент равен $4,15 \mu_B$ при измерении вдоль [100] и [111], но уменьшается до $4,09 \mu_B$ при измерении вдоль [110].

На рис. 21 приведены кривые намагничивания в сильных импульсных магнитных полях при 4,2 К, измеренные вдоль разных направлений монокристалла YbInCu_4 . Вдоль каждого направления наблюдается острый индуцированный полем переход с изменением валентности в полях выше 30 Тл. Намагниченность M минимальна в направлении [110] как в высокополе, так и в низкополе, в то время как критическое поле перехода максимально для направления [110]. При температурах выше T_v анизотропия намагниченности мала. Кривые намагничивания в сильных полях, измеренные при 50 К вдоль трех главных направлений монокристалла, практически совпадают.

Причиной наблюдаемой анизотропии магнитных свойств YbInCu_4 является взаимодействие анизотропного $4f$ -электронного облака Yb^{3+} с кристаллическим электрическим полем решетки. Линия фазового перехода

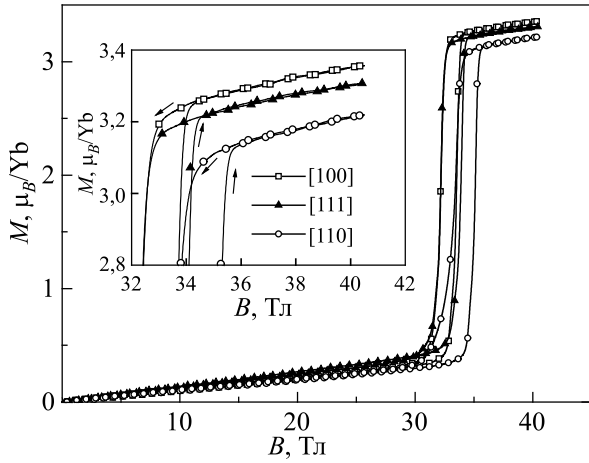


Рис. 21. Кривые намагничивания в сильных магнитных полях монокристалла YbInCu₄, измеренные вдоль разных кристаллографических направлений при 4,2 К.

на магнитной фазовой диаграмме в плоскости B – T может быть определена из условия, что свободные энергии низкотемпературной и высокотемпературной фаз F_L и F_H равны друг другу:

$$F_L(T, B) = F_H(T, B). \quad (12)$$

Поскольку характерная энергия низкотемпературной фазы со смешанной валентностью очень велика

($T_0 \sim 500$ К), можно считать [50,51], что свободная энергия низкотемпературной фазы не зависит от температуры и магнитного поля: $F_L(T, B) = \text{const}$. Значение этой константы можно найти из условия $F_L(T_v, 0) = F_H(T_v, 0)$. С другой стороны, трехвалентный Yb³⁺ можно рассматривать как свободный ион при высокой температуре. Поэтому $F_H(T, B)$ задается соотношениями

$$F_H(T, B) = -T \ln(Q), \quad Q = \text{Tr} \left\{ \exp \left(-\frac{\hat{H}}{T} \right) \right\}. \quad (13)$$

Здесь температура T выражена в единицах энергии. Гамильтониан \hat{H} иона Yb³⁺ ($J = 7/2$, $g_J = 8/7$) в кубическом кристаллическом поле может быть записан через эквивалентные операторы [56,62]:

$$\hat{H} = B_0 + B_{40}(O_4^0 + 5O_4^4) + B_{60}(O_6^0 - 21O_6^4) - \mathbf{B}\mathbf{M}, \quad (14)$$

где намагниченность задается соотношением

$$\bar{M} = \frac{g_J \mu_B}{Q} \text{Tr} \left\{ \bar{J} \exp \left(-\frac{\hat{H}}{T} \right) \right\}. \quad (15)$$

Гамильтониан иона с $J = 7/2$ в кристаллическом поле представляет собой квадратную матрицу размером 8×8 :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_6 + \frac{7}{6}B_z & \frac{7}{3}B_2 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{35}}{3}B_z & \frac{\sqrt{35}}{3}B_2 & \frac{\sqrt{35}}{3}B_z & 0 \\ \frac{7}{3}B_1 & E_6 - \frac{7}{6}B_z & 0 & 0 & \frac{\sqrt{35}}{3}B_1 & \frac{\sqrt{35}}{3}B_z & 0 & \frac{\sqrt{35}}{3}B_2 \\ 0 & 0 & E_7 + \frac{3}{2}B_z & -3B_1 & 3B_2 & 0 & \sqrt{3}B_z & \sqrt{3}B_1 \\ 0 & 0 & -3B_2 & E_7 - \frac{3}{2}B_z & 0 & 3B_1 & \sqrt{3}B_2 & \sqrt{3}B_z \\ \frac{\sqrt{35}}{3}B_z & \frac{\sqrt{35}}{3}B_2 & 3B_1 & 0 & E_8 + \frac{11}{6}B_z & \frac{5}{3}B_2 & \frac{-2}{\sqrt{3}}B_1 & 0 \\ \frac{\sqrt{35}}{3}B_1 & \frac{\sqrt{35}}{3}B_z & 0 & 3B_2 & \frac{5}{3}B_1 & E_8 - \frac{11}{6}B_z & 0 & \frac{-2}{\sqrt{3}}B_2 \\ \sqrt{\frac{35}{3}}B_2 & 0 & \sqrt{3}B_z & \sqrt{3}B_1 & \frac{-2}{\sqrt{3}}B_2 & 0 & E_8 - \frac{1}{2}B_z & 3B_1 \\ 0 & \frac{\sqrt{35}}{3}B_1 & \sqrt{\frac{35}{3}}B_1 & \sqrt{3}B_2 & 0 & \sqrt{3}B_z & 3B_2 & E_8 + \frac{1}{2}B_z \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Здесь величины B_1 , B_2 и B_z связаны с компонентами магнитного поля B_x , B_y и B_z :

$$B_1 = \frac{g_J \mu_B}{2} (B_x + iB_y), \quad (17)$$

$$B_2 = \frac{g_J \mu_B}{2} (B_x - iB_y), \quad (18)$$

$$B_z = g_J \mu_B B_z. \quad (19)$$

Величины энергий E_6 , E_7 и E_8 задают относительное положение расщепленных уровней в кристаллическом поле. Согласно исследованию неупругого рассеяния нейтронов [60], в высокотемпературной фазе ($T > 45$ К) возбужденные дублеты Γ_6 и Γ_7 расположены на рас-

стоянии $E_6 = 3,2$ мэВ (0,31 кДж/моль) и $E_7 = 3,8$ мэВ (0,37 кДж/моль) относительно четырехкратно вырожденного основного состояния Γ_8 (предполагается, что $E_8 = 0$). С использованием этих значений параметры кристаллического поля B_0 , B_{40} и B_{60} могут быть определены из выражений:

$$B_0 = \frac{E_6 + E_7}{4}, \quad B_{40} = \frac{7E_6 - 9E_7}{15840}, \quad B_{60} = \frac{-5E_6 - 3E_7}{332640}. \quad (20)$$

Диагонализация гамильтониана (16) позволяет получить магнитную фазовую диаграмму YbInCu_4 , приведенную на рис. 22. Линии фазовых границ при приложении магнитного поля вдоль главных направлений кристалла совпадают при высоких температурах ($T > 0,8 T_v$), но при низких температурах они расходятся. Критическое поле перехода максимально вдоль оси [110] и минимально вдоль оси [100], в полном согласии с экспериментальным результатом (рис. 21). Более того, расчетные значения B_v оказались очень близки к экспериментальным, хотя в расчете нет ни одного подгоночного параметра. Следовательно, приближение свободных ионов Yb в кубическом кристаллическом поле очень хорошо описывает анизотропию индуцированного магнитным полем перехода с изменением валентности в YbInCu_4 .

На рис. 23 показаны кривые намагничивания, рассчитанные при 8 К для трехвалентного состояния с учетом эффектов кристаллического поля. В магнитных полях порядка 40 Тл наибольшая расчетная намагниченность получена в направлении [100], а наименьшая — в направлении [110], в согласии с экспериментальными кривыми в полях $B > B_v$. (рис. 21). Расчетная намагниченность примерно на 15% превышает экспериментальную. Наиболее вероятной причиной этого является эффект Кондо (см. выше). Однако расчетное различие магнитного момента вдоль разных направле-

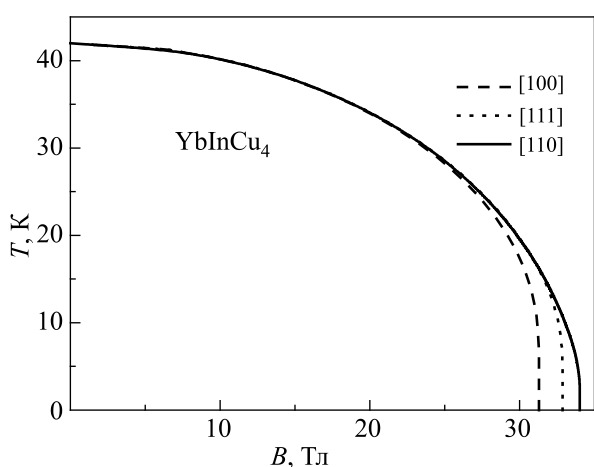


Рис. 22. Расчетная магнитная фазовая диаграмма монокристалла YbInCu_4 в плоскости B – T .

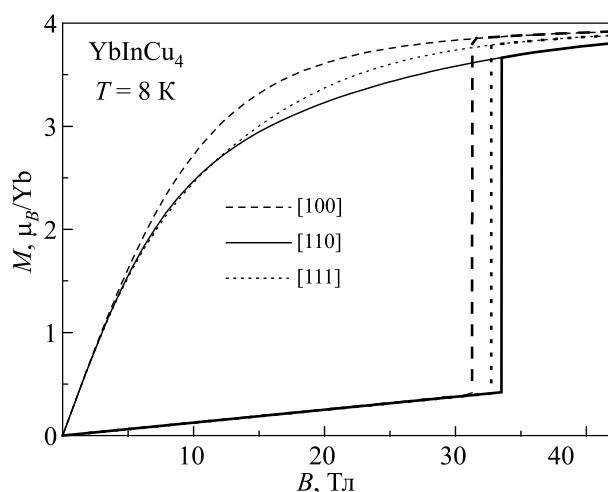


Рис. 23. Расчетные кривые намагничивания YbInCu_4 при 8 К. Кривые для трехвалентного состояния показаны тонкими линиями, а в области полей $B > B_v$ – жирными линиями. Вертикальные линии соответствуют расчетным значениям критического поля перехода. В области малых полей кривые намагничивания для состояния со смешанной валентностью условно показаны жирными линиями с малым наклоном.

ний близко к экспериментальному. В области полей ниже 10 Тл различие между магнитными моментами в трехвалентном состоянии в направлениях [110] и [111] становится очень малым.

Проведенный расчет и сравнение с экспериментом подтверждают, что анизотропия намагниченности в соединениях типа YbInCu_4 обусловлена взаимодействием $4f$ -электронов Yb с кристаллическим полем. Но тот же самый тип анизотропии наблюдается в области низких температур, где формируется когерентное состояние Кондо (рис. 20). Маекава и др. [63] изучали эффекты кристаллического поля в состоянии Кондо в кубических кристаллах. Было показано, что обменное взаимодействие между $4f$ -электронами и электронами проводимости сильно изменяется в режиме Кондо, что приводит к аномальному сдвигу и смешиванию уровней в кристаллическом поле при низких температурах. Поскольку именно кристаллическое поле и структура мультиплета магнитного иона определяют магнитную восприимчивость, анизотропия может быть подавлена эффектом Кондо, и даже возможно изменение типа анизотропии. Однако экспериментально видно различие восприимчивости вдоль разных направлений в состоянии со смешанной валентностью (рис. 20). Вероятно, эффект кристаллического поля не является пренебрежимо малым в состоянии со смешанной валентностью, поскольку валентность Yb при низкой температуре все еще близка к +3. Дополнительно, кристаллическое поле может приводить к появлению анизотропного взаимодействия между электронами проводимости и $4f$ -электронами [57], и, как следствие, к анизотропии магнитной восприимчивости.

Парамагнитная температура Кюри соединения YbInCu_4 отрицательна. Следовательно, между ионами Yb существует небольшое антиферромагнитное взаимодействие. И.В. Свечкарев и др [8] сообщили, что производная $d\theta_p/dP$ положительна. Построив зависимость θ_p от фактора ДеЖена для ряда соединений RInCu_4 , авторы [8] показали, что возможно скрытое положительное взаимодействие между ионами Yb, которое изменяет знак вследствие эффекта Кондо. По их оценкам, с приложением гидростатического давления взаимодействие может опять стать положительным, и тогда возможно ферромагнитное упорядочение. В работе [8] было предсказано, что под давлением выше 2 ГПа YbInCu_4 станет ферромагнетиком с $T_C \sim 10$ К. На эксперименте критическое давление возникновения ферромагнетизма составило 3,05 ГПа [36]. Митсуда и др. [42] обнаружили слабый ферромагнетизм с очень низкой $T_C \sim 1,7$ К в образце $\text{Yb}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{InCu}_4$ под давлением более 0,8 ГПа. Как показано в [61], это слабое магнитное упорядочение анизотропно.

На рис. 24 показаны низкотемпературные процессы намагничивания $\text{Yb}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{InCu}_4$ при 1,3 ГПа и $\text{Yb}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{InCu}_4$ при 1,2 ГПа. В $\text{Yb}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{InCu}_4$ слабый ферромагнетизм отсутствует вплоть до давления 1 ГПа, но отчетливо наблюдается при 1,3 ГПа, когда состояние со смешанной валентностью полностью подавлено. Слабоферромагнитные состояния в обоих образцах являются сильно анизотропными. Остаточная намаг-

нитненность максимальна в направлении [111], а коэрцитивная сила минимальна в направлении [100]. В $\text{Yb}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{InCu}_4$ практически отсутствует спонтанный магнитный момент в направлениях [100] и [110], что свидетельствует о неколлинеарном антиферромагнитном упорядочении. При увеличении температуры спонтанный момент и гистерезис быстро убывают. В образце $\text{Yb}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{InCu}_4$ гистерезис исчезает одновременно вдоль всех направлений при 2,4 К, и при более высоких температурах намагниченность пропорциональна магнитному полю. У образца $\text{Yb}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{InCu}_4$ при 1,2 ГПа значения T_C еще ниже: гистерезис полностью исчезает уже при 1,8 К.

Следует отметить, что, согласно последним данным, роль эффектов кристаллического поля в формировании необычных свойств YbInCu_4 может оказаться более значительной. При исследовании теплоемкости и электросопротивления $\text{Yb}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{InCu}_4$ было показано, что экспериментальные данные могут быть хорошо объяснены в модели кристаллического поля с локализованными моментами и без привлечения эффекта Кондо [64]. Для этого достаточно предположить, что схема расщепления уровней, предложенная в [59] по результатам неупругого рассеяния нейтронов, не совсем верна. В обновленной схеме, как и в принятой ранее, структура уровней содержит дублеты Γ_6 и Γ_7 , а также квартет Γ_8 . Однако основным состоянием является дублет Γ_6 , который отделен от первого возбужденного состояния малой щелью ~ 7 К. В обеих схемах полное расщепление составляет 44 К. Механизм фазового перехода с изменением валентности в этом случае соответствует модели Фаликова–Кимпала и связан со смещением уровня Ферми в область высокой плотности состояний вследствие делокализации носителей [65]. Детальное обсуждение зонной структуры YbInCu_4 по результатам первопринципных расчетов дано в [65].

7. Магнитострикция

Индуктированный магнитным полем переход с изменением валентности в YbInCu_4 в критическом поле $B_v \sim 31$ Тл при низкой температуре впервые был обнаружен Йошимурой и др. [24]. В этой же работе было показано, что переход сопровождается большой отрицательной объемной магнитострикцией, обусловленной изменением валентности иона Yb. Однако величина объемной магнитострикции составила лишь $1,3 \cdot 10^{-3}$, что в три с лишним раза меньше, чем значение $\Delta V/V(T_v) \approx 4,5 \cdot 10^{-3}$, ожидаемое из экспериментов по тепловому расширению решетки [3,10]. Авторы [24] предположили, что в дополнение к отрицательной объемной магнитострикции, связанной с изменением валентности, существуют значительные положительные вклады от электронов проводимости и обменного взаимодействия между магнитными моментами Yb.

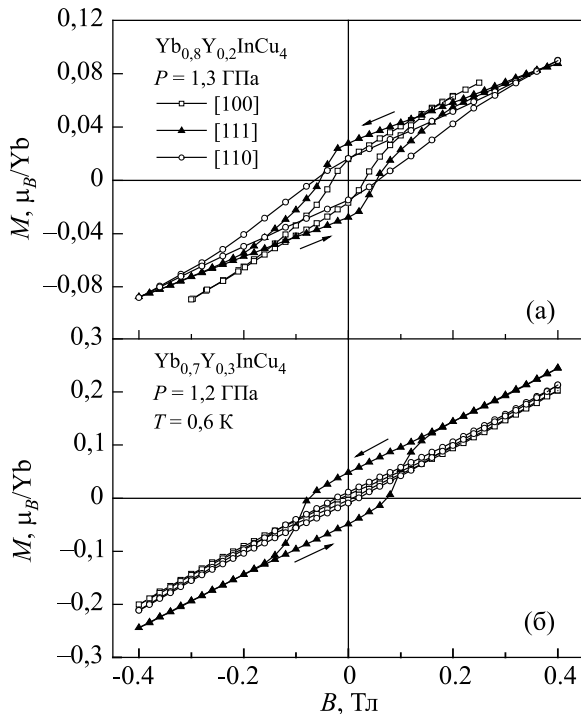


Рис. 24. Петли магнитного гистерезиса в малых полях монокристаллов $\text{Yb}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{InCu}_4$ при 1,3 ГПа (а) и $\text{Yb}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{InCu}_4$ при 1,2 ГПа (б), измеренные при температуре 0,6 К вдоль разных кристаллографических направлений.

Предполагалось, что анизотропная магнитострикция мала, и изменение объема в [24,66] было определено лишь из измерений продольной магнитострикции. Последующие измерения в постоянных полях до 8 Тл (ниже B_v) показали, что анизотропная магнитострикция YbInCu_4 мала, но все же ее необходимо учитывать даже в области малых магнитных полей [67].

Вследствие высокой хрупкости образцов при каждом переходе 1-го рода в образце появляются дополнительные дефекты и трещины, что затрудняет измерения. В [68] магнитострикция была измерена методом емкостного моста на образце, состоящем из порошка YbInCu_4 фракции ~ 50 мкм со связкой из оксидного компаунда. Абсолютные значения магнитострикции были определены из сравнения с данными для массивного образца при $T = 50$ К, при которой микротрещины не возникают после приложения импульса магнитного поля.

На рис. 25 показаны кривые намагничивания, продольной $(\Delta L/L)_{\parallel}$ и поперечной $(\Delta L/L)_{\perp}$ магнитострикции YbInCu_4 при 4,2 К. Как продольная, так и поперечная магнитострикционные деформации отрицательны. Обе зависимости демонстрируют резкое, практически скачкообразное изменение в том же критическом поле B_v , в каком наблюдается метамагнитная аномалия на кривой намагничивания. Видно, что значения деформаций $(\Delta L/L)_{\parallel}$ и $(\Delta L/L)_{\perp}$ в сильных полях выше перехода оказываются различными. Это свидетельствует о том, что кроме основного магнитообъемного вклада наблюдается значительная анизотропная магнитострикция при индуцированном магнитным

полем переходе с изменением валентности. Объемную ω и анизотропную λ магнитострикции можно оценить с использованием соотношений:

$$\omega = \frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_{\parallel} + 2 \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_{\perp}, \quad (21)$$

$$\lambda = \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_{\parallel} - \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_{\perp}. \quad (22)$$

Кривые объемной и анизотропной магнитострикции образца YbInCu_4 в низкотемпературном основном состоянии со смешанной валентностью при разных температурах показаны на рис. 26. Видно, что наблюдаемое сокращение объема при индуцированном полем фазовом переходе хорошо согласуется со значением $\Delta V/V = 0,45\%$, полученным из измерений теплового расширения. С увеличением температуры переход уширяется и смещается в область малых полей. Магнитная фазовая диаграмма в плоскости $B-T$, построенная по данным измерения объемной магнитострикции, практически совпадает с фазовой диаграммой, полученной из кривых намагничивания (рис. 18). Анизотропная магнитострикция очень мала в состоянии со смешанной валентностью, но достигает $0,8 \cdot 10^{-3}$ при переходе в индуцированное полем трехвалентное состояние при низкой температуре. Такое большое значение λ в парамагнитном образце возможно только в редкоземельных соединениях [69], и оно обусловлено электростатическим взаимодействием анизотропного $4f$ -электронного облака с кристаллическим полем решетки.

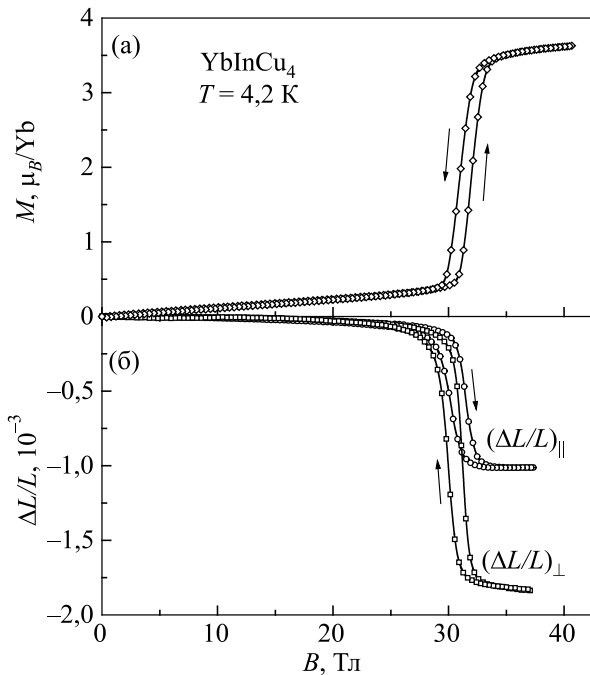


Рис. 25. Полевые зависимости магнитного момента (а), продольной $(\Delta L/L)_{\parallel}$ и поперечной $(\Delta L/L)_{\perp}$ магнитострикции (б) образца YbInCu_4 при $T = 4,2$ К.

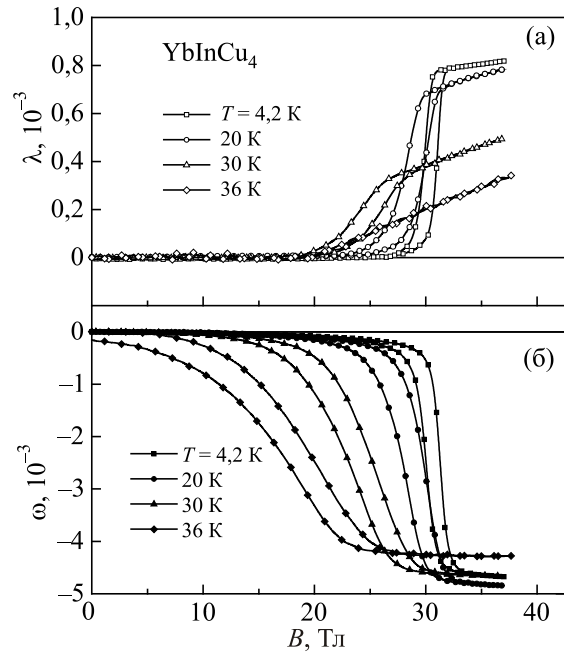


Рис. 26. Полевые зависимости анизотропной (а), и объемной (б) магнитострикции образца YbInCu_4 при разных температурах $T < T_v$.

На рис. 27 приведены температурные зависимости величины изменения магнитного момента (ΔM) и магнитострикции ($\Delta\lambda$ и $\Delta\omega$) при индуцированном поле в переходе. Их форма сильно различается из-за различия механизмов, ответственных за эти характеристики. Скачок объемной магнитострикции $\Delta\omega$ напрямую связан с изменением валентности при переходе. Как было показано в экспериментах по исследованию L_{III} края рентгеновского поглощения [3], валентность Yb в YbInCu_4 практически не зависит от температуры как при низких, так и при высоких температурах и испытывает скачок $\Delta v \sim 0,1$ вблизи T_v . Поэтому $\Delta\omega$ тоже оказывается не зависящей от температуры в интервале 4,2–35 К и затем быстро обращается в нуль при дальнейшем увеличении температуры. Анизотропная магнитострикция определяется взаимодействием ионов Yb с кристаллическим полем решетки. Величина $\Delta\lambda$ плавно уменьшается с ростом температуры.

В области температур выше T_v магнитострикционные кривые имеют вид, типичный для парамагнетиков. Гистерезис, связанный с фазовым переходом первого рода, исчезает выше 40 К. Объемная магнитострикция становится очень малой в высокотемпературной фазе со стабильными состояниями иона Yb^{3+} . При $T \geq 80$ К ω является отрицательной в полях менее 15 Тл, но стремится изменить знак в более сильных полях. Однако значения ω в сильных полях лишь слегка превышают предел чувствительности измерительного оборудования. Анизотропная магнитострикция постепенно уменьшается с увеличением темпера-

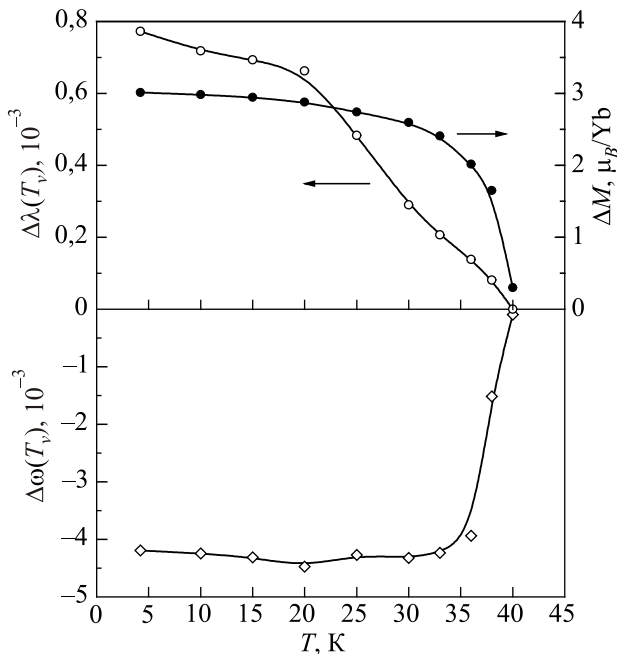


Рис. 27. Температурные зависимости изменения магнитного момента (ΔM), анизотропной магнитострикции ($\Delta\lambda$) и объемной магнитострикции ($\Delta\omega$) при индуцированном магнитным полем фазовом переходе в YbInCu_4 .

туры, но остается относительно большой даже при 120 К ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ в поле 38 Тл). Полевые зависимости λ нелинейные. В области малых полей $\lambda \propto H^2$, тогда как в больших полях анизотропная магнитострикция значительно медленнее возрастает с ростом поля.

Как в случае зонного, так и локализованного магнетизма объемная магнитострикция обычно пропорциональна квадрату намагниченности (см., например, [70]):

$$\omega = C_V M^2, \quad (23)$$

где C_V — константа объемной магнитоупругой связи. Для YbInCu_4 с нестабильной валентностью необходимо анализировать отдельно объемную магнитостриксию в низкотемпературном низкополевом фермижидкостном состоянии, высокотемпературном высокополевом почти локализованном состоянии и в области фазового перехода первого рода. На рис. 26 видно, что соотношение (23) не может описать изменение объема при фазовом переходе первого рода: $\Delta\omega$ не соответствует ΔM^2 при $T \leq T_v$. Это означает, что когерентный эффект Кондо, ответственный за изменение намагниченности, не связан непосредственно с изменением объема при переходе в YbInCu_4 .

Полевые зависимости $\omega(B)$ при $T > T_v$ также не могут быть описаны соотношением (23) во всем полевом интервале, поскольку они не всегда монотонны и даже изменяют знак с увеличением поля при $T \geq 80$ К (рис. 28). Однако, если рассматривать отдельно область малых полей ($B < 10$ Тл) и область больших полей выше критического поля перехода (или $B > 30$ Тл, если переход отсутствует), можно наблюдать достаточно хорошую пропорциональность между ω и ΔM^2 почти для всех температур и определить константы магнитоупругой связи C_V . Температурные зависимости констант C_V для области больших и малых полей приведены на рис. 29 по данным работы [69] (темные символы) и [68] (светлые символы). В фермижидкостном состоянии при низкой температуре в малых полях константа объемной магнитоупругой связи велика, она увеличивается по абсолютной величине с ростом температуры и имеет максимум в районе T_v . При $T > T_v$ значения C_V очень малы ($\sim -1 \cdot 10^{-5} \mu_B^2$ в области малых полей), что типично для парамагнитных систем со стабильной валентностью.

Разумность полученных результатов по объемной магнитострикции можно оценить с использованием термодинамических соотношений. Согласно соотношению Максвелла для объемной магнитострикции,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{H,T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{P,T}. \quad (24)$$

Из этого выражения нетрудно получить формулу для константы объемной магнитоупругой связи:

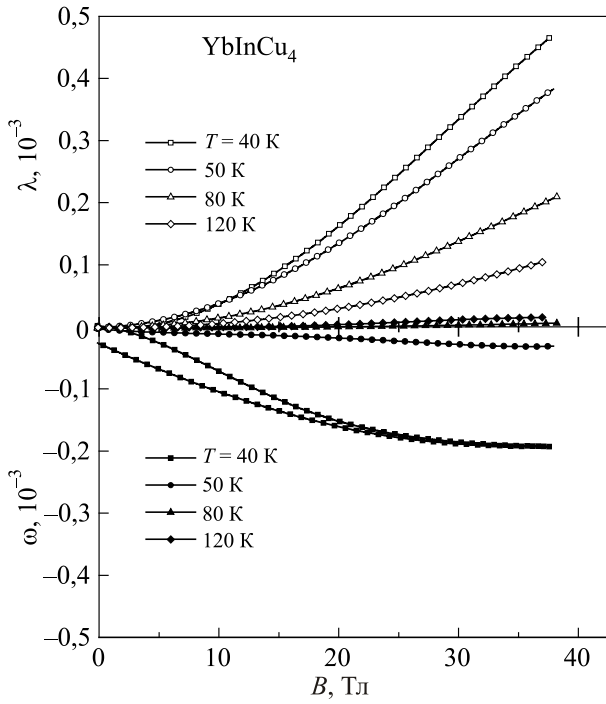


Рис. 28. Полевые зависимости анизотропной (светлые символы), и объемной (темные символы) магнитоэстрикции образца YbInCu₄ при разных температурах $T > T_v$.

$$C_V = -\frac{1}{2V_m \chi^2} \frac{d\chi}{dP}, \quad (25)$$

где $V_m = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ — молярный объем YbInCu₄. При $T = 10 \text{ К}$ $d\chi/dP$ составляет $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ ГПа}^{-1}$, а при 150 К $d\chi/dP = 7,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ ГПа}^{-1}$. Значения магнитной восприимчивости при атмосферном давлении составляют $7,2 \cdot 10^{-8}$ и $18,1 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{моль}$ соответственно для 10 и 150 К. С использованием этих величин формула (25) дает значения констант магнитоупругой связи $C_V = 2,4 \cdot 10^{-3} \mu_B^2$ при $T = 10 \text{ К}$ и $0,084 \cdot 10^{-3} \mu_B^2$ при $T = 150 \text{ К}$, что находится в хорошем согласии с прямыми измерениями C_V в области малых полей (рис. 29(a)).

Из формулы (25) следует еще один эффект, наблюдаемый экспериментально. Поскольку при температуре перехода T_v значения восприимчивости очень резко изменяются, а переход под давлением смещается в область низких температур, оставаясь острым, величина $d\chi/dP$ должна иметь резкий максимум при $T = T_v$. Поэтому, согласно (25), и зависимость $C_V(T)$ должна иметь экстремум вблизи T_v , тем более острый, чем выше качество образца.

Поскольку константа объемной магнитоупругой связи сложным образом зависит от температуры, и, кроме того, оказывается зависящей от поля, необходимо рассматривать несколько механизмов, ответственных за изменение объема в YbInCu₄. В качестве первого механизма рассмотрим изменение валентности Yb в

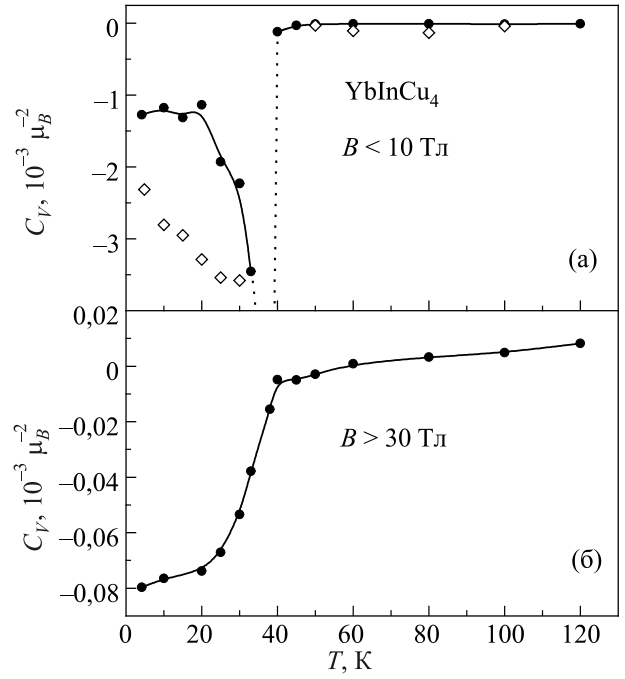


Рис. 29. Температурные зависимости констант объемной магнитоупругой связи C_V образца YbInCu₄ в области малых (а) и больших (б) магнитных полей.

магнитном поле [3]. В состоянии со смешанной валентностью прикладываемое поле стабилизирует магнитную конфигурацию Yb³⁺, валентность Yb увеличивается, что будет сопровождаться уменьшением объема решетки. Резкое изменение объема при переходе первого рода в критическом поле B_v обусловлено главным образом этим механизмом, поскольку величина $\Delta\omega = 4,5 \cdot 10^{-3}$ при изменении валентности $\Delta v \sim 0,1$ хорошо коррелирует с типичным различием объема 4,6% между двухвалентным и трехвалентным состояниями Yb [71]. Зигловски и др. [72] показали, что парамагнитные системы, содержащие редкоземельные элементы с нестабильной 4f-электронной оболочкой, всегда обладают большой объемной магнитоэстрикцией из-за индуцированного полем изменения валентности. Объемная магнитоэстрикция всех рассмотренных в [73] систем подчиняется простому соотношению:

$$\omega = A \left[\frac{B}{T + \theta} \right]^2, \quad (26)$$

где A — константа материала, а θ — характеристическая температура, описывающая флуктуации валентности. В рамках этой модели индуцированного полем плавного изменения валентности константа A зависит от относительного заполнения состояний с различной (целочисленной) валентностью и молярных объемов этих состояний. Она всегда отрицательна для соединений с Yb. Такая модель применительно к YbInCu₄ позволяет объяснить уменьшение ω при переходе к вы-

сокотемпературному состоянию с почти стабильной валентностью. Однако соотношение (26) предсказывает постепенное уменьшение ω с увеличением температуры, в то время как объемная магнитострикция YbInCu₄ практически не изменяется (или даже слегка возрастает) с ростом температуры при $T < T_v$.

В модели решетки Кондо магнитообъемная связь определяется зависимостью температуры Кондо от объема [40]. Как показано в [68], такая модель предсказывает положительную объемную магнитострикцию для соединений с Yb. Кроме того, положительный вклад в объемную магнитострикцию будет давать система коллективизированных электронов, поскольку для зонных систем магнитное состояние всегда имеет больший объем, чем немагнитное [71]. Магнитный вклад, возникающий вследствие зависимости обменного взаимодействия между локализованными магнитными моментами Yb от объема, может быть как отрицательным, так и положительным [73]. Хотя все эти вклады, вероятно, малы по сравнению со вкладом от индуцированного полем изменения валентности в YbInCu₄, конкуренция вкладов разного знака может обеспечить немонотонную полевою зависимость в высокотемпературной области и смену знака ω в больших полях при $T \geq 80$ К.

Ион Yb³⁺ имеет сильно несферичное 4*f*-электронное облако, которое взаимодействует с кристаллическим полем решетки и обеспечивает как магнитную анизотропию YbInCu₄, так и анизотропную магнитострикцию. В случае редкоземельных соединений и чистых редкоземельных металлов анизотропная магнитострикция может быть очень велика даже в парамагнитном состоянии [74]. Если к такому парамагнитному материалу приложить относительно небольшое магнитное поле, то анизотропная магнитострикция обычно оказывается пропорциональной квадрату намагниченности:

$$\lambda = C_a M^2, \quad (27)$$

где C_a — константа анизотропной магнитоупругой связи. На рис. 30 показана полевая зависимость анизотропной магнитострикции YbInCu₄ при 50 К вместе с соответствующей кривой намагничивания. Используя соотношение (27) и значение $C_a = 6,8 \cdot 10^{-5} \mu_B^2$, можно корректно описать магнитострикцию в области малых полей (штриховая линия на рис. 30). Однако видно, что в больших полях наблюдается существенное различие между расчетом по (27) и экспериментом.

Теория одноионной анизотропии и магнитострикции была впервые предложена Калленами [75] и позднее развита в работах [76,77]. Температурная и полевая зависимости анизотропной магнитострикции *l*-го порядка дается в теории [76] следующим соотношением:

$$\lambda_l(T, B) = \lambda_0 \hat{I}_{l+1/2} [L^{-1}(m)]. \quad (28)$$

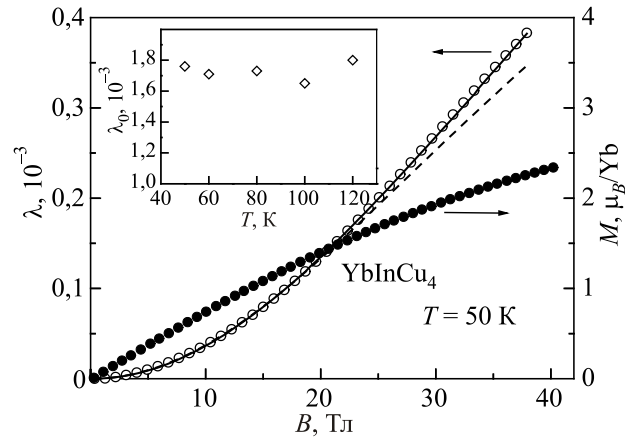


Рис. 30. Полевые зависимости анизотропной магнитострикции (○) и магнитного момента (●) образца YbInCu₄ при 50 К. Штриховая и сплошная линии соответствуют расчету с использованием соотношений (27) и (28–30) соответственно. На вставке температурная зависимость параметра λ_0 .

Здесь $\hat{I}_{l+1/2}$ — приведенная гиперболическая функция Бесселя, а $L^{-1}(m)$ — обратная функция Ланжевена от нормированной намагниченности m :

$$m(T, B) = L(x) = \hat{I}_{3/2}(x) = \text{cth } x - \frac{1}{x}. \quad (29)$$

Для кубических кристаллов наименьший порядок анизотропной магнитострикции l равен 2. Приведенная гиперболическая функция Бесселя для $l=2$ имеет следующий вид:

$$\hat{I}_{5/2}(x) = 1 - \frac{3}{x} \left(\text{cth } x - \frac{1}{x} \right). \quad (30)$$

В области малых полей, когда $m \ll 1$, асимптотическое разложение дает

$$\hat{I}_{5/2} [L^{-1}(m)] = \frac{3}{5} m^2(T, B), \quad (31)$$

что совпадает с выражением (27). Полевая зависимость анизотропной магнитострикции, рассчитанная с использованием экспериментальной кривой намагничивания и соотношений (28)–(30), очень хорошо воспроизводит экспериментальные данные вплоть до максимальных полей как при 50 К (сплошная линия на рис. 30), так и при других температурах выше T_v . Единственный подгоночный параметр λ_0 показан как функция температуры на вставке на рис. 30. Оказалось, что λ_0 практически не зависит от температуры при $T > T_v$. Следовательно, одноионная теория дает верное описание как полевой, так и температурной зависимости анизотропной магнитострикции YbInCu₄.

8. Заключение

Аномальные эффекты, связанные с проявлением неустойчивости степени локализации f -электронов в редкоземельных и актинидных соединениях, привлекают значительное внимание исследователей. YbInCu_4 занимает особое место в ряду таких соединений, поскольку обладает изоструктурным фазовым переходом 1-го рода с изменением валентности. Фазовый переход наблюдается при изменении температуры или магнитного поля и очень чувствителен к легированию и приложению внешнего давления. Представленные в данном обзоре экспериментальные результаты исследования физических свойств соединений на основе YbInCu_4 условно могут быть разбиты на две группы.

Первая группа результатов связана с закономерностями делокализации $4f$ -электронных состояний Yb при низких температурах. При исследовании влияния замещения на переход с изменением валентности в системах $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}, \text{Ce}$) проанализированы вклады в изменение температуры фазового перехода T_V . Показано, что в случае однородного замещения ($\text{R} = \text{La}$) изменение температуры перехода, восприимчивости и валентности главным образом обусловлено изменением объема решетки. Если замещение неоднородно ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Y}$), то возникает дополнительный вклад, вероятно, связанный с нарушением когерентности низкотемпературного состояния Кондо. Из измерений магнитной восприимчивости и теплового расширения под давлением образцов YbInCu_4 определены коэффициенты Грюнайзена, описывающие влияние давления на температуру Кондо, а также коэффициенты гибридизации между $4f$ -электронами и электронами проводимости для низкотемпературной фазы со смешанной валентностью и высокотемпературной фазы с локализованными состояниями Yb. Установлено, что, несмотря на очень малое изменение валентности Yb при переходе, коэффициент гибридизации между $4f$ -электронами и электронами проводимости изменяется в пять раз, что, по-видимому, является основной причиной резкого изменения физических свойств при переходе. Для ряда соединений $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}$) с разными R магнитные фазовые диаграммы в плоскости B - T близки между собой по форме. Взаимосвязь между критической температурой T_V и критическим полем B_V перехода с изменением валентности удовлетворяет степенному соотношению $[B_V(T)/B_V(0)]^n + [T/T_V]^n = 1$, где $2,5 \leq n \leq 3$.

Вторая группа результатов связана с закономерностями взаимодействия иона Yb с кристаллическим полем решетки. Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности монокристаллов YbInCu_4 позволили определить величины анизотропии восприимчивости, магнитного момента, критического поля перехода, парамагнитной температуры Кюри и эф-

фективного парамагнитного момента. Расчет магнитной анизотропии в модели кристаллического поля хорошо согласуется с экспериментальными данными. Наряду с объемной магнитострикцией, обусловленной индуцированным магнитным полем изменением валентности Yb, в YbInCu_4 обнаружена значительная анизотропная магнитострикция. Модель кристаллического поля для случая локализованных состояний Yb^{3+} позволяет хорошо описать анизотропную магнитострикцию в высокотемпературной фазе. Тип магнитной анизотропии и константа анизотропной магнитоупругой связи не изменяются при переходе в низкотемпературную фазу с сильной гибридизацией. По-видимому, несмотря на существенную делокализацию $4f$ -электронных состояний Yb при низкой температуре, они сохраняют значительный спиновый и орбитальный моменты.

Значительная часть представленных в обзоре результатов была получена во время работы автора в Институте физики твердого тела Университета Токио. Автор выражает глубокую признательность Т. Гото и А.Н. Васильеву за интерес к работе и помощь в проведении экспериментальных исследований. Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Магнит», №1201463328) при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 15-02-05681) и Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект №15-17-2-22).

1. J.M. Lawrence, P.S. Riseborough, and R.D. Parks, *Rep. Progr. Phys.* **44**, 1 (1981).
2. I. Felner and I. Nowik, *Phys. Rev. B* **33**, 617 (1986).
3. I. Felner, I. Nowik, D. Vaknin, U. Potzel, G.M. Kalvius, G. Wortmann, G. Schmiester, G. Hilscher, E. Gratz, C. Schmitzer, N. Pillmayr, K.G. Prasad, H. deWaard, and H. Pinto, *Phys. Rev. B* **35**, 6956 (1987).
4. J.L. Sarrao, C.D. Immer, C.L. Benton, Z. Fisk, J.M. Lawrence, D. Mandrus, and J.D. Thompson, *Phys. Rev. B* **54**, 12207 (1996).
5. M.R. MacPherson, G.E. Everett, D. Wohlleben, and M.B. Maple, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 20 (1971).
6. J.L. Sarrao, *Physica B* **259–261**, 128 (1999).
7. I. Jarrige, A. Kotani, H. Yamaoka, N. Tsujii, K. Ishii, M. Upton, D. Casa, J. Kim, T. Gog, and J. N. Hancock, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 126401 (2015).
8. I.V. Svehkarev, A.S. Panfilov, S.N. Dolja, H. Nakamura, and M. Shiga, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 4381 (1999).
9. И.В. Свечкарев, С.Н. Доля, *ФHT* **25**, 1186 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 889 (1999)].
10. K. Kojima, Y. Nakai, T. Suzuki, H. Asano, F. Izumi, T. Fujita, and T. Hihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 792 (1990).
11. J.M. Lawrence, G.H. Kwei, J.L. Sarrao, Z. Fisk, D. Mandrus, and J.D. Thompson, *Phys. Rev. B* **54**, 6011 (1996).
12. N.V. Mushnikov, T. Goto, F. Ishikawa, W. Zhang, K. Yoshimura, and V.S. Gaviko, *J. Alloys Compounds* **345**, 20 (2002).

13. Yu. Utsumi, H. Sato, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Hiraoka, K. Kojima, and K. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 05FC10 (2011).
14. Yu. Utsumi, H. Sato, H. Kurihara, H. Maso, K. Hiraoka, K. Kojima, K. Tobimatsu, T. Ohkochi, S. Fujimori, Y. Takeda, Y. Saitoh, K. Mimura, S. Ueda, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, T. Oguchi, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi, *Phys. Rev. B* **84**, 115143 (2011).
15. W. Zhang, N. Sato, K. Yoshimura, A. Mitsuda, T. Goto, and K. Kosuge, *Phys. Rev. B* **66**, 024112 (2002).
16. C. Rossel, K.N. Yang, M.B. Maple, Z. Fisk, E. Zirngiebl, and J.D. Thompson, *Phys. Rev. B* **35**, 1914 (1987).
17. I.V. Svechkarov, A.S. Panfilov, S.N. Dolja, H. Nakamura, M. Shiga, and P. Schlottmann, *Phys. Rev. B* **64**, 214414 (2001).
18. J.M. De Teresa, Z. Arnold, A. del Moral, M.R. Ibarra, J. Kamarad, D.T. Adroja, and B. Rainford, *Solid State Commun.* **99**, 911 (1996).
19. H. Nakamura and M. Shiga, *Physica B* **206–207**, 364 (1995).
20. W. Zhang, N. Sato, K. Yoshimura, K. Kosuge, A. Mitsuda, N.V. Mushnikov, and T. Goto, *J. Jpn. Soc. of Powder and Powder Metallurgy* **50**, 91 (2003).
21. V.T. Rajan, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 308 (1983).
22. N. Tsujii, J. He, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Michor, K. Kreiner, and G. Hilsher, *Phys. Rev. B* **55**, 1032 (1997).
23. N.V. Mushnikov, T. Goto, A.V. Kolomiets, K. Yoshimura, W. Zhang, and H. Kageyama, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 2395 (2004).
24. K. Yoshimura, T. Nitta, M. Mekata, T. Shimizu, T. Sakakibara, T. Goto, and G. Kindo, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 851 (1988).
25. J.L. Sarrao, C.D. Immer, Z. Fisk, C.H. Booth, E. Figueroa, J.M. Lawrence, R. Molder, A.L. Cornelius, M.F. Hundley, G.H. Kwei, J.D. Thompson, and F. Bridges, *Phys. Rev. B* **59**, 6855 (1999).
26. C. Dallera, M. Grioni, A. Shukla, G. Vankó, J.L. Sarrao, J.P. Rueff, and D.L. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 196403 (2002).
27. K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, and A.O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1479 (2005).
28. A.L. Lima Sharma, A.M. Gomes, C. Salazar Mejia, F.R. Drymiotis, and A. Magnus G. Carvalho, *J. Appl. Phys.* **108**, 083918 (2010).
29. J.L. Sarrao, A.P. Ramirez, T.W. Darling, F. Freibert, A. Migliori, C.D. Immer, Z. Fisk, and Y. Uwatoko, *Phys. Rev. B* **58**, 409 (1998).
30. T.N. Voloshok, N.V. Mushnikov, N. Tristan, R. Klingeler, B. Büchner, and A.N. Vasiliev, *Phys. Rev. B* **76**, 172408 (2007).
31. T. Voloshok, E. Kadyrova, N. Mushnikov, and A. Vasiliev, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, e428 (2007).
32. I. Nowik, I. Felner, J. Voiron, J. Beille, A. Najib, E. du Tremolet de Lacheisserie, and G. Gratz, *Phys. Rev. B* **37**, 5633 (1988).
33. K. Kojima, K. Hiraoka, H. Takahashi, N. Mori, and T. Hihara, *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 1241 (1995).
34. A. Uchida, M. Kosaka, N. Mori, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, J.L. Sarrao, and J.D. Thompson, *Physica B* **312–313**, 339 (2002).
35. T. Mito, M. Nakamura, M. Otani, S. Wada, T. Koyama, M. Ishizuka, and J.L. Sarrao, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 352 (2007).
36. T. Matsumoto, T. Shimizu, Y. Yamada, and K. Yoshimura, *J. Magn. Magn. Mater.* **104–107**, 647 (1992).
37. J.M. Lawrence, S.M. Shapiro, J.L. Sarrao, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **55**, 14467 (1997).
38. N.E. Bickers, D.L. Cox, and J.W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **36**, 2036 (1987).
39. J.W. Allen and R.M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1106 (1982).
40. T. Goto, N.V. Mushnikov, K. Yoshimura, and W. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, E25 (2004).
41. A. Mitsuda, T. Goto, K. Yoshimura, W. Zhang, N. Sato, K. Kosuge, and H. Wada, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 137204 (2002).
42. Y.H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, H. Ohta, W. Zhang, and K. Yoshimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 034702 (2007).
43. H. Aruga Katori, T. Goto, and K. Yoshimura, *Physica B* **201**, 159 (1994).
44. H. Aruga Katori, T. Goto, and K. Yoshimura, *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 1245 (1995).
45. C.D. Immer, J.L. Sarrao, Z. Fisk, A. Lacerda, C. Mielke, and J.D. Thompson, *Phys. Rev. B* **56**, 71 (1997).
46. V. Zlatic, J.K. Freericks, R. Lemanski, and G. Czucholl, *Philos. Mag. B* **81**, 1443 (2001).
47. L.M. Falicov and J.C. Kimpball, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 997 (1969).
48. A.V. Goltsev and G. Bruls, *Phys. Rev. B* **63**, 155109 (2001).
49. M.O. Dzero, L.P. Gor'kov, and A.K. Zvezdin, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L711 (2000).
50. M.O. Dzero, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 631 (2002).
51. N.V. Mushnikov, T. Goto, K. Yoshimura, and W. Zhang, *Physica B* **334**, 54 (2003).
52. Дж. Займан, *Модели беспорядка*, Мир, Москва (1982).
53. D.J. Thouless, *Phys. Repts.* **13**, 93 (1974).
54. A.E. Clark, in: *Ferromagnetic Materials*, E.P. Wohlfarth (ed.), Amsterdam: North-Holland (1980), v. 1, ch. 7, p. 531.
55. K.R. Lea, M.J. Leask, and W.P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1381 (1962).
56. T.S. Kim and D.L. Cox, *Phys. Rev. B* **54**, 6494 (1996).
57. P. Fulde and M. Loewenhaupt, *Adv. Phys.* **34**, 589 (1985).
58. V.Yu. Irkhin and M.I. Katsnelson, *Phys. Rev. B* **59**, 9348 (1999).
59. A.E. Severing, E. Gratz, B.D. Rainford, and K. Yoshimura, *Physica B* **163**, 409 (1990).
60. N.V. Mushnikov, T. Goto, E.V. Rozenfeld, K. Yoshimura, and W. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 2811 (2003).
61. T. Goto, N.V. Mushnikov, E.V. Rozenfeld, K. Yoshimura, and W. Zhang, *Physica B* **346–347**, 150 (2004).
62. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).

63. S. Maekawa, S. Takahashi, S. Kashiba, and M. Tachiki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1955 (1985).
64. I. Aviani, M. Očko, D. Starešinić, K. Biljaković, A. Loidl, J. Hemberger, and J.L. Sarrao, *Phys. Rev. B* **79**, 165112 (2009).
65. V.N. Antonov, L.V. Bekenov, and V.P. Antropov, *Phys. Rev. B* **89**, 165110 (2014).
66. K. Yoshimura, T. Nitta, M. Mekata, T. Shimizu, T. Sakakibara, T. Goto, and G. Kindo, *J de Physique* **49**, 731 (1988).
67. A.Yu. Sokolov, H. Nakamura, and M. Shiga, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 6463 (1999).
68. N.V. Mushnikov, T. Goto, and K. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **70**, 054411 (2004).
69. К.П. Белов, Г.И. Катаев, Р.З. Левитин, С.А. Никитин, В.И. Соколов, *УФН* **140**, 271 (1983).
70. M. Shiga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 2573 (1981).
71. A. Iandelli and A. Palenzona, *J. Less-Common Met.* **29**, 293 (1972).
72. J. Ziegłowski, H.U. Häfner, and D. Wohlleben, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 193 (1986).
73. K. Yoshimura, T. Nitta, M. Mekata, T. Shimizu, T. Sakakibara, T. Goto, and G. Kindo, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 851 (1988).
74. К.П. Белов, Р.З. Левитин, Б.К. Пономарев, *ЖЭТФ* **49**, 1733 (1965).
75. H. Callen and E. Callen, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1271 (1966).
76. А.А. Казаков, Р.И. Андреева, *ФТТ*, **12**, 240 (1970).
77. M.D. Kuz'min, *Phys. Rev. B* **46**, 8219 (1992).

Magnetic and magnetoelastic properties of the valence fluctuating YbInCu₄-based compounds
(Review Article)

N.V. Mushnikov

The YbInCu₄ intermetallic compound undergoes an isostructural first-order valence phase transition from the high-temperature local Yb moment state to the low-temperature Fermi-liquid state with strong Kondo screening. In this review, the results of studies of the structure, electronic, magnetic and magnetoelastic properties of the YbInCu₄-based compounds have been presented. The influence of alloying and pressure on such parameters of electronic and magnetic states as the Kondo temperature, paramagnetic Curie temperature, effective magnetic moment, valence state of Yb has been determined. The observed results are explained in terms of the single-impurity Kondo model. Magnetic anisotropy of single crystals and magnetostriction have been studied in high magnetic fields. It is shown that a crystal field model for the localized Yb³⁺ states allows describing the magnetic anisotropy and anisotropic magnetostriction in the high-temperature phase.

PACS: 75.20.Hr Local moment in compounds and alloys; Kondo effect, valence fluctuations, heavy fermions;
71.20.Lp Intermetallic compounds.

Keywords: valence change, Kondo effect, pressure, high magnetic fields, anisotropy, magnetostriction.