

О МЕХАНИЗМЕ ВАЛЕНТНЫХ ПЕРЕХОДОВ В СОЕДИНЕНИЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.А.Дружинин

В случае сильной связи $f-d$ -экситонов с решеткой их диполь-дипольное взаимодействие друг с другом приводит к скачку валентности; в противном случае оно, напротив, сглаживает валентный переход.

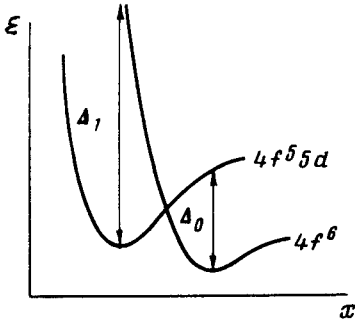
Состояния промежуточной валентности (СПВ) в соединениях Sm возникают, как известно, при пересечении $4f^6$ -уровня с первоначально пустой зоной проводимости (c -зоной) $6s - 5d$ -типа. В последнее время появились убедительные экспериментальные [1, 2] и теоретические [3, 4] данные о сильных экситонных корреляциях между f -дырками и c -электронами в СПВ. При этом валентный переход из полупроводниковой (B -) фазы халькогенидов Sm в СПВ может, в принципе, иметь характер обычной или бозе-конденсации $f-d$ -экситонов. Применительно к экситонам Мотта в полупроводниках неоднократно обсуждались оба типа перехода (см. [5] и цитированную там литературу). В данном случае, однако, сходство спектров поглощения B -фаз в экситонной области со спектрами изолированных ионов Sm^{2+} [1] указывает на малый радиус экситонов. Это согласуется с высокой ($\sim 0,6$ на узел) плотностью экситонов в СПВ. Зонная структура дипольно-активных экситонов Френкеля определяется, в основном, их диполь-дипольным взаимодействием друг с другом. При полном пренебрежении делокализацией c -электронов (по оценкам [2] ниже экситонного $4f^5 5d$ -уровня лежат лишь $\sim 10\%$ делокализованных c -состояний) гамильтониан системы взаимодействующих $f-d$ -экситонов может быть записан в виде

$$H = \sum_i [E_{0i}(X) (1 - b_i^+ b_i) + E_{1i}(X) b_i^+ b_i] + \\ + \sum_{ij} W_{ij}(X) (b_i + b_i^+) (b_j + b_j^+), \quad (1)$$

где b_i – оператор Паули, уничтожающий $f-d$ -экситон на узле решетки i (поляризация экситонов в данном сообщении для простоты не учитывается; см., однако, сноску на стр.598). E_{0i} и E_{1i} – энергии соответственно $4f^6$ - и $4f^5 5d$ -уровней иона Sm^{2+} , W – матричный элемент диполь-дипольного взаимодействия, X – совокупность фононных координат. При $W = 0$ взаимодействие экситонов с однородными деформациями приводит к скачкообразному валентному переходу с изменением чисел $b_i^+ b_i$ на единицу, тогда как локальные поляронные эффекты, заведомо существенные из-за сильного экситон-решеточного взаимодействия в рассматриваемых соединениях, сглаживают переход [6]¹⁾. С

¹⁾ При учете ангармонизма взаимодействие с однородными деформациями также может размывать переход [7].

другой стороны, при учете лишь однородных деформаций включение диполь-дипольного взаимодействия также сглаживает переход, стабилизируя когерентное СПВ с $\langle b \rangle \neq 0$ [2]. Излагаемый ниже результат состоит в том, что учет локальных поляронных эффектов кардинально меняет выводы [2]: диполь-дипольное взаимодействие в основном ускоряет переход, приводя к обязательному существованию при низких температурах области перехода первого рода типа обычной (не бозе-эйнштейновской) конденсации экситонов.



$4f^6$ - и $4f^5 5d$ -термы иона Sm^{2+} ; x — нормальная координата полносимметричных колебаний ионов халькогена

С целью выделения интересующих нас эффектов будем рассматривать только локальные деформации, соответствующие полносимметричным колебаниям ионов халькогена относительно ионов Sm , описывая их в рамках модели Эйнштейна (роль взаимодействия между модами кратко упоминается ниже). Тогда в (1) $E_{0i} = \epsilon_0(x_i, P)$, $E_{1i} = \epsilon_1(x_i, P)$, где ϵ_0 и ϵ_1 — $4f^6$ - и $4f^5 5d$ -термы (рис. 1), x_i — соответствующая нормальная координата, P — давление. Вертикальную щель между основным состоянием f^6 - ($f^5 5d$ -) терма и $f^5 d$ - (f^6 -) термом обозначим Δ_0 (Δ_1); из-за ангармонизма высоковозбужденных колебательных состояний $\Delta_1 \gtrsim \Delta_0$. При $W = 0$ система одетых экситонов характеризуется волновыми функциями вида

$$\prod_i [(1 - N_i) \phi_0(x_i) + N_i \phi_1(x_i) b_i^\dagger] | 0 \rangle, \quad (2)$$

где N_i — числа одетых экситонов, принимающие значения 0 и 1, ϕ_0 и ϕ_1 — волновые функции основных состояний $4f^6$ - и $4f^5 5d$ -термов; $| 0 \rangle$ — состояние без экситонов; взаимодействие с решеткой в этом случае сдвигает точку перехода, не влияя на ее характер. Оценим поправку $E^{(1)}$ к энергии состояния (2) от диполь-дипольного взаимодействия. Считая частоту колебаний $\omega \ll \Delta_0 / \hbar$, получаем, как обычно, поляронное сужение зоны [8]: матричный элемент дипольного момента для неvertического перехода между основными колебательными состояниями обоих термов пропорционален малому множителю e^{-q} , где $q \sim \Delta_0 / \hbar \omega$ — среднее число фононов, рождаемых при вертикальном переходе. При условии

$$W \ll \Delta_0 \ll \Delta e^{2q}, \quad (3)$$

где Δ — точная разность энергий основных состояний термов, диполь-дипольное взаимодействие может учитываться по теории возмущений

$E^{(1)}$ определяется, в основном, вертикальными виртуальными переходами. В первом нес исчезающем порядке

$$E^{(1)} = A + B \sum_i N_i + \sum_{ij} V_{ij} N_i N_j, \quad (4)$$

где A и B — несущественные константы,

$$V_{ij} = - \frac{(\Delta_0 - \Delta_1)^2}{2 \Delta_0 \Delta_1 (\Delta_0 + \Delta_1)} |W_{ij}|^2 \quad (5)$$

— эффективное взаимодействие экситонов. Поскольку $V_{ij} < 0$, неоднородная система с ионами Sm^{2+} в разных состояниях распадается, при нулевой температуре, на две однородные фазы. Физическая причина выгодности расслоения состоит в том, что уменьшение энергии за счет обмена виртуальными фотонами между двумя ионами Sm^{2+} зависит от состояния последних из-за различия энергетических знаменателей¹⁾ ($2 \Delta_0, 2 \Delta_1, \Delta_0 + \Delta_1$, для пар $f^6 - f^6, f^5d - f^5d$ и $f^6 - f^5d$).

Сравнивая энергию фаз с $N_i = 0$ и $N_i = 1$ находим точку фазового перехода первого рода между ними:

$$\Delta = - \sum_i V_{ij} \sim W^2 / \Delta_0.$$

Неравенство (3) справедливо, таким образом, в точке перехода, если

$$e^{-q} \ll W / \Delta_0 \ll 1. \quad (6)$$

Рассмотренная простейшая модель описывает скачкообразный переход всех ионов Sm^{2+} из f^6 в f^5d -состояние. Для качественного понимания наблюдаемого перехода SmS в СПВ наряду с дальнедействующим ($\sim 1/R^6$) притяжением (5) надо учесть короткодействующее отталкивание экситонов за счет взаимодействия локальных колебательных мод [6, 9]. К эффективному взаимодействию экситонов приводит также частичная делокализация s -электронов, причем прямой обмен d -электронами способствует притяжению, а s - d -гибридизация — отталкиванию экситонов [10].

Сравнительно высокая, по сравнению с обычными ван-дер-ваальсовскими системами, критическая температура $T_c \sim 10^3 \text{K}$ перехода в SmS [11] связана с малостью $\Delta_0 \approx 0,8 \text{ эВ}$ в сравнении с типичной энергией первого возбужденного состояния в изолированном атоме. При переходе от SmS к SmSe и, далее, к SmTe Δ_0 возрастает, а диполь-дипольное взаимодействие ослабевает из-за увеличения периода решетки и диэлектрической восприимчивости анионов. Это может объяснить отсут-

¹⁾ При учете поляризации экситонного состояния качественно тот же результат получается и для чисто параболических термов.

ствие перехода в SmSe и SmTe при $T \approx 300$ К (их низкотемпературное исследование пока не проведено). Отметим, что при $T \gg \hbar \omega$ фактор e^q в (3) надо заменить на $e^{\Delta_0/T}$. Так как $\Delta_0/T_c \approx 5$, в области $T \leq T_c$ при не слишком малых W выполняется аналогичное (6) неравенство $e^{-\Delta_0/T} \ll W/\Delta_0 \ll 1$, позволяющее использовать теорию возмущений и не учитывать невертикальных виртуальных переходов.

Автор благодарен Л.В.Келдышу, Н.М.Кузнецову и Д.И.Хомскому за полезное обсуждение.

Физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Поступила в редакцию
5 августа 1980 г.

Литература

- [1] И.А.Смирнов, В.С.Оскотский, УФН, **124**, 241, 1978.
- [2] S.D.Mahanti, T.A. Kaplan, Mustansir Varma. J. Appl. Phys., **49**, 2084, 1978.
- [3] А.Н.Кочарян, Д.И.Хомский. ЖЭТФ, **71**, 767, 1976.
- [4] J.W.Schweitzer. J. Appl. Phys., **49**, 2090, 1978.
- [5] Л.В.Келдыш. Сб. Проблемы теоретической физики. М., изд. Наука, 1972, 433.
- [6] Д.И.Хомский. УФН, **129**, 443, 1979.
- [7] P.W.Anderson, S. I. Chui. Phys. Rev., **B9**, 3229, 1974.
- [8] R.E.Merrifield. J.Chem. Phys., **40**, 445, 1964.
- [9] D.I. Khomskii. Sol. St. Commun., **27**, 705, 1978.
- [10] А.А.Дружинин. ФТТ, **22**, 530, 1980.
- [11] Е.Ю.Тонков, И.Л.Аптекарь. ФТТ, **16**, 1507, 1974.