

УДК 538.91

А.Ф. Ревинский, Т.С. Петлицкая

ЭФФЕКТ КОНДО И ОБЪЁМНЫЙ КОЛЛАПС В ЦЕРИИ

На сегодняшний день нет общепринятой теории, объясняющей качественно и количественно одно из примечательных свойств церия: изменение его объёма при фазовом переходе между двумя различными аллотропическими модификациями. Среди множества гипотез относительно объёмного коллапса в церии можно выделить гипотезу, согласно которой ответственным за $\gamma - \alpha$ фазовый переход является механизм Кондо. В данной статье рассматривается физическая природа $\gamma - \alpha$ фазового перехода в церии на основе модели эффекта Кондо.

Введение

Церий, являясь элементом из группы лантаноидов с незаполненной $4f$ -оболочкой, представляет собой интерес для исследователей прежде всего по причине наличия в нём так называемого $\gamma - \alpha$ фазового перехода [1]. Суть данного превращения состоит в следующем. Две структурно изоморфные модификации церия α и γ имеют одинаковую кристаллическую структуру гранецентрированного куба. При комнатной температуре и несколько повышенном давлении (0,2 ГПа) экспериментально наблюдается вышеуказанный $\gamma - \alpha$ переход, который сопровождается существенным (до 20%) уменьшением объёма. Такое явление получило в литературе название объёмного коллапса [2]. Уникальность его состоит в том, что резкое сжатие кристалла церия происходит без изменения его пространственной группы O_h^5 , а только за счёт уменьшения размеров элементарного куба.

На сегодняшний день вопрос о физической природе указанного явления остаётся открытым. При этом имеется достаточно много различных гипотез и предложений относительно механизма объёмного коллапса в церии, наиболее полный обзор которых представлен в [3]. Однако единой теории данного явления не существует.

В данной работе на основе анализа ранее проведённых нами расчётов и эффективной массы электронов [4] установлена взаимосвязь между эффектом Кондо и объёмным коллапсом в церии.

Основы теории эффекта Кондо

Эффект Кондо был обнаружен экспериментально ещё в 30-х годах прошлого столетия и подробно представлен в книге [5]. Суть его состоит в аномальной температурной зависимости электрического сопротивления, в частности, благородных металлов вблизи абсолютного нуля (рисунок 1).

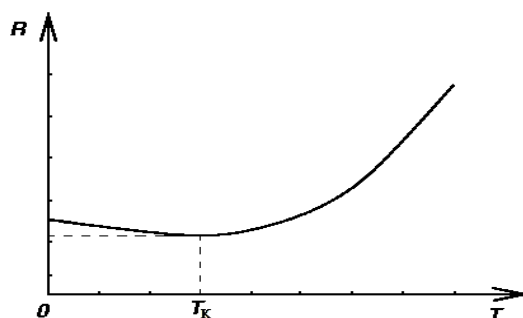


Рисунок 1 – Температурный ход сопротивления проводника

Аномалия проявляется в том, что сопротивление при понижении температуры вначале понижается, проходя через минимум при некоторой температуре $T = T_K$ (температура Кондо). Далее при $T \rightarrow 0$ сопротивление проводника растёт вопреки предсказаниям стандартных теорий о физике электрического сопротивления. Только в 1964 г. японским физиком Юном Кондо было дано объяснение аномалии электрического сопротивления проводника при $T \rightarrow 0$. Оказалось, что виной всему являются примеси, в частности атомы с незаполненными d - или f - оболочками, обладающие некомпенсированным спином и представляющие собой дополнительные центры рассеяния для электронов проводимости. Естественно, что эффект Кондо имеет заведомо квантовую природу, т.к. обусловлен обменным взаимодействием электронов проводимости с магнитными моментами ионов примеси.

Гамильтониан взаимодействия при этом запишется в виде [6]:

$$\hat{H} = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma} + J \sum_{k,k'} C_{k\sigma}^+ \vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} C_{k'\sigma'} \vec{S}, \quad (1)$$

где ε_k – энергия электрона, $C_{k\sigma}^+$ и $C_{k\sigma}$ – операторы рождения и уничтожения электрона, J – обменный интеграл, $\vec{\sigma}_{\sigma\sigma'}$ – матрицы Паули, \vec{S} – спин иона примеси. Задача с гамильтонианом (1) решается точно только в случае весьма существенных упрощений [6], которые не искажают физику проблемы. Было получено, что магнитная восприимчивость системы при $T \rightarrow 0$ конечна и равна

$$\chi(0) = \text{const} T_K^{-1}. \quad (2)$$

Здесь температура Кондо определяется из уравнения

$$k_B T_K = \varepsilon_F \exp \left[-\frac{1}{Jg(\varepsilon_F)} \right], \quad (3)$$

где $g(\varepsilon_F)$ – плотность состояний на поверхности Ферми. Факт, что магнитная восприимчивость (2) при $T \rightarrow 0$ выходит на т.н. «плато», объясняется тем, что при $T = T_K$ осуществляется переход от слабого взаимодействия в системе свободный электрон-примесь к сильному взаимодействию в данной системе при понижении температуры. В результате роста указанного взаимодействия создаётся повышенная плотность электронов проводимости вокруг иона примеси. Другими словами, в окрестности магнитного момента примеси образуется своего рода «шуба» из электронов проводимости, которая полностью компенсирует величину данного магнитного момента, способствуя одновременно росту примесного вклада в сопротивление проводника. В такого рода кондовских процессах принимают участие только зонные электроны вблизи поверхности Ферми, энергия которых находится в очень узком интервале

$$\Delta\varepsilon = k_B \cdot T_K. \quad (4)$$

Здесь начало отсчёта энергии выбрано на поверхности Ферми.

Явление увеличения обменного взаимодействия, описываемое гамильтонианом (1), при понижении температуры $T < T_K$, получило название резонанса Абрикосова–

Сула [5]. Данный резонанс сопровождается резким увеличением плотности электронных состояний $g(\varepsilon_F)$ на поверхности Ферми.

Следует подчеркнуть, что проблема Кондо именно связана с проблемой т.н. «тяжёлых фермионов». В соединениях церия и урана эффективная масса электрона вблизи поверхности Ферми больше массы свободного электрона в тысячу раз. Различие эффективной массы электрона и массы свободного электрона обусловлено взаимодействием электрона внутри кристалла с окружающими ионами и электронами, а также фононами. В нашем случае такая существенная перенормировка эффективной массы объясняется при помощи явления «прилипания» электронов проводимости к магнитным ионам церия или урана.

Модель проводника с утяжелёнными и «приклеенными» электронами проводимости к магнитным ионам получила название «решётки Кондо» [7].

Тяжёлые фермионы и объёмный коллапс в церии

Ранее нами [8] при использовании экспериментальных данных об электронной теплоёмкости церия для γ - и α - фаз соответственно было получено, что фазовый переход γ - α в церии сопровождается увеличением эффективной массы электронов проводимости в 1,6 раза. Ранее было замечено [7], что «утяжеление» фермионов, как правило, связано с эффектом Кондо.

Известно также [1], что металл церия является парамагнетиком. При этом ионы Ce^{3+} имеют локальный магнитный момент $\mu = 2,5\mu_B$. Другими словами, ионы церия Ce^{3+} и представляют собой те самые «магнитные примеси», к которым «прилипают» электроны проводимости, образуя т.н. «гало» зонных электронов вокруг иона Ce^{3+} . Ионы Ce^{3+} вместе с «прилипшими» зонными электронами образуют кондо-решётку. Естественно, такого рода кондовский процесс должен привести к полной компенсации магнитного момента Ce^{3+} и резкому увеличению плотности состояний вблизи уровня Ферми (резонанс Абрикосова-Сула). Расчёты зонной структуры церия [4] показали, что в окрестности уровня Ферми действительно находится пик плотности электронных состояний $g(\varepsilon_F)$.

На рисунке 2 представлены результаты расчётов плотности электронных состояний церия.

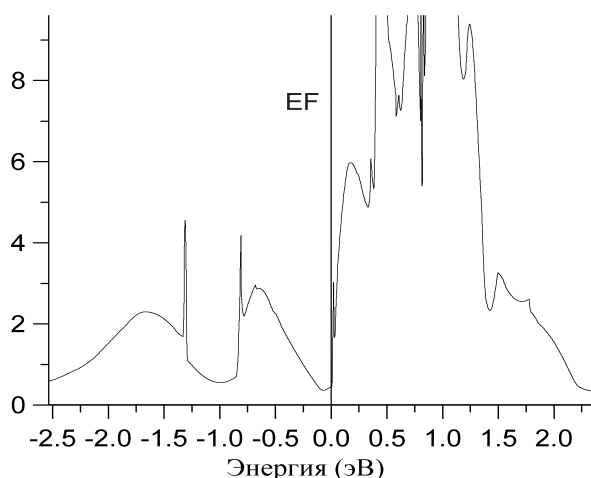


Рисунок 2 — Плотность электронных состояний в церии (сост/эВ·яч)

Такого рода механизм фазового перехода $\gamma-\alpha$ с участием кондовских процессов предлагается также в работе [9], где проведены первопринципные расчёты электронной структуры церия с учётом хаббардовского отталкивания зонных электронов в приближении DMFT.

Таким образом, на основе анализа полученных результатов можно сделать вывод, что природа фазового превращения $\gamma-\alpha$ в церии однозначно связана с эффектом Кондо.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook on the physics and chemistry of rare earths / ed.: Karl A. Gschneidner, LeRoy Eyring. – Vol. 1: Metals. – Amsterdam [etc.] : North-Holland, 1982. – P. 337–377.
2. Allen, J.W. Kondo volume collapse and the alpha-gamma transition in Cerium / J.W. Allen, R.M. Martin // Physical Review Lett. – 1982. – Vol. 49, № 15. – P. 1106–1110.
3. Николаев, А.В. Загадка $\gamma-\alpha$ и других фазовых переходов в церии / А.В. Николаев, А.В. Цвященко // Успехи физических наук. – 2012. – Т. 182, №7 – С. 701–726.
4. Ревинский, А.Ф. Распределение электронной плотности и фононный спектр церия / А.Ф. Ревинский, В.А. Петрова, В.В. Тригук // Веснік Брэсцкага ўн-та. Сер. прыродазнаўчых навук. – 2009. – №2. – С. 82–85.
5. Абрикосов, А.А. Основы теории металлов / А.А. Абрикосов. – М. : Наука, 1987. – 521 с.
6. Вигман, П.Б., Точное решение $s-d$ обменной модели при $T=0$ // Письма в ЖЭТФ. – 1980. – Т. 31, в.7. – С. 392–398.
7. Мошчалков, В.В. Немагнитные кондо-решётки / В.В. Мошчалков, Н.Б. Брандт // Успехи физических наук. – 1986. – Т. 149, в. 10. – С. 525–629.
8. Ревинский, А.Ф. О $\gamma-\alpha$ фазовом переходе в церии / А.Ф. Ревинский, Т.С. Петлицкая // Вестник БарГУ. – 2014.
9. Held, K. The Cerium Volume Collapse: Results from the Local Density Approximation and Merger of Dynamical Mean-Field Theory approach / K. Held, A. K. McMahan, R. T. Scalettar // Physical Review Lett. – 2001. – Vol. 87, № 27. – P. 276404-1 – 276404-4.

A.F. Ravinski, T.S. Petlitskaya The Condo Effect and Volume Collapse in Cerium

Nowadays there is no generally accepted theory to explain qualitatively and quantitatively one of the remarkable properties of cerium: the change of its volume in phase transition between two different allotropic modifications. There are many hypotheses about the collapse in *Ce*. But one of the most known is the hypothesis that $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transition is due to Kondo effect. This article discusses the physical nature of the phase transition in cerium based on the model of the Condo effect.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 19.03.14