

Diss. ETH No 7865

ELECTRICAL TRANSPORT IN
BINARY AND PSEUDOBINARY
URANIUM COMPOUNDS

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

For the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

BEAT FRICK
Dipl. Phys. ETH
born July 13th, 1955
citizen of Zurich

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. P. Wachter, examiner
PD Dr. J. Schoenes, co-examiner

KURZFASSUNG

In dieser Arbeit wird über die systematische Untersuchung des elektrischen Widerstandes der Uran-Monochalkogenide und Uran-Monopniktide bei Temperaturen von 1.5 K bis 300 K berichtet. In ausgewählten Mischsystemen und pseudo-binären Verbindungen werden ausserdem der Widerstand bis zu 1200 K, die Thermokraft, die Gitterkonstante und die optische Reflektivität diskutiert.

Eine klare Unterscheidung von itinerantem und lokalisiertem Verhalten der f-Elektronen scheint fragwürdig; in der Gruppe der Uran-Monochalkogenide wird jedoch mit zunehmender Anionmasse eine deutliche Zunahme der f-Elektronen Korrelation sichtbar. Das Kondo-Verhalten in UTe spricht für eine nahezu ganzzahlige f-Besetzung und starke f-d Wechselwirkung.

Die magnetischen Phasendiagramme der Uran-Monopniktide mit teils komplizierten Spinstrukturen geben Anlass zu ausgeprägten Widerstandsanomalien. Der Widerstandsbetrag ist zu einem grossen Teil durch die Elektronstreuung an den Grenzen zwischen den koexistierenden Phasen der multi-k Spinstrukturen bestimmt.

Das Verhalten von UTe, USb sowie des pseudobinären Mischsystemes U(Sb,Te) kann im paramagnetischen Bereich und bis zu Temperaturen von 1200 K mit nahezu den selben d-Band Parametern und der gleichen antiferromagnetischen d-f Wechselwirkung beschrieben werden. Mit der Substitution des Chalkogens durch das Pniktogen nimmt die Zahl der Leitungselektronen ab und gleichzeitig die p-f Wechselwirkung zu.

In den verdünnten Systemen wird der drei- oder vierwertige Ionisationszustand von Uran bevorzugt, je nach dem ob ein d-Leitungselektron vorhanden ist oder nicht. Wie aus der Gitterkonstante und den optischen Reflexionsspektren hervorgeht findet in (U,Y)Sb eine Valenzänderung $f^3-f^2d^1$ bei einer Urankonzentration von 15 at.% statt. Die Verdünnung von UTe mit La führt zu einer Erniedrigung der Ordnungstemperatur durch den Kondo-Effekt.

ABSTRACT

A systematic investigation of the electrical resistivity of uranium monpnictides and uranium monochalcogenides in the temperature range from 1.5 K to 300 K is presented. For a set of selected mixed and dilute pseudobinary compounds, further experimental quantities as thermoelectric power, lattice constant and optical reflectivity are investigated.

A clear distinction between a localized and an itinerant description of the f states seems to be questionable, but within the pure uranium monochalcogenides an increasing correlation of the f electrons with increasing anion mass is evident. The Kondo-behaviour in UTe is pointing towards a nearly integer f occupation number and strong d-f interaction.

The magnetic phase diagrams of the uranium monpnictides show rather complicated spin-structures, which are reflected in pronounced resistivity features. A strong dependence of the value of the resistivity on the number of coexisting phases within a multi-k spin-structure emerges.

In the paramagnetic range and up to 1200 K UTe, USb as well as the mixed pseudobinary compound U(Sb,Te) can be described with nearly the same d band parameters and the same antiferromagnetic d-f interaction. On going from the chalcogenide to the pnictide the number of conduction electrons decreases and the p-f mixing grows.

Within the dilute compounds, the single uranium ion appears to be either trivalent or tetravalent depending on whether the number of conduction electrons per metal site is near to one or zero, respectively. The resulting valence transition in (U,Y)Sb is located at an U concentration near 15 at.% by lattice constant measurements and optical investigations. The dilution of UTe by La reveals a depression of the ordering temperature by the Kondo-effect.