

Аномальный магнетизм соединения YbPb_3 : эффект давления

А.Е. Барановский, Г.Е. Гречнев, А.С. Панфилов, И.В. Свечкарев

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: baranovskiy@ilt.kharkov.ua*

O. Żogal, A. Czopnik, and A. Hackemer

*W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research
Polish Academy of Sciences, Wrocław 50-950, Poland*

Статья поступила в редакцию 21 июня 2007 г.

В соединении YbPb_3 , аномальный диамагнетизм которого обусловлен наличием точки вырождения энергетических зон вблизи уровня Ферми, исследовано влияние всестороннего давления до 2 кбар на магнитную восприимчивость при фиксированных температурах 78 и 300 К. Проведенный теоретический анализ экспериментальных данных показал, что заметный рост диамагнетизма под давлением вызван приближением точки вырождения зон к уровню Ферми. Уточнено начальное положение этой точки относительно уровня Ферми и определена его зависимость от атомного объема.

В сполучі YbPb_3 , аномальний діаманетизм якої зумовлений наявністю точки виродження енергетичних зон поблизу рівня Фермі, досліджено вплив всебічного тиску до 2 кбар на магнітну сприйнятливність при фіксованих температурах 78 та 300 К. Здійснений теоретичний аналіз експериментальних даних показав, що помітне зростання діаманетизму під тиском викликано наближенням точки виродження до рівня Фермі. Уточнено початкове положення цієї точки відносно рівня Фермі і визначено його залежність від атомного об'єму.

PACS: 75.20.-g Диамагнетизм и парамагнетизм;
75.10.Lp Зонные и странствующие модели;
75.80.+q Магнитомеханические и магнитоэлектрические эффекты, магнитострикция.

Ключевые слова: YbPb_3 , диамагнетизм, эффекты давления.

1. Введение

Согласно детальным расчетам зонной структуры группы изовалентных и изоструктурных соединений CaSn_3 , CaPb_3 , YbSn_3 , YbPb_3 (здесь Yb двухвалентен) [1,2] с кристаллической решеткой AuCu_3 , в их электронном спектре в непосредственной близости к уровню Ферми E_F имеется точка вырождения зон E_d , с которой связан гигантский (вплоть до расходимости при $E_F = E_d$, $T = 0$ К) орбитальный диамагнетизм межзонной природы. Масштаб реального диамагнитного вклада в этих соединениях и его характерная температурная зависимость [1–5] находят разумное описание [1,2] в рамках существующей теории орбитального магнетизма вырожденных зон [6,7] и демонстрируют

определяющую роль параметра $\xi = E_F - E_d$, который характеризует положение критической точки спектра относительно уровня Ферми. Малость этого параметра в перечисленных соединениях обуславливает повышенную чувствительность их магнитных свойств к воздействию внешних параметров (температуры, легирования, давления и др.) и делает магнитные методы эффективным средством изучения тонких особенностей их электронной структуры, а также чувствительным тестом адекватности расчетных методов.

В данной работе приведены результаты экспериментального и теоретического исследования эффектов гидростатического давления на магнитную восприимчивость соединения YbPb_3 , обладающего наиболее ярко выраженным диамагнетизмом (рис. 1) в ряду упомяну-

тых выше соединений из-за наибольшей близости критической точки спектра к уровню Ферми [1,2], с целью дальнейшего уточнения деталей электронного спектра и его эволюции при изменении атомного объема.

2. Техника и результаты эксперимента

Магнитная восприимчивость χ соединения YbPb_3 исследована в условиях давления газообразного гелия $P \leq 2$ кбар при фиксированных температурах 78 и 300 К. Измерения проведены с помощью магнитометра маятникового типа, размещенного непосредственно внутри камеры высокого давления [8], в магнитном поле $H \approx 17$ кЭ. Для снижения относительной погрешности измерений восприимчивости под давлением до приемлемого уровня не выше 0,2 % потребовался образец достаточно крупных размеров. Такой образец массой около 0,7 г, представляющий друзу монокристаллов размером 1–3 мм, был получен путем медленного охлаждения расплава, состоящего примерно из 90% свинца и 10% иттербия, по технологии, приведенной в работе [9]. Чистота исходных элементов составляла 99,99 и 99,9% соответственно. Представленные на рис. 2 экспериментальные зависимости $\chi(P)$ для соединения YbPb_3 свидетельствуют о линейном, в пределах погрешности измерений, росте диамагнетизма под давлением. Соответствующие барические производные восприимчивости приведены в табл. 1.

Отметим некоторое отличие экспериментально полученных значений восприимчивости исследуемого образца YbPb_3 при нулевом давлении и $T = 78$ и 300 К от соответствующих данных работы [1] для монокристаллического образца хорошего качества, который может быть принят в качестве эталона (см. табл. 1). Предполагается, что это связано с присутствием в исследуемом нами образце чужеродных включений,

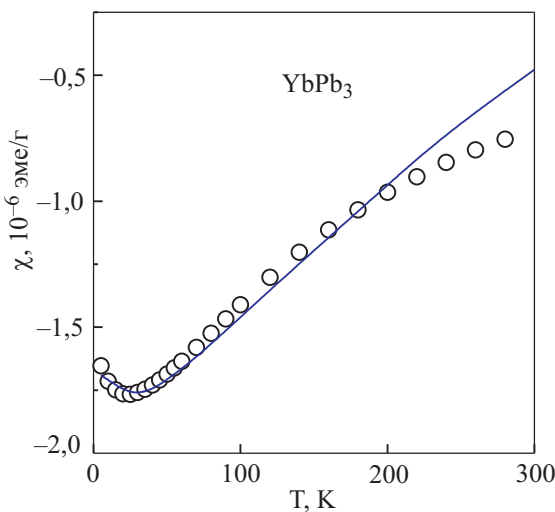


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения YbPb_3 по данным работы [1]: точки — эксперимент, сплошная линия — модельное описание.

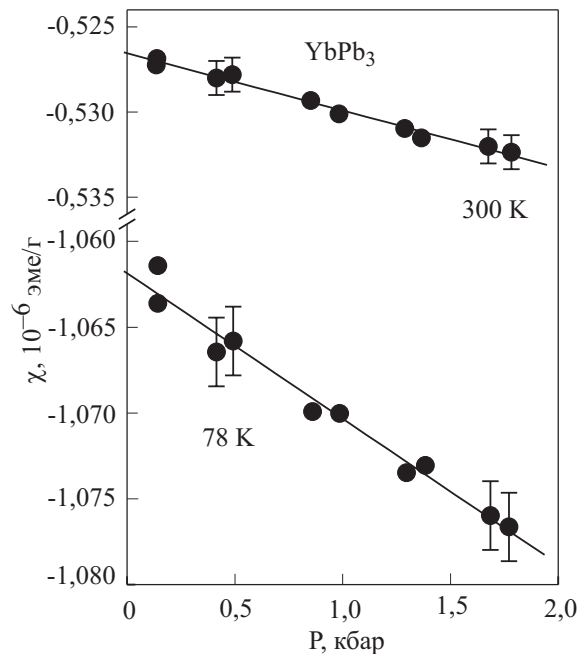


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости соединения YbPb_3 от давления при различных температурах.

роль которых в эффекте давления должна быть оценена и учтена. Одним из них является заметное количество свободного свинца из расплава в межкристаллитных областях образца сложной формы, что подтверждается наблюдением в образце сверхпроводящего перехода при температуре, соответствующей переходу в чистом свинце. В нормальном состоянии магнитные свойства свинца характеризуются небольшим и слабо зависящим от температуры диамагнетизмом (рис. 3). Другой паразитный вклад в измеряемую восприимчивость, кюри-вейссовского типа, обусловлен, судя по данным

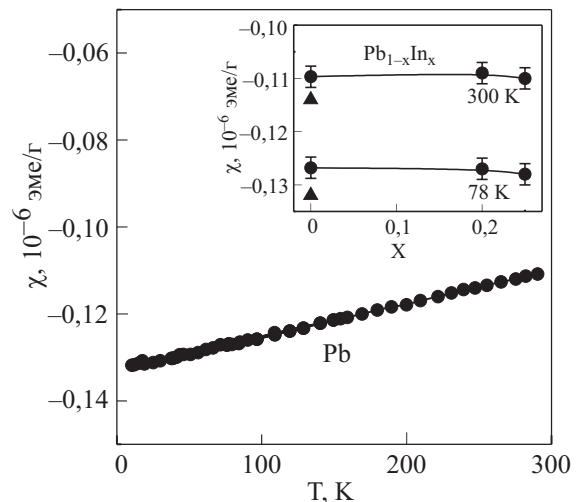


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости свинца. На вставке: концентрационная зависимость восприимчивости в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x$ при 78 и 300 К (треугольниками обозначены данные для чистого свинца из работы [11]).

[4,5], ионами трехвалентного иттербия в примеси окисла Yb₂O₃ с парамагнитной температурой Кюри $\theta \approx -3$ К [4] и важен при низких температурах. С учетом сказанного, измеряемую удельную восприимчивость χ_{meas} можно представить в виде

$$\chi_{\text{meas}}(T) \cong \frac{\chi_0(T)}{1+\eta} + \frac{\eta\chi_{\text{Pb}}}{1+\eta} + \chi_i(T), \quad (1)$$

χ_0 , χ_{Pb} и $\chi_i(T) = C/(T-\theta)$ — восприимчивости YbPb₃, Pb и Yb₂O₃ соответственно, параметр η — отношение массы свободного свинца к массе соединения YbPb₃. Подстановка в (1) значений χ_{meas} , χ_0 и χ_{Pb} для двух температур из таблицы 1 позволяет оценить значения параметров: $\eta = 0,30 \pm 0,02$ и $C \approx 12 \cdot 10^{-6}$ К эме/г.

Хотя доля свободного свинца в исследуемом образце оказалась довольно большой (порядка 25%), его ролью в эффекте давления можно пренебречь. Магнитная восприимчивость свинца близка к оценке ионного диамагнетизма, равной $-0,13 \cdot 10^{-6}$ эме/г [10], и не меняется даже в концентрированных сплавах с индием (рис. 3). Следовательно, спиновый и орбитальный вклады зонных электронов в восприимчивость почти скомпенсированы в широком интервале энергий и не имеют сингулярностей вблизи уровня Ферми свинца, а для регулярной части этих вкладов даже в отсутствие компенсации ожидаемый эффект давления в простых металлах (см., например, [12]) заведомо ниже погрешности эксперимента в табл. 1.

Таблица 1. Магнитные характеристики YbPb₃: χ_0 — собственная восприимчивость соединения YbPb₃ по данным работы [9], χ_{meas} и $d\chi_{\text{meas}}/dP$ — измеренные значения восприимчивости образца и ее барической производной, $d\chi_0/dP$ — значение барической производной восприимчивости соединения, скорректированное на наличие вкладов паразитных включений (χ_{Pb} — восприимчивость свинца).

T , К	$\chi_0, 10^{-6}$ эме/г	$\chi_{\text{meas}}, 10^{-6}$ эме/г	$\chi_{\text{Pb}}, 10^{-6}$ эме/г	$d\chi_{\text{meas}}/dP, 10^{-6}$ (эме/г)Мбар	$d\chi_0/dP, 10^{-6}$ (эме/г)Мбар
78	-1,542	-1,062	-0,13	-8,5±1,5	-11,1±2
300	-0,715	-0,526	-0,11	-3,4±1	-4,4±1,5

Величина C типична для образцов данного соединения [3–5] и соответствует наличию в образце до 1% парамагнитных примесей. Источником зависимости вклада χ_i примеси Yb₂O₃ от давления является взаимодействие между магнитными ионами Yb³⁺, определяющее парамагнитную температуру Кюри θ :

$$\frac{d\chi_i}{dP} = -\frac{C\theta}{(T-\theta)^2} B^{-1} \frac{d \ln \theta}{d \ln V}. \quad (2)$$

Используя в выражении (2) модуль упругости Yb₂O₃ $B \approx 1$ Мбар [13] и оценку $d \ln \theta / d \ln V = -3$ [14], находим, что даже при $T = 78$ К производная $d\chi_i/dP \approx -0,02 \cdot 10^{-6}$ (эме/г)Мбар⁻¹ много меньше погрешности эксперимента (см. табл. 1). Таким образом, опуская в выражении (1) зависимость от давления паразитных вкладов, получаем

$$\frac{d\chi_0}{dP} \cong \frac{d\chi_{\text{meas}}}{dP} (1+\eta). \quad (3)$$

Вытекающие из (3) производные $d\chi_0/dP$ приведены в табл. 1 и свидетельствуют о заметном увеличении диамагнитной восприимчивости в YbPb₃ под давлением, составляющим около 0,7% на 1 кбар.

3. Теоретические расчеты эффектов давления и обсуждение результатов

Из проведенного ранее расчета зонной структуры соединения YbPb₃, основанного на релятивистском методе LMTO с полным потенциалом (FP-LMTO, см. детали в [2]), следует, что уровень Ферми E_F лежит в области уплощенного минимума кривой плотности состояний преимущественно p -типа, принадлежащих атомам свинца. Всего на 1,4 мРидб ниже E_F , на линиях XR кубической зоны Бриллюэна, расположены 12 однотипных изолированных точек вырождения уровней E_d (рис. 4,а), которые образуют малые электронные карманы поверхности Ферми. Эта особенность спектра YbPb₃ является источником аномально высокого диамагнетизма χ_d с сильной температурной зависимостью (рис. 1), детальный анализ которой был проведен в работах [1,2] в рамках теории орбитального магнетизма вырожденных зон [6] с использованием двухзонной параметризации спектра конического типа вблизи точки вырождения. Общая восприимчивость YbPb₃ может быть представлена в виде суммы [1,2]

$$\chi(T) = \chi_d(T) + \chi_b, \quad (4)$$

где доминирует орбитальный диамагнитный вклад χ_d от состояний вырожденных зон:

$$\chi_d = A \int_0^X \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \left[\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-\varepsilon - \xi}{T}\right)} - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \xi}{T}\right)} \right]. \quad (5)$$

Здесь A — некоторая комбинация параметров спектра типа эффективных масс, X — параметр обрезания. Этот вклад особо критичен к положению точки вырождения и расходится при $\xi = E_F - E_d \rightarrow 0$ (и при стремлении к нулю температуры, магнитного поля и рассеяния электронов). Фоновая восприимчивость χ_b включает

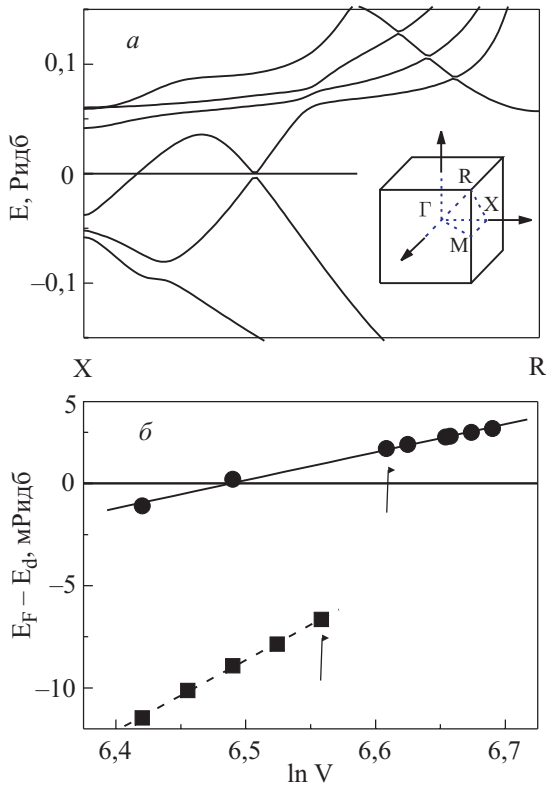


Рис. 4. Зонная структура соединения YbPb_3 вдоль направления X–R зоны Бриллюэна (см. вставку) в окрестности уровня Ферми $E_F = 0$ (а). Зависимость относительного положения E_F и точки вырождения зон E_d от объема элементарной ячейки (пунктирная линия — аналогичные данные для YbSn_3). Стрелками отмечены данные для равновесных значений объема при нулевом давлении (б).

все остальные вклады и считается не зависящей от температуры. Используемый подход хорошо описывает экспериментальную зависимость $\chi(T)$ при вычисленных зонных параметрах, соответствующем выбору взаимного положения уровня Ферми и точки вырождения, $\xi = E_F - E_d = 0,7$ мРидб, и учете уширения энергетических уровней вследствие рассеяния электронов, описываемого в терминах эффективной температуры $T_{sc} \approx 50$ К (рис. 1). Точка вырождения оказалась ближе к уровню Ферми, чем следует из расчета спектра, но знак ξ остался неопределенным. Вид температурной зависимости $\chi(T)$, определяемый выражениями (4) и (5), безразличен к знаку ξ из-за электрон-дырочной симметрии спектра конического типа и слабой чувствительности к температуре уровня химического потенциала для упомянутой квазиплоской кривой плотности электронных состояний YbPb_3 [2]. Знак расчетной величины ξ не надежен, поскольку она сама находится на грани точности расчетов из первых принципов. Для устранения неопределенности знака и дальнейшего уточнения самой величины ξ ниже проведен анализ поведения магнитной восприимчивости под давлением в сочетании с расчетной зависимостью ξ от параметра решетки.

Для определения зависимости величины ξ от давления проведены расчеты электронной структуры YbPb_3 для ряда параметров решетки в окрестностях его экспериментального значения с помощью использованного ранее FP–LMTO метода [1,2]. Результаты расчетов указывают на рост величины ξ при увеличении объема со скоростью $d\xi/d \ln V \cong 12$ мРидб (рис. 4,б). С учетом теоретически рассчитанного в данной работе значения модуля упругости $B = 0.53$ Мбар, барическая производная ξ в YbPb_3 составляет

$$d\xi/dP \cong -23 \text{ мРидб/Мбар} . \quad (6)$$

Таким образом, давление приближает точку вырождения к уровню Ферми и при $\xi = 0$ вызывает так называемый электронный топологический фазовый переход [15] — исчезновение электронных и появление дырочных карманов на линиях XR зоны Бриллюэна (рис. 4,а). Аналогичное относительное повышение энергии точки вырождения зон с ростом давления, $d\xi/d \ln V \cong 34$ мРидб (рис. 4,б), ожидается и для соединения YbSn_3 , но у YbSn_3 эта точка изначально лежит над уровнем Ферми и удаляется от него (пользуясь случаем, авторы расчета приносят свои извинения за допущенную в работе [2] ошибку в знаке величины $d\xi/d \ln V$ для YbSn_3).

Заметим, что в рассматриваемых соединениях на уровне Ферми преобладают состояния sp -типа [1,2], для которых обычно довольно хорошим нулевым приближением служит спектр пустой решетки [16]. В этом приближении зонные энергии в кубических структурах перенормируются при изменении атомного объема согласно масштабному фактору

$$d \ln E/d \ln V = -2/3 , \quad (7)$$

и никакие изменения топологии поверхности Ферми под давлением принципиально невозможны. Вытекающая из (7) для YbPb_3 величина $d\xi/d \ln V \cong -0,5$ мРидб намного ниже рассчитанной из первых принципов и не соответствует ей по знаку. Как следует из рис. 4,б, различие значений ξ в YbPb_3 и YbSn_3 связано не с разностью параметров решетки, а со спецификой состава. Следовательно, положение точки вырождения относительно уровня Ферми и ее поведение в рассматриваемых соединениях отражает свойства кристаллического потенциала, и она действительно может служить прецизионным энергетическим репером для оценки надежности расчетов зонной структуры.

Исходя из определяющей роли параметра ξ в величине аномального диамагнетизма χ_d соединений RM_3 [1,2] и вытекающей из расчета значительной зависимости ξ от объема, ограничимся в вычисляемой объемной зависимости χ_d ее частной производной по этому параметру, т.е.

$$\frac{d\chi}{dP} = \frac{d\chi_d}{dP} + \frac{d\chi_b}{dP} \cong \frac{d\chi_d}{dP} \approx \frac{\partial\chi_d}{\partial\xi} \frac{d\xi}{dP} \quad (8)$$

(барическая производная для фонового вклада, оцененная аналогично [2], оказывается на порядок ниже погрешности измерений). Численный расчет по (5) входящих в выражение (8) производных $\partial\chi_d/\partial\xi$ для YbPb₃ выполнен при тех же значениях модельных параметров спектра (в частности, $\xi = 0,7$ мРидб.) и рассеяния электронов, которые обеспечивают наилучшее согласие модели с экспериментальной зависимостью $\chi(T)$ [1,2]. Полученные производные $\partial\chi_d/\partial\xi$ для температур 78 и 300 К приведены в табл. 2 вместе с аналогичными данными для двух близких значений ξ . Их подстановка в (8) вместе со значением $d\xi/dP$ (6) определяет расчетную величину эффекта давления в восприимчивости, также приведенную в табл. 2. Полученные теоретические значения барической производной восприимчивости находятся в разумном согласии с экспериментальными данными (см. табл. 1, где предпочтение следует отдавать низкотемпературным результатам) при выборе значения параметра ξ вблизи 0,7 мРидб. Это является свидетельством адекватности теоретического подхода, использованного для описания как температурной зависимости восприимчивости исследуемого соединения, так и величины эффекта давления. Физические приближения в расчетах электронного спектра YbPb₃ приводят к погрешности определения ξ около 1 мРидб., тогда как погрешность расчета относительных изменений этого параметра под давлением имеет в основном вычислительное происхождение и существенно ниже (рис. 4,б).

Таблица 2. Расчетные значения производной $\partial\chi_d/\partial\xi$ и величины эффекта давления $d\chi/dP$ в соединении YbPb₃ для температур 78 и 300 К.

ξ мРидб	$\partial\chi_d/\partial\xi \cdot 10^{-6}$ (эмс/г)мРидб		$d\chi/dP, 10^{-6}$ (эмс/г)Мбар	
	78 К	300 К	78 К	300 К
1,0	0,71	0,17	-16,6	-3,9
0,7	0,57	0,14	-13,3	-3,3
0,5	0,43	0,12	-10,2	-2,8

Таким образом, расчетная производная $d\xi/dP$ заслуживает доверия, и используя ее вместе с экспериментальным значением $\xi = 0,7$ мРидб., можно прогнозировать совпадение точки вырождения с уровнем Ферми, т.е. электронный топологический фазовый переход при давлении около 30 кбар. Проблемы со знаком найденной в [2] величины $\xi = -4,0$ мРидб для родственного соединения YbSn₃ нет, и реализовать условие того же топологического перехода ($\xi = 0$) можно в квазиби-

нарном твердом растворе с составом, близким к YbPb_{2,5}Sn_{0,5}, если такой существует в природе.

4. Заключение

Таким образом, результаты экспериментального исследования влияния давления на магнитную восприимчивость соединения YbPb₃ и их теоретический анализ дают дополнительные доказательства связи аномального диамагнетизма в YbPb₃ с вырождением зон в окрестности E_F . Показано, что заметный рост диамагнетизма под давлением вызван уменьшением энергетического расстояния между E_F и точкой вырождения зон E_d и удовлетворительно описывается в рамках существующей теории межзонных вкладов в орбитальную восприимчивость и первопринципных расчетов спектра. Установлено, что уровень Ферми в YbPb₃ находится выше точки вырождения зон, снимая вопрос о неоднозначности их взаимного положения, вытекающей из анализа зависимости $\chi(T)$ [1,2]. Полученные результаты позволяют ожидать в YbPb₃ топологический фазовый переход с «захлопыванием» малых электронных карманов при давлении порядка 30 кбар или замещении оловом около 15 ат.% свинца. В обоих случаях этот переход будет сопровождаться пиком аномального диамагнетизма с разной амплитудой в меру рассеяния электронов в сплаве.

Авторы благодарят Н.В. Исаева за предоставленные образцы сплавов свинца с индием, использованные в данной работе.

1. А.Е. Baranovskiy, G.E. Grechnev, I.V. Svechkarev, and A. Czopnik, *Czech. J. Phys.* **54**, D355 (2004).
2. А.Е. Барановский, Г.Е. Гречнев, И.В. Свечкарев, *ФНТ* **32**, 1119 (2006).
3. В. Staliński, A. Czopnik, N. Piew, and T. Mydlarz, in: *Proc. Int. Conf. Magnetism*, Nauka, Moscow (1973), p. 349.
4. J.P.C. Klaasse, F.R. de Boer, and P.F. de Châtel, *Physica* **B106**, 178 (1981).
5. Т. Ebihara, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Aoki, H. Sato, S.K. Dhar, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1842 (1997).
6. Г.П. Микитик, И.В. Свечкарев, *ФНТ* **15**, 295 (1989).
7. Г.П. Микитик, Ю.В. Шарлай, *ФНТ* **26**, 54 (2000).
8. А.С. Панфилов, *Физика и техника высоких давлений* **2**, 61 (1992); А.С. Панфилов, И.В. Свечкарев, Л.Ф. Ромашева, *ФНТ* **19**, 284 (1993).
9. V.B. Pluzhnikov, G.E. Grechnev, A. Czopnik, and O. Eriksson, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 412 (2005).
10. П. Селвуд, *Магнетохимия*, Изд-во иностр. лит., Москва, (1958).
11. Б.Н. Александров, Б.И. Веркин, И.В. Свечкарев, *ЖЭТФ* **39**, 37 (1960).
12. С. Oliver and A. Mayers, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 9457 (1989).
13. С. Meyer, J.P. Sanchez, J. Thomasson, and J.P. Itié, *Phys. Rev.* **B51**, 12187 (1995).

14. D. Bloch, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 881 (1966).
15. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **38**, 1569 (1960).
16. У. Харрисон, *Псевдопотенциалы в теории металлов*, Мир, Москва (1968).

Anomalous diamagnetism of YbPb_3 compound:
Pressure effect

A.E. Baranovskiy, G.E. Grechnev, A.S. Panfilov,
I.V. Svechkarev, O. Žogal, A. Czopnik,
and A. Hackemer

For YbPb_3 compound, wherein the degeneracy point of the energy bands in the vicinity of the Fermi level is responsible for anomalous diamagnetism, the effect of uniform pressure up to 2 kbar

on magnetic susceptibility was studied at fixed temperatures 78 and 300 K. Theoretical analysis of the experimental data has revealed that the pronounced increase of diamagnetism with pressure is governed by moving the degeneracy point closer to the Fermi level. The initial position of this point relative to the Fermi energy, and as its dependence on atomic volume has been elaborated.

PACS: **75.20.-g** Diamagnetism, paramagnetism, and superparamagnetism;
75.10.Lp Band and itinerant models;
75.80.+g Magnetomechanical and magnetoelectric effects, magnetostriction.

Keywords: YbPb_3 , diamagnetism, pressure effects.