

ПЕРЕМЕННАЯ ШИРИНА f -УРОВНЯ И ПЕРЕХОДЫ С ИЗМЕНЕНИЕМ ВАЛЕНТНОСТИ В СОЕДИНЕНИЯХ Се

А.Н.Кочарян¹⁾, П.С.Овнянн¹⁾, Д.И.Хомский

Предложена модель, связывающая скачкообразные переходы в фазу с промежуточной валентностью в редкоземельных соединениях с ростом s - f гибридизации и ширины f -уровня с давлением. Модель, в частности, позволяет объяснить недавние результаты по свойствам соединений Се [1, 2].

Недавно одновременно появились две экспериментальные работы [1, 2], содержащие новые важные результаты, которые могут довольно существенно изменить сложившуюся картину электронных фазовых переходов с изменением валентности в редкоземельных соединениях церия. А именно, с помощью фотоэмиссии было установлено, что в соединениях Се, во-первых, f -уровень, видимо, лежит довольно глубоко под уровнем Ферми, и, во-вторых, относительно слабо движется при приближении к точке неустойчивости валентности. Соответственно, в работе [2] было высказано предположение, что в переходе с изменением валентности, наблюдаемом во многих редкоземельных соединениях под давлением или при легировании, существенную роль может играть не столько сдвиг, как считалось ранее, сколько уширение f -уровня. Существуют и прямые эксперименты [3], показывающие, что в $\text{Ce}_{1-x}\text{Th}_x$ при переходе в фазу с промежуточной валентностью (типа γ - α перехода в Се) ширина f -уровня растет более чем в 3 раза.

Теоретические модели подобных переходов, рассматривавшиеся до сих пор (см., например, обзор [4]) приводили к выводу, что s - f гибридизация V , уширяющая f -уровень, размывает переход и делает его более плавным. При этом, однако, гибридизация считалась постоянной, не меняющейся при сжатии. В настоящей работе на простой модели рассмотрено влияние изменения ширины f -уровня на валентный переход и показано, что при определенных условиях оно действительно способствует скачкообразному переходу.

Качественно картина заключается в следующем. Пусть в исходном состоянии, при $P = 0$ и удельном объеме $v = v_0$, f -уровень лежит на расстоянии $E_f(v_0) = E_0$ ниже уровня Ферми и имеет ширину $\Gamma_0 = \pi\rho V_0^2$, и пусть при сжатии он движется вверх и расширяется. При уширении уровня число занятых f -состояний n_f уменьшается (см. рисунок), а поскольку ионы без f -электрона имеют меньший радиус, это приводит к уменьшению среднего параметра решетки. Вследствие этого дополнительного сжатия ширина f -уровня еще более возрастает, что приводит к добавочному уменьшению n_f ; в результате такой "обратной связи" переход может стать скачкообразным.

¹⁾ Ереванский физический институт.

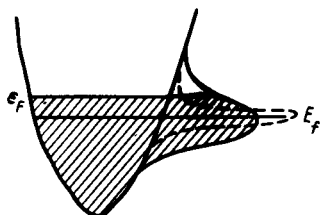
Конкретное рассмотрение проведем здесь на простейшей локальной модели; в ряде работ [5, 6] было показано, что она в общих чертах разумно передает основные характеристики соединений с переменной валентностью. В этой модели зона проводимости заменяется на s -уровень, и гибридизация считается локальной:

$$H = \sum_i \{ E_s a_i^\dagger a_i + E_f f_i^\dagger f_i + V(a_i^\dagger f_i + \text{э.с.}) \}, \quad (1)$$

Здесь a_i, f_i — операторы s - и f -электронов на узле i ; в дальнейшем положим $E_s = 0$. (Рассмотрение этой и более реалистичной модели с широкой s -зоной показывает, что основные качественные результаты для них совпадают [6]). Учтем зависимость параметров системы E_f и V от объема $\bar{v} = v - v_0$; в простейшем случае

$$E_f = E_0 - \gamma \bar{v}, \quad V = V_0 - \alpha \bar{v} \quad (E_0 < 0, V_0 > 0, \gamma, \alpha > 0); \quad (2)$$

при этом необходимо также добавить энергию деформации решетки $B\bar{v}^2/2$.



Изменение заполнения f -уровня при сжатии,
 - - - - - Исходный виртуальный f' -уровень;
 ———— f -уровень, уширенный при сжатии, ϵ_F —
 уровень Ферми; занятые состояния заштрихованы

Задача с гамильтонианом (1) элементарно решается, и энергия системы, равная сумме электронной и решеточной частей, есть

$$\mathcal{E}(v) = \frac{E_f}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{E_f^2 + 4V^2} + \frac{B\bar{v}^2}{2}. \quad (3)$$

Из (3) получаем уравнение состояния $P = -\partial \mathcal{E} / \partial v$ и находим условие неустойчивости системы (перехода первого рода):

$$\frac{dP}{dv} = -B + \frac{2(V_0\gamma - E_0\alpha)^2}{[E_f^2 + 4V^2]^{3/2}} > 0. \quad (4)$$

Условие (4) наиболее легко выполняется при $\bar{v}_c = (E_0\alpha + 4V_0\gamma) / (\gamma^2 + 4\alpha^2)$; при этом (4) принимает вид

$$(\gamma^2 + 4\alpha^2)^{3/2} > 4B|V_0\gamma - E_0\alpha|. \quad (5)$$

что является необходимым и достаточным условием скачкообразного перехода. Легко убедиться, что слабый рост гибридизации с давлением (малые α) затрудняет выполнение критерия (5); однако при больших

значениях α его выполнение облегчается, и рост гибридизации способствует скачку. Требование, чтобы переход происходил при положительном давлении ($\bar{v}_c < 0$) накладывает ограничение

$$\alpha < \alpha_{max} = \frac{|E_0| \gamma}{4 V_0} . \quad (6)$$

Можно проверить, что условия (5) и (6) непротиворечивы. Из (6) видно, в частности, что для реального скачка движение f -уровня ($\gamma \neq 0$) необходимо; формально критерию (5) можно удовлетворить и при $\gamma = 0$, но переход при этом произошел бы в нефизической области $P < 0$, в точке, где гибридизация $V(v)$ проходила бы через 0 и меняла знак, что совершенно нереалистично (такой ложный переход был обнаружен в работе [7])¹⁾.

Таким образом, рассмотрение простой модели подтверждает качественные соображения, высказанные выше, и показывает, что увеличение s - f гибридизации или ширины f -уровня при сжатии при определенных условиях способствует скачкообразному переходу с изменением валентности. Такой переход будет происходить из состояния с довольно глубоко лежащим f -уровнем, т. е. из фазы с $n_f \approx 1$ (увеличение гибридизации с давлением препятствует подъему f -уровня, и срыв происходит при больших значениях $|E_0|$). Конечным состоянием оказывается состояние с промежуточной валентностью $n_f \approx 1/2$ (f -уровень поднимается к уровню Ферми и значительно уширяется). Эти выводы находятся в хорошем качественном соответствии с основными особенностями переходов с изменением валентности, в частности с результатами работ [1, 2].

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
22 мая 1981 г.

Литература

- [1] J.W.Allen, S.-J.Oh, I.Lindau, J.M.Lowrence, L.I.Johansson, S.B.Hagström. Phys. Rev. Lett., 46, 1100, 1981.
- [2] M.Croft, J.H.Weaver, D.J.Peterman, A.Franciosi. Phys. Rev. Lett., 46, 1104, 1981.
- [3] S.H.Shapiro, J.D.Axe, R.J.Birgenau, J.M.Lowrence. R.D.Parus, Phys. Rev., 16, 2225, 1977.
- [4] Д.И.Хомский. УФН, 129, 443, 1979.
- [5] B.R.Alascio, R.Allub, A.Aligia. J. Phys. C, 13, 2869, 1980.

¹⁾ Можно убедиться, что скачкообразный характер перехода сохраняется и при знакопостоянной зависимости $V(v)$. При этом условием скачка является достаточно большая скорость роста гибридизации при сжатии; способствует скачку также нелинейность зависимости $V(v)$ ($\frac{d^2 V}{dv^2} > 0$).

[6] D.I.Khomsanii, A.N.Kocharyan, P.S.Ovnanyan. Preprint Lebedev Physical Inst., №190, 1980.

[7] P.Entel. H.J.Leder., N.Grewe. Zs. für Phys., B30, 277, 1978.
