

Особенности магнитных свойств тетраборидов $R\text{B}_4$ ($R = \text{Ce}, \text{Sm}$ и Yb). Эффекты давления

А.С. Панфилов, Г.Е. Гречнев, И.П. Журавлева, А.В. Федорченко

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

В.Б. Муратов

*Институт проблем материаловедения им. И. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина*

Статья поступила в редакцию 19 декабря 2014 г., опубликована онлайн 27 января 2015 г.

Исследованы температурная зависимость и влияние давления P до 2 кбар на магнитную восприимчивость χ тетраборидов SmB_4 и YbB_4 . Для соединения CeB_4 проведены расчеты из первых принципов электронной структуры и магнитной восприимчивости как функции атомного объема. Полученные результаты свидетельствуют о различном валентном состоянии редкоземельных ионов (Ce^{4+} , Sm^{3+} и $\text{Yb}^{2.8+}$) в исследованных тетраборидах, которое определяет особенности их магнитных свойств. В частности, найденные значения барической производной восприимчивости $d\ln\chi/dP$ для тетраборидов церия, самария и иттербия составляют -2 , $-0,6$ и $+2,7$ соответственно (в единицах Мбар^{-1}) и характерны для обменно-усиленного зонного типа магнетизма, ионного парамагнетизма Ван Флека с устойчивой f -оболочкой и магнетизма редкоземельных ионов в состоянии промежуточной валентности.

Досліджено температурну залежність та вплив тиску P до 2 кбар на магнітну сприйнятливості χ тетраборидів SmB_4 і YbB_4 . Для сполуки CeB_4 здійснено розрахунки з перших принципів електронної структури та магнітної сприйнятливості в залежності від атомного об'єму. Отримані результати свідчать про різний валентний стан рідкісноземельних іонів (Ce^{4+} , Sm^{3+} і $\text{Yb}^{2.8+}$) в досліджених тетраборидах, який визначає особливості їхніх магнітних властивостей. Зокрема, знайдені значення баричної похідної сприйнятливості $d\ln\chi/dP$ для тетраборидів церія, самарія та ітербія складають -2 , $-0,6$ і $+2,7$ відповідно (в одиницях Мбар^{-1}) і є характерними для обмінно-посиленого зонного типу магнетизма, іонного парамагнетизма Ван Флека з стійкою f -оболонкою та магнетизма рідкісноземельних іонів в стані проміжної валентності.

PACS: 71.20.Eh Редкоземельные металлы и сплавы;

75.30.Mb Флуктуации валентности, решетка Кондо и тяжелые фермионы;

75.80.+q Магнитомеханические и магнитоэлектрические эффекты, магнитострикция.

Ключевые слова: $R\text{B}_4$, магнитная восприимчивость, промежуточная валентность, эффекты давления.

Введение

Тетрабориды редкоземельных металлов $R\text{B}_4$ представляют собой изоструктурные соединения с тетрагональной кристаллической решеткой типа UB_4 (пространственная группа $P4/mbm$ [1]). Большинство из них являются антиферромагнетиками с температурами Нелеля T_N , равными 7–44 К, за исключением ферромагнетика PrB_4 (температура Кюри $T_C \simeq 25$ К) и соединений CeB_4 и YbB_4 , для которых характерно парамагнитное основное состояние [1–4]. Экзотическая особенность

тетраборидов тяжелых редкоземельных металлов ($R = \text{Tb}–\text{Tm}$) — наличие ступенчатообразных плато в их намагниченности как функции магнитного поля [5–11], характерных для специфической димерной структуры, топологически эквивалентной решетке Shastry–Sutherland [12]. Большое разнообразие типов магнитного упорядочения в сочетании с сопутствующими структурными переходами [13–16] обуславливает широкий круг экспериментальных и теоретических исследований этого семейства тетраборидов.

В то же время остаются гораздо менее изученными магнитные свойства тетраборидов RB_4 с $R = Ce, Sm$ и Yb , которые проявляют признаки неустойчивости $4f$ -оболочки. Одним из таких признаков является отклонение параметров кристаллической решетки от их монотонного поведения вдоль лантаноидного ряда для изоструктурных соединений RB_4 , в которых редкоземельный ион находится в трехвалентном состоянии. Как видно на рис. 1, эти отклонения наиболее определенно выражены для тетраборидов церия и иттербия, тогда как для самария данные о параметрах решетки неоднозначны и требуют уточнения. Поскольку объем R -иона тесно связан с его валентностью, можно предполагать, что в соединениях CeB_4, SmB_4 и YbB_4 происходит отклонение валентности R -ионов от значения $3+$ и может реализоваться состояние промежуточной валентности.

Наибольшую чувствительность к валентному состоянию R -иона в редкоземельных соединениях проявляют их магнитные свойства. При этом эффективным индикатором промежуточной валентности служит большая величина эффектов давления в магнитной восприимчивости, наблюдаемая, например в соединениях церия, самария и иттербия [19–22]. Основная задача данной работы состоит в детальном исследовании и анализе поведения магнитной восприимчивости под давлением в тетраборидах CeB_4, SmB_4 и YbB_4 с целью выяснения природы магнетизма и валентного состояния R -иона в этих соединениях. Магнитные свойства CeB_4 и их зависимость от атомного объема представлены результатами теоретических расчетов в рамках приближения локальной спиновой плотности (LSDA). Полученные данные дополнены результатами экспериментальных исследований магнитной восприимчивости и влияния на нее всестороннего давления в тетраборидах SmB_4 и YbB_4 .

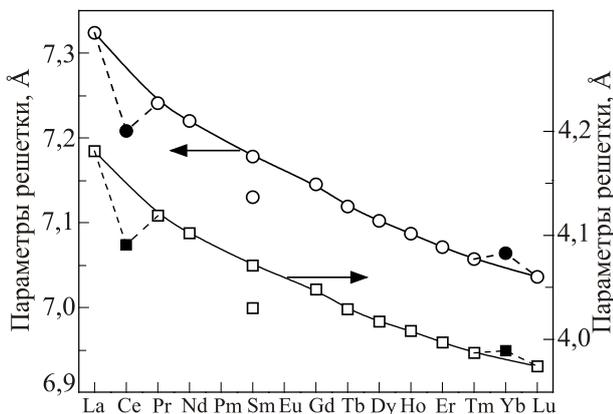


Рис. 1. Экспериментальные значения параметров кристаллической решетки в соединениях RB_4 для $R = La-Lu$ из работы [17]. Сплошные линии соединяют данные для тетраборидов, в которых R -ион находится в трехвалентном состоянии. Более низкие значения параметров для SmB_4 взяты из работы [18].

Методика и результаты расчетов электронной структуры и магнитных свойств соединения CeB_4

Расчеты электронной структуры CeB_4 проведены с использованием модифицированного релятивистского метода LMTO с полным потенциалом (FP-LMTO, реализация RSPt [23–25]). Обменно-корреляционный потенциал учитывался как в рамках LSDA [26], так и в приближении обобщенного градиента (GGA) [27] теории функционала плотности (DFT). В процессе проведения самосогласованных расчетов кристаллического потенциала состояния ионного остова вычисляли на каждой итерации, т.е. приближение «замороженного остова» не использовалось. В рамках использованного метода FP-LMTO с полным потенциалом никакие ограничения не накладывались на плотность заряда или потенциал исследуемой системы, что особенно важно для анизотропной слоистой структуры CeB_4 . Максимальное значение орбитального квантового числа l (l_{max}) принималось равным 3 для церия. В зонный расчет были также включены полуостовные $5p$ -состояния Ce.

Как и другие тетрабориды RB_4 , соединение CeB_4 кристаллизуется в тетрагональную структуру типа UB_4 , деталильные данные о параметрах решетки которой приведены в работах [1,28,29]. В данной работе расчеты электронной структуры CeB_4 и полной энергии E как функции объема элементарной ячейки V проведены для набора параметров решетки, которые выбирались близкими к экспериментальным ($a = 7,2034 \text{ \AA}$ и $c = 4,1006 \text{ \AA}$). При этом варьировался параметр a кристаллической решетки, а отношение c/a для тетрагональной решетки CeB_4 было зафиксировано на уровне экспериментального значения: $c/a = 0,5693$. Теоретические значения равновесного объема ($V_0 = 203,25 \text{ \AA}^3$) и модуля всестороннего сжатия ($B \approx 2,03 \text{ Мбар}$) определены из рассчитанного уравнения состояния $E(V)$ с использованием известного уравнения Мурнагана [25].

Рассчитанная плотность электронных состояний $N(E)$ для соединения CeB_4 представлена на рис. 2. Здесь приведены полная плотность состояний, а также частичный вклад в $N(E)$ $4f$ -состояний церия. Видно, что в CeB_4 вклад $4f$ -электронов в плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ является доминирующим, и в целом $4f$ -состояния образуют узкую зону вследствие их гибридизации с $5d$ -состояниями церия и $2p$ -состояниями бора. Обращает на себя внимание наличие энергетической щели при $E \approx 0,44 \text{ эВ}$ выше уровня Ферми, тогда как в окрестности E_F имеет место плавный рост $N(E)$.

В настоящей работе также проведены расчеты электронной структуры соединения CeB_4 во внешнем магнитном поле B с учетом спин-орбитального взаимодействия, согласно [23,24]. При этом влияние внешнего магнитного поля на электронную структуру парамагнитной фазы учитывалось самосогласованным образом, в

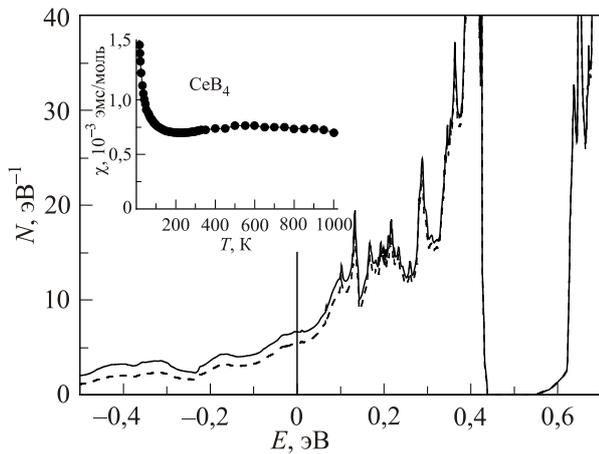


Рис. 2. Расчетная плотность состояний для CeB_4 (на формульную единицу): пунктирная линия — вклад $4f$ -состояний церия; уровень Ферми E_F отмечен вертикальной линией при $E = 0$. На вставке приведена экспериментальная зависимость магнитной восприимчивости от температуры из работы [29].

рамках LSDA, путем включения в гамильтониан FP-LMTO оператора Зеемана:

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B \mathbf{B} \cdot (2\hat{s} + \hat{\mathbf{I}}), \quad (1)$$

где \hat{s} — оператор спина и $\hat{\mathbf{I}}$ — оператор орбитально-углового момента. Вычисленные во внешнем поле $B = 10$ Тл индуцированные спиновый и орбитальный магнитные моменты позволили получить соответствующие компоненты тензора магнитной восприимчивости χ_{spin} и χ_{orb} (см. табл. 1) путем дифференцирования по полю индуцированных намагниченностей. Отметим, что рассчитанное для CeB_4 значение спинового вклада в восприимчивость χ_{spin} непосредственно включает эффекты обмена и корреляций. Масштаб этих эффектов, характеризуемый величиной фактора Стонера $S \simeq 2,7$, определяется отношением расчетных значений χ_{spin} и невозмущенной спиновой восприимчивости Паули $\chi_P = \mu_B^2 N(E_F)$.

Как видно из табл. 1, в магнитной восприимчивости соединения CeB_4 спиновый вклад χ_{spin} доминирует и определяется в основном $4f$ -состояниями церия. Эти же состояния определяют и заметный орбитальный вклад χ_{orb} , который должен учитываться при количественном сравнении расчета с экспериментом. Приведенные

Таблица 1. Результаты расчетов для CeB_4 плотности электронных состояний на уровне Ферми, $N(E_F)$ (в eV^{-1} на формульную единицу), спинового χ_{spin} и орбитального χ_{orb} вкладов в магнитную восприимчивость (10^{-3} эме/моль), а также значений логарифмических производных по объему от $N(E_F)$ и полной восприимчивости $\chi_{\text{total}} = \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{orb}}$

$N(E_F)$	$\frac{d \ln N(E_F)}{d \ln V}$	χ_{spin}	χ_{orb}	χ_{total}	$\frac{d \ln \chi_{\text{total}}}{d \ln V}$
6,63	2,8	0,577	0,173	0,750	4,1

на вставке к рис. 2 экспериментальные данные для CeB_4 из работы [29] свидетельствуют о сравнительно слабой зависимости восприимчивости от температуры в интервале T 100–1000 К. При низких температурах наблюдается существенный вклад в $\chi(T)$ примесей иона Ce^{3+} , учет которого позволил авторам [29] оценить величину собственной восприимчивости соединения при $T = 0$ К, $\chi(0) \simeq 0,7 \cdot 10^{-3}$ эме/моль. С этой оценкой вполне удовлетворительно согласуются результаты проведенного нами расчета парамагнитной восприимчивости CeB_4 (см. табл. 1) с учетом небольших вкладов диамагнетизма ионных остовов и орбитального диамагнетизма Ландау электронов проводимости. Заметим, что плавный характер зависимости $N(E)$ в окрестности E_F (рис. 2) предполагает слабую зависимость спиновой восприимчивости от температуры, что также находится в качественном согласии с экспериментом.

Для определения влияния всестороннего давления на электронную структуру и магнетизм соединения CeB_4 в рамках использованных выше подходов проведены расчеты электронного спектра и индуцированного полем магнитного момента в зависимости от объема элементарной ячейки. Вытекающие из них значения производных по объему для плотности электронных состояний на уровне Ферми и парамагнитной восприимчивости приведены в табл. 1. В целом, большое значение объемной производной $d \ln \chi / d \ln V \simeq 4$ согласуется с аналогичными данными для других интерметаллических соединений церия (CeCo_2 [30], CeNi_5 [31]), магнетизм которых обусловлен зонным характером $4f$ -состояний церия вследствие их сильной гибридизации с валентными электронами. Отметим также, что проведенные в настоящей работе DFT расчеты дают хорошее описание параметров кристаллической решетки CeB_4 (с точностью 1,5%) именно при условии делокализации $4f$ -состояний церия и их участия в химической связи.

Детали эксперимента, результаты для соединений SmB_4 , YbB_4 и их обсуждение

При синтезе тетраборидов RB_4 ($R = \text{Sm}, \text{Yb}$) в качестве исходных продуктов использовали их гексабориды и чистые самарий и иттербий. Процесс проводился при температурах порядка 800–1000 °С с учетом высоких значений упругости пара этих металлов в вакууме и термодинамической активности молекул газа по реакции



где символы (тв) и (г) обозначают соответственно твердую и газообразную фазу реагентов. Приготовление осуществлялось в несколько стадий до достижения массы конечного продукта, близкой к расчетной. Завершающий гомогенизирующий отжиг при температуре 1300–1350 °С позволил получить однофазные об-

разцы тетраборидов в виде мелкозернистого порошка. Проведенный рентгеноструктурный анализ подтвердил тетрагональный тип кристаллической структуры со значениями параметров решетки, близкими к известным из литературы данным.

Температурную зависимость магнитной восприимчивости образцов измеряли в интервале температур 4,2–300 К с использованием сверхпроводящего квантового интерференционного устройства (СКВИД) в магнитном поле, равном 0,05 Тл. Образцы готовились заполнением исходным порошком капсулы из алюминиевой фольги и имели форму цилиндра диаметром около 3 мм и примерно такой же высоты. Соответствующий вклад фольги в восприимчивость учитывался, исходя из слабого и не зависящего от температуры парамагнетизма алюминия с $\chi \approx 0,7 \cdot 10^{-6}$ эме/г.

Измерения магнитной восприимчивости образцов в условиях давления газообразного гелия P до 2 кбар были выполнены при фиксированных температурах 78 и 300 К с помощью маятникового магнитометра, размещенного непосредственно внутри камеры высокого давления [32]. В этом случае капсула из алюминиевой фольги, заполненная порошком исследуемого тетраборида, имела форму параллелепипеда с размерами около $2,4 \times 4 \times 10$ мм. Измерения проводили в магнитном поле 1,7 Тл, и их относительная погрешность не превышала 0,05% с учетом вклада материала капсулы.

Температурная зависимость собственной магнитной восприимчивости SmB_4 , полученная коррекцией измеряемых данных на величину небольшого низкотемпературного вклада примесей (~1%) свободных ионов Sm^{3+} , представлена на рис. 3. Наблюдаемый максимум в $\chi(T)$ при $T_N \approx 23$ К, соответствующий температуре антиферромагнитного перехода, удовлетворительно согласуется с приведенной в литературе величиной $T_N \approx 25$ К [33] и $T_N \approx 26$ К [5]. В целом, общий вид зависимости $\chi(T)$ также близок к известным литературным данным [5,33].

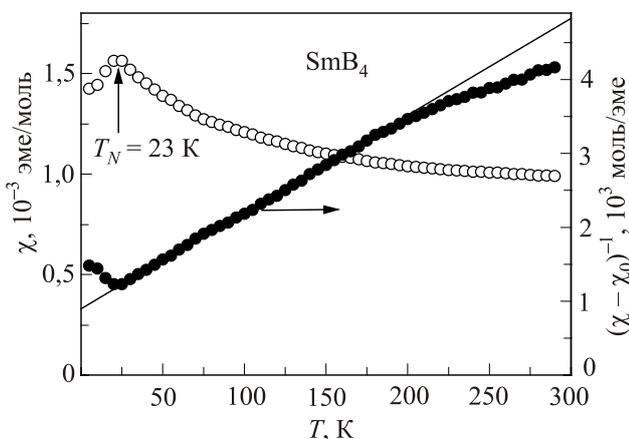


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости SmB_4 и ее аппроксимация законом Кюри–Вейсса (сплошная прямая линия, см. текст).

Как известно [34], особенности магнитных свойств самария и его соединений связаны с тем, что у ионов Sm^{3+} (а также Eu^{3+}) ближайшие возбужденные мультиплеты отделены от мультиплета основного состояния иона сравнительно небольшим энергетическим интервалом, что приводит к заметному парамагнитному вкладу в их восприимчивость χ_{VV} , рассмотренному впервые Ван Флеком и Франк [35]. В частности, для ионов Sm^{3+} оценка этого вклада по формуле, приведенной в [36], составляет:

$$\chi_{VV} = N_A \frac{2\mu_B^2(L+1)S}{3(J+1)\Delta} \approx 0,68 \cdot 10^{-3} \text{ эме/моль}, \quad (3)$$

где N_A — число Авогадро, μ_B — магнетон Бора, L, S и J — квантовые числа орбитального, спинового и полного моментов, Δ — разность энергий основного ${}^6H_{5/2}$ и возбужденного ${}^6H_{7/2}$ мультиплетов иона Sm^{3+} , равная 1100 см^{-1} [37].

Другим проявлением малости параметра Δ является появление уже при комнатной температуре заметного вклада более магнитных состояний возбужденного мультиплета. С учетом сказанного выше, магнитная восприимчивость SmB_4 может быть приближенно представлена в виде

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C_0}{(T - \Theta)} + \frac{8C_1}{6T} e^{-\Delta/kT}, \quad (4)$$

где χ_0, C_0 и Θ — параметры закона Кюри–Вейсса, описывающие вклад в восприимчивость основного состояния иона Sm^{3+} , C_1 — константа Кюри возбужденного состояния, коэффициент $(8/6)$ — отношение кратностей $2J + 1$ возбужденного и основного мультиплетов. Как видно на рис. 3, для $T_N \leq T \leq 200$ К температурная зависимость восприимчивости хорошо описывается первыми двумя членами в правой части (4) при следующих значениях параметров: $\chi_0 \approx 0,75 \cdot 10^{-3}$ эме/моль, $\Theta \approx -70$ К и $C_0 = 0,0763$ К·эме/моль (прямая линия на рис. 3). Найденная величина C_0 соответствует значению эффективного магнитного момента иона Sm^{3+} в основном состоянии $\mu_{\text{eff}} \approx 0,78 \mu_B$. Приведенные результаты близки к аналогичным данным работы [18], полученным для монокристаллического образца SmB_4 : $\chi_0 \approx 0,84 \cdot 10^{-3}$ эме/моль, $\Theta \approx -103$ К и $\mu_{\text{eff}} \approx 0,82 \mu_B$.

Как видно на рис. 3, при $T \geq 200$ К в температурной зависимости восприимчивости уже начинает проявляться вклад возбужденного мультиплета. Исходя из приближенной оценки величины этого вклада для $T = 300$ К, находим значение $C_1 = (1,2 \pm 0,1)$ К·эме/моль, совпадающее в пределах экспериментальной погрешности с величиной $1,115$ К·эме/моль из работы [18]. Соответствующая величина эффективного момента для первого возбужденного мультиплета иона Sm^{3+} составляет около $3 \mu_B$.

Разумное согласие приведенных выше значений параметров, описывающих температурную зависимость магнитной восприимчивости SmB_4 на рис. 3, с аналогичными литературными данными для монокристаллического соединения [18] позволяет надеяться на достаточно хорошее качество использованного в работе поликристаллического образца. Отметим также, что найденная величина χ_0 практически совпадает с определенной в (3) оценкой χ_{VY} , свидетельствуя о доминирующем вкладе парамагнетизма Ван Флека в магнитную восприимчивость соединения SmB_4 .

В отличие от тетраборида самария, в соединении YbB_4 вклад Ван Флека практически отсутствует, и его магнетизм определяется относительно большой величиной эффективного момента ионов иттербия μ_{eff} , который для Yb^{3+} равен $4,54 \mu_B$. Температурная зависимость магнитной восприимчивости YbB_4 приведена на рис. 4. Как видно, поведение $\chi(T)$ для нашего поликристаллического образца совпадает с данными работы [5], также полученными на поликристалле. В то же время в области низких температур эти результаты заметно отличаются от усредненных данных работы [33] для монокристаллического образца. Предположительно, это отличие обусловлено присутствием в обоих поликристаллических образцах примесного вклада свободных ионов Yb^{3+} в количестве около 1,5 ат.%.
 Одна из важных особенностей соединения YbB_4 — сильная анизотропия его магнитной восприимчивости при отсутствии магнитного упорядочения вплоть до самых низких температур эксперимента [33]. Аналогичная анизотропия наблюдается в парамагнитной фазе родственного соединения TmB_4 [8] и обусловлена эффектами кристаллического поля. В случае сильной анизотропии попытка анализа температурной зависимости восприимчивости в поликристаллическом образце (рис. 4) в рамках закона Кюри–Вейсса приводит

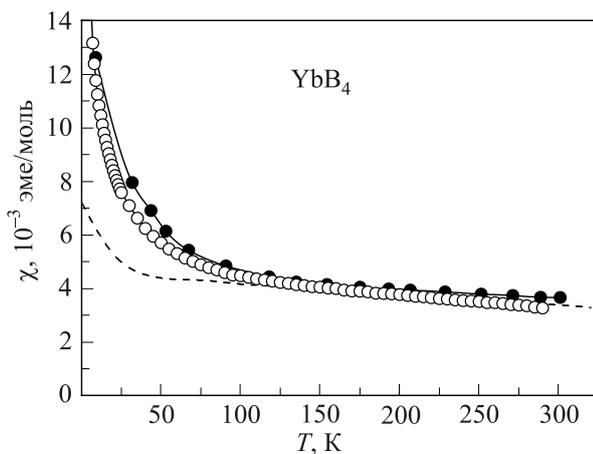


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости YbB_4 : (○) — наши данные, (●) — данные работы [5], пунктирная линия — усредненные данные для монокристаллического образца из работы [33].

к некорректным значениям его параметров. Поэтому ниже остановимся на результатах подобного анализа данных для монокристаллического образца YbB_4 из работы [33] для компоненты восприимчивости $\chi_{||}(H||c)$, которая является доминирующей в области низких и умеренных температур. Исходя из экспериментальных данных работы [33], для $70 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$ зависимость $\chi_{||}(T)$ можно описать в виде $\chi_{||}(T) \simeq C/(T - \Theta)$ при значении параметров $C \simeq 2,05 \text{ К}\cdot\text{эме}/\text{моль}$ и $\Theta \simeq -140 \text{ K}$. Вытекающая из значения константы Кюри C величина эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} \simeq 4,05 \mu_B$ оказывается существенно ниже его значения для трехвалентного иона иттербия ($4,54 \mu_B$). Этот факт, наряду с заметным отклонением параметров решетки в YbB_4 от их поведения вдоль ряда R^{3+}B_4 (рис. 1), указывает на состояние промежуточной валентности иона иттербия в рассматриваемом тетрабориде вследствие флуктуаций между состояниями иона с конфигурациями $4f^{13}5d(\text{Yb}^{3+})$ и $4f^{14}(\text{Yb}^{2+})$. Поскольку для состояния Yb^{2+} магнитный момент иона равен нулю, магнетизм соединения определяется относительным временем пребывания иона в состоянии Yb^{3+} , т.е. его заселенностью n . Величина n находится из соотношения $C = nC_0$ (C_0 — константа Кюри для иона Yb^{3+}) равной 0,8. Таким образом, оцененная валентность иона иттербия в YbB_4 соответствует $\text{Yb}^{2,8+}$.

Обратимся теперь к рассмотрению влияния давления на магнитную восприимчивость исследуемых соединений SmB_4 и YbB_4 . Представленные на рис. 5 типичные экспериментальные зависимости восприимчивости от

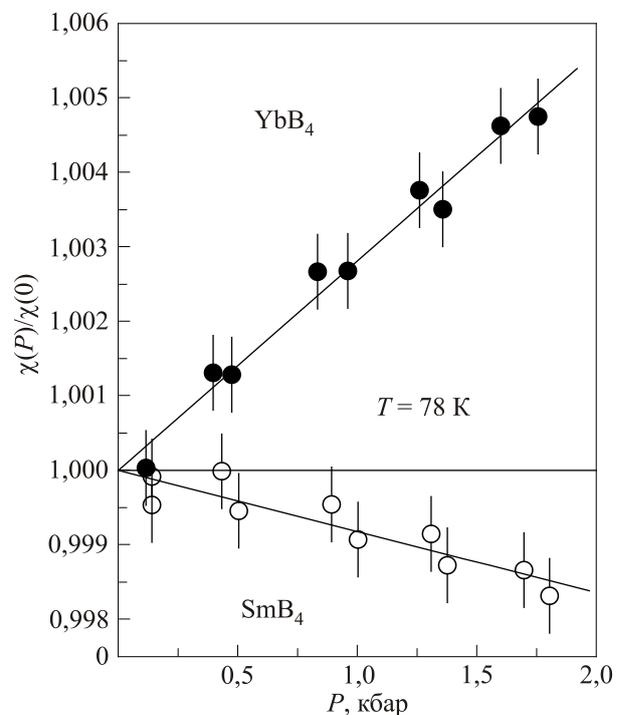


Рис. 5. Зависимость от давления магнитной восприимчивости SmB_4 и YbB_4 при $T = 78 \text{ K}$.

давления демонстрируют масштаб и знак эффекта, а также его линейный, в пределах экспериментальной погрешности, характер. Соответствующие значения производных $d\ln\chi/dP$ приведены в табл. 2 и свидетельствуют о слабой зависимости величины эффектов давления от температуры.

Наблюдаемый эффект давления в магнитной восприимчивости SmB_4 определяется главным образом зависимостью от давления парамагнетизма Ван Флека, поскольку этот вклад в восприимчивость является доминирующим, т.е. $d\ln\chi/dP \simeq d\ln\chi_{\text{VF}}/dP$. Согласно (3), величина χ_{VF} определяется параметром Δ , который, в свою очередь, тесно связан с константой экранирования заряда ядра σ [38]:

$$\Delta \propto (Z - \sigma)^4. \quad (5)$$

В результате, с учетом (3) и (5), находим барическую производную для константы экранирования равной

$$\frac{d\ln\sigma}{dP} \simeq \frac{d\ln\chi}{dP} \frac{Z - \sigma}{4\sigma} = (-0,15 \pm 0,05) \text{ Мбар}^{-1}, \quad (6)$$

где были использованы значения $Z = 62$, $\sigma = 33$ [38] и среднее значение $d\ln\chi/dP = (-0,7 \pm 0,3) \text{ Мбар}^{-1}$ для SmB_4 из табл. 2. Полученный результат свидетельствует о небольшом ослаблении экранирования заряда ядра при приложении всестороннего давления.

Заметная положительная величина эффекта давления в магнитной восприимчивости, наблюдаемая в YbB_4 (табл. 2), характерна для интерметаллических соединений иттербия с промежуточной валентностью [19,21], что позволяет отнести данный тетраборид к этому классу соединений. Количественной характеристикой воздействия давления в таких системах является барическая производная валентности ν иона иттербия dv/dP . Поскольку для YbB_4 эффект давления в восприимчивости слабо зависит от температуры (см. табл. 2), можно считать, что его величина определяется главным образом изменением заселенности Yb^{3+} состояния n , т.е. справедливо соотношение $d\ln\chi/dP \approx d\ln n/dP$. С учетом значений $d\ln\chi/dP = 2,7 \text{ Мбар}^{-1}$ и $n = 0,8$, а также соотношения $\nu \equiv n + 2$, получаем

$$\frac{d\nu}{dP} = (2,1 \pm 0,3) \text{ Мбар}^{-1}. \quad (7)$$

Таблица 2. Значения производных магнитной восприимчивости по давлению $d\ln\chi/dP$ в соединениях SmB_4 и YbB_4 при $T = 78 \text{ К}$ и 300 К

$T, \text{ К}$	$d\ln\chi/dP, \text{ Мбар}^{-1}$	
	SmB_4	YbB_4
78	$-0,8 \pm 0,3$	$+2,7 \pm 0,3$
300	$-0,6 \pm 0,3$	$+2,5 \pm 0,3$

Найденный в YbB_4 масштаб величины dv/dP и ее знак — типичны для всего семейства соединений с промежуточной валентностью, включая не только соединения иттербия [19,39], но также соединения самария [20,39,40] и церия [22,41]. Это отражает общую закономерность роста валентности редкоземельного иона в таких соединениях при приложении высокого давления вследствие частичной делокализации $4f$ -электронов и их перехода в зону проводимости.

Заключение

Проведенные в работе экспериментальные и теоретические исследования магнитных свойств тетраборидов церия, самария и иттербия позволили уточнить валентное состояние редкоземельных ионов и связанные с ним особенности поведения магнитной восприимчивости этих соединений как функции температуры и всестороннего давления.

Результаты первопринципных расчетов показывают, что соединение CeB_4 является обменно-усиленным зонным парамагнетиком, в котором ион церия не обладает магнитным моментом вследствие полной делокализации $4f$ -электронов и характеризуется валентностью Ce^{4+} . Кроме того, расчетное значение эффекта давления в восприимчивости имеет характерную для зонных парамагнетиков величину и знак.

Для соединения SmB_4 отмечается удовлетворительное описание экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости от температуры в рамках представлений о трехвалентном состоянии иона самария и доминирующем вкладе парамагнетизма Ван Флека. Устойчивость $4f$ -оболочки иона Sm^{3+} подтверждается малостью наблюдаемого эффекта давления.

Одним из важных результатов работы является подтверждение существования состояния промежуточной валентности иона иттербия в соединении YbB_4 , исходя из величины и положительного знака наблюдаемого эффекта давления в восприимчивости. Этот вывод согласуется с оценкой валентности иттербия $\nu \sim 2,8$, вытекающей из анализа литературных данных о температурной зависимости восприимчивости.

Следует отметить, что приведенные в работе значения валентности для ионов церия и иттербия в CeB_4 и YbB_4 разумно согласуются с величиной отклонения параметров кристаллической решетки этих соединений от их поведения вдоль $R^{3+}\text{B}_4$ ряда (рис. 1). В то же время для SmB_4 , где ион самария является трехвалентным, значения параметров решетки из работы [18], представленные на рис. 1 и предполагающие заметно более высокие значения валентности, являются, по видимому, ошибочными.

1. Z.P. Yin and W.E. Pickett, *Phys. Rev. B* **77**, 035135 (2008).
2. K.H.J. Buschow and J.H.N. Creyghton, *J. Chem. Phys.* **57**, 3910 (1972).
3. Z. Fisk, M.B. Maple, D.C. Johnston, and L.D. Wolf, *Solid State Commun.* **39**, 1189 (1981).
4. J. Etourneau, J.P. Mercurio, A. Berrada, and P. Hagemmuller, *J. Less-Common Met.* **67**, 531 (1979).
5. A. Berrada, J.P. Mercurio, B. Chevalier, J. Etourneau, P. Hagemmuller, M. Lalanne, J.C. Gianduzzo, and R. Georges, *Res. Bull.* **11**, 1519 (1976).
6. S. Yoshii, T. Yamamoto, M. Hagiwara, S. Michimura, A. Shigekawa, F. Iga, T. Takabatake, and K. Kindo, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087202 (2008).
7. R. Watanuki, H. Mitamura, T. Sakakibara, G. Sato, and K. Suzuki, *Physica B* **378–380**, 594 (2006).
8. S. Mat'áš, K. Siemensmeyer, E. Wheeler, E. Wulf, R. Beyer, Th. Hermannsdörfer, O. Ignatchik, M. Uhlarz, K. Flachbart, S. Gabáni, P. Priputen, A. Efdokimova, and N. Shitsevalova, *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 032041 (2010).
9. S. Michimura, A. Shigekawa, F. Iga, M. Sera, T. Takabatake, K. Ohoyama, and Y. Okabe, *Physica B* **378–380**, 596 (2006).
10. K. Siemensmeyer, E. Wulf, H.-J. Mikeska, K. Flachbart, S. Gabáni, P. Priputen, S. Mat'áš, A. Efdokimova, and N. Shitsevalova, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 177201 (2008).
11. A. Grechnev, *Phys. Rev. B* **87**, 144419 (2013).
12. B.S. Shastry and B. Sutherland, *Physica B* **108**, 1069 (1981).
13. Z. Heiba, W. Schäfer, E. Jansen, and G. Will, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 651 (1986).
14. В.В. Новиков, Н.В. Митрошенков, *ФТТ* **54**, 1116 (2012).
15. V.V. Novikov, N.V. Mitroshenkov, A.V. Morozov, A.V. Matovnikov, and D.V. Avdashchenko, *J. Therm. Anal. Calorim.* **113**, 779 (2013).
16. J. Staun Olsen, A. Waśkowska, L. Gerward, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Svane, N. Shitsevalova, and V.B. Fillipov, *High Pressure Res.* **31**, 3 (2011).
17. Z. Fisk, A.S. Cooper, P.H. Schmidt, and R.N. Castellano, *Mat. Res. Bull.* **7**, 285 (1972).
18. J.Y. Kim, N.H. Sung, B.Y. Kang, M.S. Kim, B.K. Cho, and J.-S. Rhyee, *J. Appl. Phys.* **107**, 09E111 (2010).
19. W. Zell, R. Pott, B. Roden, and D. Wohlleben, *Solid State Commun.* **40**, 751 (1981).
20. А.С. Панфилов, И.В. Свечкарев, Ю.Б. Падерно, Е.С. Коновалова, В.И. Лазоренко, *ФТВД* вып. 20, 3 (1985).
21. H.U. Häfner, *J. Magn. Magn. Mater.* **47–48**, 299 (1985).
22. G.E. Grechnev, A.V. Logosha, A.S. Panfilov, I.V. Svechkarev, O. Musil, and P. Svoboda, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 1062 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 847 (2011)].
23. G.E. Grechnev, R. Ahuja, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **68**, 64414 (2003).
24. Г.Е. Гречнев, *ФНТ* **35**, 812 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 638 (2009)].
25. J.M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson, and A. Grechnev, *Full-Potential Electronic Structure Method. Energy and Force Calculations with Density Functional and Dynamical Mean Field Theory*, Springer Series in Solid State Sciences, Springer Verlag, Berlin (2010) Vol. 167, 200 p.
26. U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 1629 (1972).
27. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
28. J. Kim, K. Kim, H.C. Choi, and B.I. Min, *Phys. Rev. B* **84**, 113108 (2011).
29. V. Babizhetskyy, A. Simon, and K. Hiebl, *Z. Naturforsch.* **62b**, 896 (2007).
30. A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, I.V. Svechkarev, H. Sugawara, H. Sato, and O. Eriksson, *Physica B* **319**, 268 (2002).
31. Г.Е. Гречнев, А.В. Логоша, А.С. Панфилов, А.Г. Кучин, А.Н. Васильев, *ФНТ* **37**, 172 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 138 (2011)].
32. А.С. Панфилов, *ФТВД* **2**, 61 (1992).
33. J.Y. Kim, B.K. Cho, H.J. Lee, and H.-C. Kim, *J. Appl. Phys.* **101**, 09D501 (2007).
34. J.H. Van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford Univ. Press, London (1932).
35. J.H. Van Vleck and A. Frank, *Phys. Rev.* **34**, 1494 (1929).
36. J. Jensen and A.R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1991).
37. S. Arajs, *Phys. Rev.* **120**, 756 (1960).
38. A. Frank, *Phys. Rev.* **39**, 119 (1932).
39. C. Dallera, E. Annese, J.-P. Rueff, M. Grioni, G. Vanko, L. Braicovich, A. Barla, J.-P. Sanchez, R. Gusmeroli, A. Palenzona, L. Degiorgi, and G. Lapertot, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S849 (2005).
40. A. Barla, J. Derr, J.P. Sanchez, B. Salce, G. Lapertot, B.P. Doyle, R. Rüffer, R. Lengsdorf, M.M. Abd-Elmeguid, and J. Flouquet, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 166401 (2005).
41. J. Röhler, J. Klug, and K. Keulertz, *J. Magn. Magn. Mater.* **76–77**, 340 (1988).

The features of magnetic properties of tetraborides RB₄ (R = Ce, Sm and Yb). The pressure effects

A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, I.P. Zhuravleva, A.V. Fedorchenko, and V.B. Muratov

For the tetraborides SmB₄ and YbB₄ we have investigated the temperature and pressure (up to 2 kbar) dependences of magnetic susceptibility χ . For the CeB₄ compound the first principles calculations of electronic structure and magnetic susceptibility as a function of atomic volume are carried out. The results obtained indicate that the valence states of R-ions in the investigated tetraborides (Ce⁴⁺, Sm³⁺, and Yb^{2.8+}) are different and determine their magnetic properties. In particular, the values of pressure derivative of susceptibility for the cerium, sa-

marium and ytterbium tetraborides, which are, respectively, $d\ln\chi/dP$, -2 , -0.6 and $+2.7$ in units of $Mbar^{-1}$, are characteristic of the exchange enhanced itinerant paramagnetism, the Van-Vleck ionic paramagnetism with a stable $4f$ -shell, and the magnetism of R-ion in the intermediate valence state.

PACS: 71.20.Eh Rare earth metals and alloys;
75.30.Mb Valence fluctuation, Kondo lattice,
and heavy-fermion phenomena;
75.80.+q Magnetomechanical effects,
magnetostriction.

Keywords: RB_4 , magnetic susceptibility, intermediate valence, pressure effects.