

sd-ГИБРИДИЗАЦИЯ И ПАРАМАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю.П.Ирхин

В рамках простейшей s - d -модели получены аналитические выражения для хипотенциала $\eta(T)$ и восприимчивости $\chi(T)$. Гибридизация сильно подавляет парамагнетизм Кюри при $T \lesssim T_g \approx V_{sd}^2 / \Delta$ (Δ — ширина s -полосы). Теория дает дробный магнитный момент и может объяснить максимум $\chi(T)$ при $T \approx 80$ К в Рд.

Удовлетворительное общепринятое объяснение поведения парамагнитной восприимчивости χ многих переходных металлов до сих пор отсутствует. Как известно, экспериментально наблюдается довольно сильная температурная зависимость $\chi(T)$ в широком интервале T , причем в конце 3, 4, 5 d -периодов наблюдается парамагнетизм типа Кюри-Вейсса, трудно объяснимый с точки зрения теории коллективизированных электронов.

Эти особенности $\chi(T)$ несомненно связаны с особенностями электронного спектра d -металлов, однако конкретные причины их появления остаются предметом дискуссии [1 - 4]. Как сейчас все более выясняется, важную роль в переходных металлах, по-видимому, играет гибридизация электронов проводимости с d -электронами [5 - 7]. Общее рассмотрение системы s - и d -электронов с учетом sd -гибридизации приводит к довольно сложным математическим выражениям, допускающим только численное решение. В настоящей работе рассмотрен один из простейших частных случаев, позволяющий получить некоторые аналитические результаты и, следовательно, более ясную физическую картину всего эффекта.

Гамильтониан системы s - и d -электронов запишем в виде

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\nu, \sigma} \epsilon_{d\nu} a_{\nu\sigma}^+ a_{\nu\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \nu, \sigma} (V e^{i\mathbf{k}\nu} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\nu\sigma} + \text{э.с.}), \quad (1)$$

где \mathbf{k} — квазиимпульс, ν — номер узла, V — матричный элемент гибридизации. В (1) пренебрегается собственной шириной d -полосы и V считается не зависящим от \mathbf{k} .

Диагонализация (1) дает известный спектр с гибридизационной щелью [5 - 7]:

$$E_{1,2}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \{ \epsilon_d + \epsilon_{\mathbf{k}} \pm [(\epsilon_d - \epsilon_{\mathbf{k}})^2 + 4V^2]^{1/2} \}. \quad (2)$$

Для квадратичного закона дисперсии $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ плотность состояний $g(E) = (k^2 / \pi^2) (dE / dk)^{-1}$ также может быть записана в аналитическом виде

тическом виде (a — параметр решетки)

$$g(E) = \beta \left(E + \frac{V^2}{\epsilon_d - E} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{V^2}{(\epsilon_d - E)^2} \right], \quad \beta = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2ma^2}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (3)$$

Для вычисления $\chi(T)$ можно использовать простую формулу

$$\chi(T) = 2 \mu_B^2 \int (-\partial f / \partial E) g(E) dE, \quad (4)$$

где, однако, для функции распределения $f(E)$ ввиду резкой зависимости $g(E)$ вблизи ϵ_d следует (вместо обычного приближения $\partial f / \partial E = -\delta(E - \eta)$, η — химпотенциал) использовать разложение по $(E - \eta) / kT$. χ зависит от T как непосредственно, так и через $\eta(T)$, который должен определяться из уравнения нейтральности

$$\int f(E) g(E) dE = N \quad (5)$$

(5) соответствует половинному заполнению s - и d -полос.

Запишем в линейном приближении по $(E - \eta) / kT$ ($2\delta = 5,5 kT$)

$$f(E - \eta) = \begin{cases} 1 & E < \eta - \delta \\ 0 & E > \eta + \delta \end{cases}; \quad f(E - \eta) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E - \eta}{\delta} \right), \eta - \delta \leq E \leq \eta + \delta. \quad (6)$$

Подстановка (3) и (6) в (5) после выполнения интегрирования приводит к трансцендентному уравнению с эллиптическими интегралами E и F для $a(\theta) = \eta(\theta) - \eta(0)$ ($\theta = \delta - \delta_0$, $b = \epsilon_d$) вида:

$$\begin{aligned} & (D - \frac{5}{2} \theta^- \Delta) \Delta^{1/2} - [D + \theta^- (\theta^- - 2b - 2d^-)] [b + d^- - \theta^- + b + b^- / (d^- - \\ & - \theta^-)]^{1/2} + [A^+ + \theta^+ (\theta^+ + 2b^+)] [b^+ + \theta^+ - b^+ b^- / (b^- - \theta^+)]^{1/2} + \\ & + (b^+ - b^-)^{1/2} \{ (A^+ + A^-) [E(\gamma_0, q) - E(\gamma, q) - E(\mu, q)] - A^- [F(\gamma_0, q) - \\ & - F(\gamma, q) - F(\mu, q)] \} = 0, \quad (7) \end{aligned}$$

где

$$D = d^- (2b + d - 6d^+), \quad A^\pm = b^\pm (b^\pm + 7b^\mp), \quad \theta^\pm = \theta \pm a(\theta),$$

$$\Delta = b + d, \quad \delta_0 = -\frac{1}{2} (b^- + d^-), \quad \eta(0) = b + \frac{1}{2} (d^- - b^-)$$

$$x^\pm = \frac{1}{2} (x \pm \sqrt{x^2 + 4V^2}), \quad (x = b, d), \quad q = [(b - b^-) / (b^+ - b^-)]^{1/2};$$

(8)

$$\gamma = \arcsin \left(1 + \frac{d^- - \theta^-}{b^+} \right)^{1/2}, \quad \mu = \arcsin \left(\frac{\theta^+}{\theta^+ - b^-} \right)^{1/2}, \quad \gamma_0 = \gamma(\theta^- = 0).$$

При $q \rightarrow 1$ (т.е. $V^2/b \ll 1$) эллиптические интегралы могут быть представлены в виде ($q'^2 = 1 - q^2$)

$$E(\gamma, q) = \sin \gamma + \frac{1}{2} q'^2 \left[\ln \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{4} + \frac{\gamma}{2} \right) - \sin \gamma \right],$$

$$F(\gamma, q) = \ln \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{4} + \frac{\gamma}{2} \right) - \frac{1}{4} q'^2 \left[\operatorname{tg} \gamma / \cos \gamma - \ln \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{4} + \frac{\gamma}{2} \right) \right]. \quad (9)$$

Решение уравнения (7) определяет зависимость химпотенциала η от температуры θ в функции параметров ϵ_d и V (ширину s -полосы Δ можно без уменьшения общности положить равным единице). Уравнение (7) с использованием приближения (9) допускает аналитическое исследование. Для случая низких и высоких температур из (7) и (9) получаем:

$$\eta(\theta) = \eta(0) + \theta, \quad (\theta \ll V^2/b), \quad (10)$$

$$\eta(\theta) = \eta(0) + (1 - 2n_1)\theta, \quad (\theta \gg V^2/b), \quad (11)$$

где $n_1 = \frac{N_1}{N} = \left(\frac{b}{\Delta} \right)^{3/2}$ — число электронов в s -полосе до учета гибридизации V , а $n_2 = 1 - n_1$. Как видно из (10) и (11) при низких θ $\eta(\theta)$ растет $\sim \theta$, а при высоких $\sim (1 - 2n_1)\theta$, причем $1 - 2n_1 < 0$, для s -полосы, заполненной более, чем наполовину, и > 0 при меньшем заполнении. В промежуточном интервале $\eta(\theta)$ монотонно убывает.

Найденные выражения $\eta(T)$ мы можем теперь использовать для вычисления $\chi(T)$ по формуле (4). При этом аналогично (6) можно считать, что $\partial f / \partial E = 0$ везде кроме интервала $\eta - \delta \leq E \leq \eta + \delta$, а внутри последнего $\partial f / \partial E \equiv -\frac{1}{4kT} - c h^{-2} \frac{E - \eta}{kT}$ можно взять равным его значению при $E = \eta(0)$, что при подстановке $\eta(T)$ по (10) и (11) дает соответственно $\partial f / \partial E \approx -\frac{1}{2\delta}$ ($\theta \ll V^2/b$) и $\partial f / \partial E \approx -n_1 n_2 / kT$ ($\theta \gg V^2/b$). При этом, значения $n_1, n_2 = 0, 1$ (d — уровень находится на крае s -полосы) из рассмотрения исключаются, что дает возможность разложения по $\frac{1}{2}(n_2 - n_1)^2 \ll 1$. Окончательно получаем

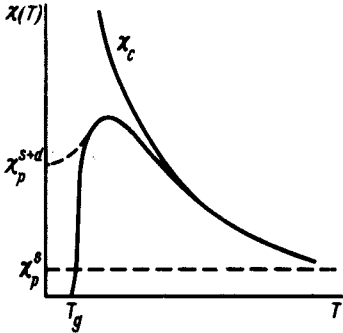
$$\chi(T) = \frac{N \mu_B^2}{\delta} (\theta / 2\delta_0)^{3/2}, \quad \delta_0 = \frac{V^2 \Delta}{2bd}, \quad (\theta \ll \delta_0), \quad (12)$$

$$\chi(T) = \chi_c \left[1 + 3n_1 \delta / \epsilon_d - 3V^2 / (2n_2 \epsilon_d \delta) \right], \quad (\theta \gg \delta_0), \quad (13)$$

где

$$\chi_c = N\mu_{\text{эфф}}^2 / kT, \quad \mu_{\text{эфф}} = (2n_1 n_2)^{1/2} \mu_B. \quad (14)$$

Таким образом, начиная с $T = T_g \left(= \frac{2}{5,9} \delta_0 \right) (2\delta_0 - \text{ширина гибри-}$
дизационной щели), восприимчивость сначала быстро растет $\sim \left(\frac{T - T_g}{T_g} \right)^{3/2}$,



Общий вид восприимчивости $\chi(T)$ и ее составляющие: сплошная кривая с максимумом получена из решения уравнения (7) и формул (12), (13). χ_c — восприимчивость Кюри в отсутствие гибридизации. Пунктир соответствует случаю конечной ширины d -полосы $\Delta_d (\neq 0)$

затем достигает максимума и начинает падать, приближаясь к закону Кюри согласно (13) (см. рисунок). Как видно из (13), при высоких T $\chi(T)$ состоит из трех вкладов: Кюри, Паули (χ_p^s) для s -электронов и гибридного. (14) соответствует дробности магнитного момента автоматически появляющейся в рассматриваемой модели.

При $T < T_g$ гибридизация полностью гасит χ , так как kT оказывается меньше гибридной щели. Однако при учете собственной ширины d -полосы или зависимости $V(k)$ щель может исчезнуть (при $\Delta_d > V^2/\Delta$), так что при $T = 0$ будет существовать паулиевский вклад от d -полосы $\chi_p^d \approx N_2 \mu_B^2 / \Delta_d$. При этом частично разморозится и χ_p^s , замороженный в (12) гибридной щелью (см. пунктир на рисунке). Кривая, типа изображенной на рисунке наблюдается в Pd и до сих пор ее объяснение является предметом дискуссии. Так, в [1] отмечается, что максимум $\chi(T)$ в Pd возможно связан с особенностью типа седловой точки в спектре носителей. Наш результат, возможно, соответствует [1], но содержит более ясную физическую картину, явно отражая эффект sd -гибридизации на $\chi(T)$.

При сравнении с экспериментом можно учесть обменное усиление α : $\chi_{\text{усил}}(T) = \chi(T) / [1 - \alpha\chi(T)]$. Обычно именно этот эффект используется для получения сильной T -зависимости восприимчивости, наблюдаемой в переходных металлах. Настоящий расчет показывает, что эффект гибридизации также может давать сильную T -зависимость χ даже без учета усиления.

Автор благодарен И.В.Свечкареву за привлечение внимания к проблеме χ в Pd и А.С.Панфилову и Е.В.Розенфельду за обсуждение.

Институт физики металлов
Академии наук СССР

УНЦ

208

Поступила в редакцию
22 апреля 1980 г.

После переработки
23 июня 1980 г.

Литература

- [1] O.K.Andergen. Phys. Rev., 82, 883, 1970.
 - [2] Ю.П.Ирхин. ЖЭТФ, 66, 1005, 1974.
 - [3] В.Н.Манченко, А.С.Шанфилов, И.В.Свечкарев. ЖЭТФ, 71, 2126, 1976.
 - [4] M.Shimizu, T.Takahashi, A.Katsuki, J. Phys. Soc. Jap., 18, 240, 1963.
 - [5] Ю.П.Ирхин. ФММ, 11, 10, 1961.
 - [6] D.A.Smith. J. Phys. C2, 1, 1263, 1968.
 - [7] К.А.Кикоин, Л.А.Максимов. ЖЭТФ, 58, 2184, 1970.
-