

ВЛИЯНИЕ ГИБРИДИЗАЦИИ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ
ПЕРЕХОДЫ В СОЕДИНЕНИЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. Н. Кочарян, Д. И. Хомский

УДК 539.2

В модели Фаликова показано, что учет гибридизации и конечной ширины f -уровня приводит к появлению состояний с промежуточной валентностью, обнаруженных экспериментально. Меняются также условия, при которых переход оказывается переходом I рода. Проводится обсуждение результатов применительно к $\gamma - \alpha - \alpha'$ переходам в Ce и переходам диэлектрик-металл в SmS , SmSe .

I. В некоторых редкоземельных металлах (РЗМ) и их соединениях при изменении внешних условий (температуры, давления) наблюдаются электронные фазовые переходы, связываемые обычно с переходом электронов с локализованных f -уровней в зону проводимости. Такими, например, $\gamma - \alpha - \alpha'$ переходы в Ce /1/, переходы диэлектрик-металл в SmS , SmSe , EuTe /2,3/.

Теоретическое описание этого явления предложено в /4,5/. В исходной форме модель Фаликова удовлетворительно описывает ряд характерных черт электронных переходов; однако она приводит к выводу, что при низких температурах число f -электронов на центр всегда является целым, меняясь, скажем, сразу от I до 0. Реально же в большинстве случаев вблизи перехода реализуются состояния с промежуточной валентностью (дробным числом f -электронов на атом) /6/.

Естественным механизмом, приводящим к состояниям с промежуточной валентностью, является гибридизация f -электронов с электронами проводимости, приводящая к уширению f -уровня /7/. Ниже этот эффект учитывается применительно к проблеме электронных переходов.

2. Рассмотрим модель, описывающую кристалл с двумя группами электронов: локализованными f -электронами с уровнем ϵ_0 и свободными с законом дисперсии $\epsilon(k) \geq 0$. Поскольку f -состояния имеют малый радиус, непосредственным перекрытием их можно прене-

бречь; по этой причине задачу можно свести к задаче о совокупности N независимых центров ("примесей") в металле, типа модели Андерсона /7/. Гамильтониан системы, таким образом, для одного центра имеет вид

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon(k) a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + E_0 \sum_{\sigma} b_{\sigma}^+ b_{\sigma} + g \sum_{k\sigma\sigma'} a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} b_{\sigma}^+ b_{\sigma'} + U b_{+}^+ b_{+} b_{-}^+ b_{-} + \sum_{k\sigma} v_k (a_{k\sigma}^+ b_{\sigma} + \text{э. с.}). \quad (I)$$

Третий член в (I) соответствует кулоновскому отталкиванию f - и s -электронов, четвертый - внутриатомному отталкиванию f -электронов, и последний - гибридизации.

В зависимости от относительного расположения f -уровня и зоны проводимости наша модель описывает разные ситуации: диэлектрик с занятым f -уровнем ($E_0 < 0$), металл с занятым f -уровнем ($0 < E_0 < \epsilon_F$), немагнитный металл ($E_0 > \epsilon_F$). Под влиянием внешних условий, в частности, давления, положение E_0 относительно зоны проводимости может меняться, приводя, в частности, к электронным переходам.

При рассмотрении свойств системы мы будем пользоваться методом уравнений движения, производя расщепление в приближении самосогласованного поля.

3. Вначале пренебрежем спиновыми индексами (или, что то же самое, считаем все спины параллельными). Для бесспиновой случай уравнения движения для двухвременных функций Грина имеют вид:

$$\begin{aligned} E \langle b | b^+ \rangle &= \frac{1}{2\pi} + E_0 \langle b | b^+ \rangle + g n_s \langle b | b^+ \rangle + \sum_k v_k \langle a_k | b^+ \rangle, \\ E \langle a_k | b^+ \rangle &= \epsilon(k) \langle a_k | b^+ \rangle + g n_f \langle a_k | b^+ \rangle + v_k^* \langle b | b^+ \rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $n_s = \sum_k \langle a_k^+ a_k \rangle$, $n_f = N \langle b^+ b \rangle$. Из (2) находим

$$G_f(E) = \langle b | b^+ \rangle = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{E - E_0 - g n_s - \Delta(E) + i\delta} \quad (3)$$

$$\Delta(E) = \sum_k \frac{|v_k|^2}{E - \epsilon(k) - g n_f + i\delta}. \quad (4)$$

Отсюда, поступая далее аналогично /7/, можно найти плотность состояний f -электронов

$$\rho_f(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{[E - E_0 - g n_s]^2 + \Delta^2} \quad (5)$$

Здесь $\Delta = \sqrt{2} \rho_0(\epsilon_F)$ - мнимая часть $\Delta(E)$; сдвигом уровня,

связанным с $\text{Re} \Delta(E) = P \sum_k \frac{|V_k|^2}{E - \epsilon(k) - g n_f}$, можно пренебречь. Вос-

пользовавшись теперь законом сохранения числа частиц $n_s + n_f = N$ находим из (5)

$$n \equiv n_f = \int_{-\infty}^{\epsilon_F(n)} \rho_f(E) dE = \frac{1}{\pi} \text{arctg} \frac{E_0 + g(N - n) - \epsilon_F(n)}{\Delta} \quad (6)$$

Считая для простоты плотность состояний в зоне проводимости постоянной $\rho_0(\epsilon) = \rho_0 \Theta(\epsilon) = \Theta(\epsilon)/a$, находим, что $\epsilon_F(n) = a(N - n)$.

В итоге

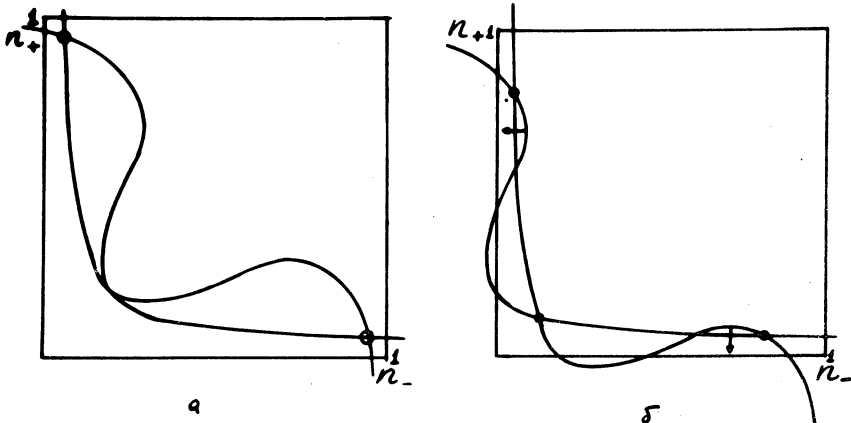
$$n = \frac{1}{\pi} \text{arctg} \frac{E_0 - \epsilon_F^0 - g n}{\Delta} \quad (7)$$

где $E_0 = E_0 + gN - a$, $g = g - a$ и $\epsilon_F^0 = a(N - 1)$ - уровень Ферми при заполненном f -уровне. Из (7) видно, что с ростом E_0 число f -электронов n падает от значения $n \approx 1$ (при $E_0 < \epsilon_F^0$) до $n \approx 0$ при $E_0 > \epsilon_F^0$. При этом, в случае, когда $g < \Delta$, переход происходит плавно, а при $\Delta < g$ - скачком, то есть в этом случае мы получаем переход I рода. Нетрудно оценить, что при этом, в случае $\Delta < g$, скачок произойдет от величины $n \approx 1 - \sqrt{\Delta/g}$ до $n \approx \sqrt{\Delta/g}$. При $\Delta \rightarrow 0$ мы возвращаемся к ситуации, рассмотренной в /4/; в этом случае n скачком меняется от I до 0.

Таким образом, мы видим, что, действительно, учет гибридизации приводит к появлению состояний с промежуточной валентностью (нецелые n). Сами условия перехода I рода меняются (теперь необходимо $g > \Delta$), и при достаточно большой ширине уровня Δ переход становится плавным. Возможно, что именно изменение Δ , а не изменение ширины s -зоны ответственно за то, что с ростом x в соединениях $\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$ переход I рода превращается в переход II рода /9/.

4. Рассмотрим теперь случай произвольных спинов. Записывая, аналогично п.3, в том же приближении систему уравнений для функций Грина $\langle b_{\sigma} | b_{\sigma}^{\dagger} \rangle$ и $\langle a_{k\sigma} | b_{\sigma} \rangle$, получаем

$$\langle b_{\sigma} | b_{\sigma}^{\dagger} \rangle = \frac{1}{2\mathcal{X}} \frac{1}{E - E_0 - g n_{\sigma} - U n_{-\sigma}^f - \Delta(E)}. \quad (8)$$



Р и с. 1. Графическое решение уравнений (12) при различных значениях параметра \tilde{E}_0 и при $\tilde{g} > g_c$. Кругами помечены решения, соответствующие минимумам энергии. а) $\tilde{E}_0 < \epsilon_F$ б) $\tilde{E}_0 \leq \epsilon_F$. При дальнейшем росте \tilde{E}_0 кривые смещаются, как показано стрелками

Найдя из (8) плотность состояний $\rho_{\sigma}^f(E)$, получаем в итоге, аналогично п.3, систему уравнений ($n_{\sigma}^f \equiv n_{\sigma}$):

$$n_{+} = \frac{\Delta c g_{\downarrow} n_{-} + \tilde{g} n_{-} + \epsilon_F^0 - \tilde{E}_0}{U - \tilde{g}}, \quad (9)$$

$$n_{-} = \frac{\Delta c g_{\uparrow} n_{+} + \tilde{g} n_{+} + \epsilon_F^0 - \tilde{E}_0}{U - \tilde{g}}.$$

При $\tilde{g} = 0$ уравнения (9) переходя в соответствующие уравнения самосогласования Андерсона /7/ (с учетом перенормировки некоторых параметров, вызванной конечным числом f -электронов).

Общий анализ системы (9) довольно сложен. Графически некоторые возможные случаи (при больших U) показаны на рис. 1. Видно, что возможны "магнитные" решения с $n_{+} \neq n_{-}$, $n = n_{+} + n_{-} \leq 1$

(f -уровень лежит ниже ϵ_F и занят) и "немагнитные" $n_+ = n_- \ll 1$ (оба уровня для спинов $+$ и $-$ лежат выше ϵ_F). Переход между этими двумя режимами при изменении параметров (росте E_Δ) вновь может осуществляться как плавно, так и скачком (при достаточно большом ξ); при этом, как можно показать, полное число f -электронов меняется от значения $n \approx 1 - \sqrt{\Delta/\epsilon}$ до $n \sim \sqrt{\Delta/U}$.

Сходные результаты получены в появившейся после завершения настоящей работы статье /8/, однако принятое в /8/ приближение (расщепление типа Хаббарда /10/) приводит по существу к тому, что и в фазе с малыми n существуют локализованные магнитные моменты. Наше рассмотрение фактически ближе к рассмотрению Андерсона /7/ (обобщая его на учет кулоновского взаимодействия f - и s -электронов), то есть наряду с описанием перехода с изменением валентности мы получаем одновременно и само условие существования в системе локализованных магнитных моментов. Таким образом, рассмотрение п. 4 описывает по существу переход от состояния с локализованными магнитными моментами, $n_+ \neq n_-$ (χ - Ce , диэлектрическая фаза SmS) в немагнитное состояние, что скорее соответствует непосредственно переходу $\chi \rightarrow \alpha'$ в Ce .

Поступила в редакцию
6 марта 1974 г.

Л и т е р а т у р а

1. E. King, J. A. Lee, I. R. Harris, T. F. Smith. Phys. Rev., B1, 1350 (1970).
2. Jayaraman, V. Narayanasurti, E. Bucher, R. C. Maines. Phys. Rev. Lett., 25, 368 (1970); 25, 1430 (1970).
3. A. Chatterjee, A. K. Singh, A. Jayaraman. Phys. Rev., B6, 2285 (1970).
4. R. Ramirez, L. M. Falikov, J. C. Kimball. Phys. Rev., B2, 3383 (1970).
5. R. Ramirez, L. M. Falikov. Phys. Rev., B2, 2425 (1971).
6. D. K. Wohlleben, B. R. Coles, in "Magnetism", ed. Bado, H. Suhl, vol. 5, p. 3 (1973).
7. P. W. Anderson. Phys. Rev., 124, 41 (1961); перевод в сб. "Теория ферромагнетизма металлов и сплавов", Москва, ИИ, 1963 г.
8. B. Alascio, A. Lopes, C. F. E. Olmedo. J. Phys. F., Metal Phys., 3, 1324 (1973).
9. E. Bucher, R. G. Maines. Sol. State Comm., 11, 1441 (1972).
0. J. Hubbard. Proc. Roy. Soc., A276, 238 (1963).