

Термоэдс CeNi_5 с сильной нестабильностью f -электронов. Зонные эффекты

© М.Д. Котерлин^{*,**}, О.И. Бабич^{*}, Р.И. Ясницкий^{*}

^{*}Львовский национальный университет им. Ивана Франко, 79005 Львов, Украина

^{**}Быдгощская академия им. Казимежа Великого, 80064 Быдгощ, Польша

E-mail: koterlyn@mail.lviv.ua

(Поступила в Редакцию 13 июля 2001 г.)

Проведены численные расчеты составляющей термоэдс S_d , связанной с тонкой структурой плотности d -состояний в области уровня Ферми, для CeNi_5 и его аналога с La. Результаты оценок совместно с данными проведенных ранее экспериментальных исследований коэффициентов переноса в твердых растворах $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ с $\text{M} = \text{Ga}, \text{Cu}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) используются для анализа поведения составляющей термоэдс S_f , обусловленной валентной неустойчивостью Ce. Показано, что при переходе Ce из состояния обычной промежуточной валентности в состояние насыщенной валентности (НВ) особенность возле уровня Ферми в виде пика плотности f -состояний лорентцевской формы трансформируется в двугорбую структуру. Обсуждается возможность формирования сильно коррелированной полосы f -состояний в $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ с образованием квазищели $\Delta \sim 400$ К при переходе в состояние НВ Ce.

Несмотря на повышенный интерес к металлическим системам с электронной нестабильностью f -состояний, известным как системы с промежуточной валентностью (ПВ), тяжелые фермионы или Кондо-решетки (КР), природа f -состояний Ce в конденсированной фазе на микроскопическом уровне остается пока не ясной [1–4]. Особенно это касается вопроса формирования электронных состояний в окрестности уровня Ферми E_F в режиме сильной нестабильности f -электронов или в так называемом состоянии насыщенной валентности (НВ) Ce. По-видимому, состояние НВ Ce можно рассматривать как немагнитную КР с высокой характеристической температурой $T_K \sim 10^3$ К [1]. Однако имеются расчетные и экспериментальные данные [3–6], указывающие на существенно зонный характер f -состояний в режиме валентной неустойчивости, что не вполне согласуется с описанием их свойств в модели Кондо. Трудности решения данной задачи усугубляются еще и тем, что НВ Ce реализуется преимущественно в соединениях, характеризующихся высокой плотностью d -состояний в области уровня Ферми E_F [7,8]. В таких случаях обнаружение эффектов НВ Ce в „чистом виде“ существенно усложняется из-за появления корреляционных взаимодействий в узких d -зонах.

В группе соединений с НВ Ce особое внимание привлекает CeNi_5 (гексагональная структура типа CaCu_5), для которого наряду с эффектами спиновых флуктуаций в узкой d -зоне [7,9] удалось обнаружить некоторое влияние нестабильности f -электронов на состояния зоны проводимости в окрестности энергии E_F [10,11]. Это проявилось в появлении высокотемпературного максимума термоэдс $S_{\text{max}2}$ ($T_{S_{\text{max}2}} \approx 700$ К), чувствительного к валентному состоянию Ce [10]. Однако максимум $S_{\text{max}2}$ необычно слабо выделяется на зависимости $S(T)$ ($S_{\text{max}} \approx 2/\mu\text{V/K}$ [10,11]). Хорошо известно, что для большинства соединений с ПВ Ce характерные значе-

ния термоэдс в 10–100 раз превышают наблюдаемые для обычных металлов типа меди. Зависимость $S(T)$ для таких соединений имеет положительный экстремум и часто удовлетворительно описывается уравнением $S \approx aT/(T^2 + b)$, что свидетельствует о сильном рассеянии электронов на переходах из широкой sd -зоны проводимости в узкую f -зону, образующую в плотности состояний возле уровня E_F пик лорентцевской формы [12–14]. При этом температурное положение максимума S качественно коррелирует с T_K и заселенностью f -состояний Ce ($T_{S_{\text{max}}} \sim T_K \sim \langle n_f \rangle^{-1}$) [14].

До настоящего времени для CeNi_5 не установлено, является ли отсутствие характерной зависимости $S \approx aT/(T^2 + b)$ результатом маскирующего действия особенностей структуры d -состояний, или f -состояния Ce на уровне E_F не описываются пиком плотности состояний лорентцевской формы. Из анализа совокупности полученных ранее данных [7,9–12] следует, что общую термоэдс CeNi_5 можно представить в виде

$$S \approx S_{\text{ph}} + S_{\text{mag}} + S_d + S_f,$$

где S_{ph} обозначает составляющую термоэдс фононного увлечения, S_{mag} — магнитный вклад, вызванный спиновыми флуктуациями в узкой d -зоне, S_d — моттовский вклад, обусловленный рассеянием на $s-d$ -переходах, S_f — вклад f -состояний валентно-нестабильного Ce. Для LaNi_5 , используемого часто в качестве аналога, основные составляющие общей термоэдс могут существенно отличаться от их значений в CeNi_5 . Особенно это касается составляющей S_d , связанной с деталями структуры электронных состояний возле E_F . Согласно данным зонных расчетов [15–18], структуры плотности состояний в зоне проводимости CeNi_5 и LaNi_5 почти одинаковы, за исключением узкого интервала энергий (~ 0.2 eV) именно в окрестности уровня E_F . Составляющей S_{mag} в LaNi_5 можно, по-видимому, пренебречь.

Составляющие S_{ph} и S_{mag} вносят заметный вклад в общую термоэдс CeNi_5 в области $T < 300$ К и резко погашаются при малых замещениях (< 5 at%) в подрешетке никеля ($\text{Ni} \rightarrow \text{Cu}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}$) [7,10–12,19]. По данным спектроскопических исследований [20,21] атомные замещения в таких пределах не влияют существенно на валентное состояние Се. Следовательно, оценка составляющей $S_f(T)$ для фаз с Се в режиме НВ становится возможной при наличии данных о моттовской составляющей $S_d(T)$.

В настоящей работе приведены оценки вкладов зонной структуры и локальных f -состояний в общую термоэдс твердых растворов $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Cu}$; $0 \leq x \leq 0.4$), содержащих Се в области перехода НВ–ПВ. На основе предложенного нами ранее феноменологического описания транспортных коэффициентов систем с ПВ Се [12–14] проведен анализ поведения составляющей термоэдс $S_f(T)$, связанной с НВ Се. Показано, что образование тонкой структуры плотности f -состояний возле уровня Ферми обусловлено корреляционным $s(d)$ – f -взаимодействием типа Кондо. Переход Се в состояние НВ сопровождается образованием квазищели в f -спектре, что может свидетельствовать о формировании сильно коррелированных зонных f -состояний.

1. Моттовская составляющая термоэдс RNi_5 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}$)

Результаты расчетов кривых зависимости плотности состояний от энергии $N(E)$ для RNi_5 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}$), полученные с применением различных зонных подходов, оказываются довольно близкими [7,15–18]. Общая плотность $N(E)$ формируется преимущественно из состояний s - и d -типа. Кривые $N(E)$ для этих соединений хорошо совпадают в широком интервале энергий состояний зоны проводимости, за исключением энергий в непосредственной близости от уровня E_F . В случае CeNi_5 возле E_F образуется узкий пик плотности d -состояний. Характерно, что появление такого пика связано не с дополнительной d – f -гибридизацией, а с выталкиванием f -состояний из зоны проводимости в область положительных энергий [18]. Особенности кривой $N(E)$ указывают на то, что зонная составляющая термоэдс связана в основном с рассеянием носителей заряда на переходах из s - в d -состояния и для ее оценки можно использовать модель Мотта [22]. В данной модели время релаксации $\tau(E)$ обратно пропорционально плотности d -состояний. Учитывая, что плотность s -состояний сравнительно мала, обычно принимают $\tau(E) \sim 1/N(E)$.

Несмотря на частное использование расчетной кривой $N(E)$ для оценок температурных зависимостей электронных свойств металла [23–27], до сих пор не сформулировано четких критериев применимости такого подхода для реалистичной оценки термоэдс. Из анализа результатов подобных оценок [25,26] можно заключить,

что при расчете кинетических коэффициентов необходимо учитывать размытие тонких деталей структуры $N(E)$, обусловленное конечным временем жизни электрона металла из-за их рассеяния. Часто для этой цели используется удельное электросопротивление ρ кристалла. Тогда полуширина лорентцевской уширяющей функции определяется из соотношения $\sigma = h/\tau$, где $\tau = m/ne^2\rho$ [25]. Однако такой способ оценки σ для переходных металлов и их сплавов может приводить к завышенному размытию структуры $N(E)$ [27]. По-видимому, использование транспортного времени релаксации для определения параметра σ не является вполне обоснованным, а задача расчета размытия кривой плотности состояний далеко не тривиальна.

В данной работе при вычислении составляющей термоэдс S_d параметр σ рассматривался как варьируемый. Это особенно удобно, если учитывать обычно высокую чувствительность абсолютных значений S_d к выбору σ . Для вычислений термоэдс с учетом размытия структуры использовались выполненные нами ранее расчеты энергетического спектра RNi_5 модифицированным методом ЛКАО [15,16]. Чтобы учесть влияние рассеяния электронов проводимости на общий вид $N(E)$, гистограмма плотности состояний строилась с учетом веса каждой расчетной точки k -пространства зоны Бриллюэна не с помощью δ -функции, как это было сделано в [15,16], а с использованием лорентцевской уширяющей функции полуширины σ .

На рис. 1,2 приведены результаты расчета кривой $N(E)$ для RNi_5 [15,16] в узком интервале энергий возле E_F с учетом различного уширения σ , а также аналогичные кривые плотности состояний без учета уширения, полученные в [18]. Здесь же представлены некоторые расчетные зависимости диффузной составляющей термоэдс $S_d(T)$, вычисленные по формуле [22]

$$S_d(T) = -\frac{1}{|e|T} \frac{I_1}{I_0}, \quad I_n = \int_{-\infty}^{\infty} E^n \frac{dF}{dE} N(E)^{-1} dE, \quad n = 0, 1,$$

где $F(E)$ — функция распределения Ферми–Дирака. При оценках $S_d(T)$ достаточно ограничиться интегрированием около уровня $E_F(0) = 0$ в пределах энергий ± 1 eV.

Для сравнения на рис. 1 приведены также экспериментальные зависимости $S(T)$ для LaNi_5 и твердого раствора LaNi_4Cu [10,12]. Отклонение от линейности $S \sim T$ и дополнительный положительный вклад в термоэдс LaNi_5 в области $T < 200$ К обусловлены преимущественно фононным увлечением [7]. В случае CeNi_5 этот положительный вклад значительно усиливается ($S_{\text{max}1} = 5\mu\text{V}/\text{K}$ при $T_{\text{Smax}1} = 100$ К) [7,10]. Характерно, что при замещениях Ni на ~ 2 – 5 at.% Cu или Ga, Al, Si, Ge независимо от типа R-элемента дополнительный положительный вклад в термоэдс уже не обнаруживается [7,10–12,19]. Это значит, что экспериментальную кривую $S(T)$ для $\text{La}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ можно принимать за составляющую $S_d(T)$. Несмотря на некоторую зависимость величины термоэдс от содержания замещающего элемента, характер зависимости $S_d(T)$ в широком

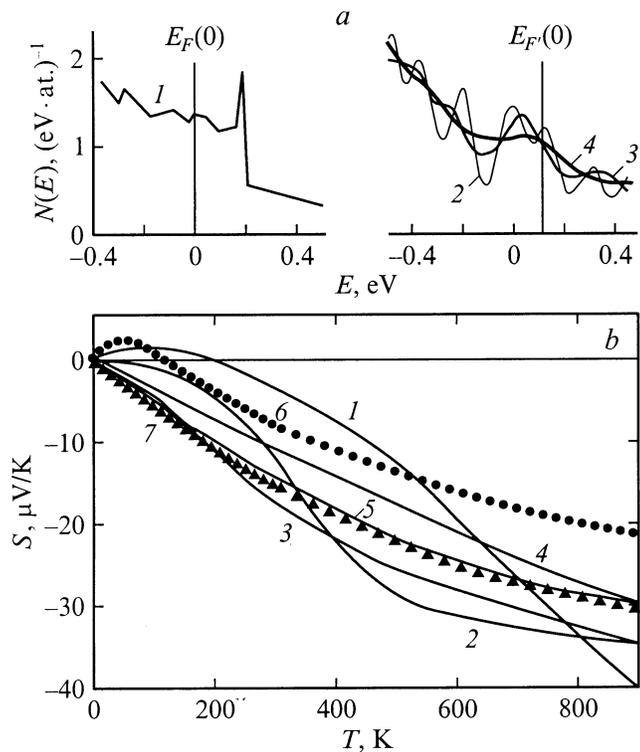


Рис. 1. Кривые плотности состояний LaNi_5 вблизи уровня Ферми (а) по данным [18] (1), [15] с учетом уширения $\sigma = 0.02$ (2), 0.05 (3), 0.1 eV (4) и соответствующие им расчетные температурные зависимости термоэдс (b), вычисленные при смещении исходного уровня Ферми 0 (1) и 0.1 eV (2–4). Кривая 5 соответствует случаю учета температурной зависимости уширения $\sigma = \sigma_0 + bT$ ($\sigma_0 = 0.05$ eV, $b = 1.5 \cdot 10^{-4}$ eV \cdot K $^{-1}$) и смещения $E_{F'}(0) = 0.1$ eV. Для сравнения приведены экспериментальные зависимости термоэдс LaNi_5 (6) и LaNi_4Cu (7).

интервале температур остается почти одинаковым [12], и она представляет собой кривую типа 7 (рис. 1, b). В связи с наличием дополнительной составляющей S_f , связанной с валентной неустойчивостью Се, аналогичную оценку термоэдс $S_d(T)$ для CeNi_5 можно получить только расчетным путем.

Учитывая неточность определения в зонных расчетах энергии Ферми при $T = 0$, вычисление $S_d(T)$ проводили для целого ряда значений $E_{F'}(0)$, смещенных от исходного уровня $E_F(0) = 0$ последовательно с шагом 0.02 eV в пределах ± 0.2 eV. В случае LaNi_5 обнаружено, что величина термоэдс и характер поведения расчетных кривых принципиально зависят от выбора σ и $E_{F'}(0)$. Наиболее полно расчет соответствует эксперименту только при смещении исходного уровня Ферми в область положительных энергий на 0.1 eV и уширении $\sigma = 0.1$ eV. Однако при таком уширении σ зависимость $S_d(T)$ становится почти линейной во всем температурном интервале (кривая 4 на рис. 1, b). Как видно, некоторую нелинейность зависимости $S_d(T)$ для LaNi_5 , подобную экспериментальной, можно получить,

используя расчет [18] без уширяющей функции и смещения уровня Ферми и расчет [15,16] с параметрами $\sigma = 0.02$ eV и $E_{F'}(0) = 0.1$ eV (соответственно кривые 1 и 2 на рис. 1, b). Однако при таких параметрах кривая $S_d(T)$ не согласуется с экспериментом в области высоких температур. Чтобы согласовать расчетную термоэдс с экспериментальной на всем температурном интервале, необходимо учесть зависимость σ от температуры. Предполагая линейный рост параметра уширения согласно уравнению $\sigma \approx \sigma_0 + bT$ ($\sigma_0 = 0.05$ eV, $b = 1.5 \cdot 10^{-4}$ eV \cdot K $^{-1}$), можно уже достаточно хорошо воспроизвести экспериментальную термоэдс для сплава LaNi_4Cu (кривая 5 на рис. 1, b).

Из приведенных оценок следует, что расчетная термоэдс S_d хорошо согласуется с экспериментом для $\text{La}(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_5$, если пренебречь вкладом составляющей S_{ph} в случае состава с $x = 0$. При этом необходима коррекция исходного положения уровня $E_F(0)$ в расчетной плотности состояний LaNi_5 , что часто встречается при такого типа оценках электронных характеристик металлов [24,27].

Вычисление составляющей S_d для CeNi_5 с использованием зонного расчета [18] дает температурную зависимость (кривая 3' на рис. 2, b), несколько отличную от полученной для LaNi_5 . Это обусловлено образованием в случае CeNi_5 четко выраженной тонкой структуры

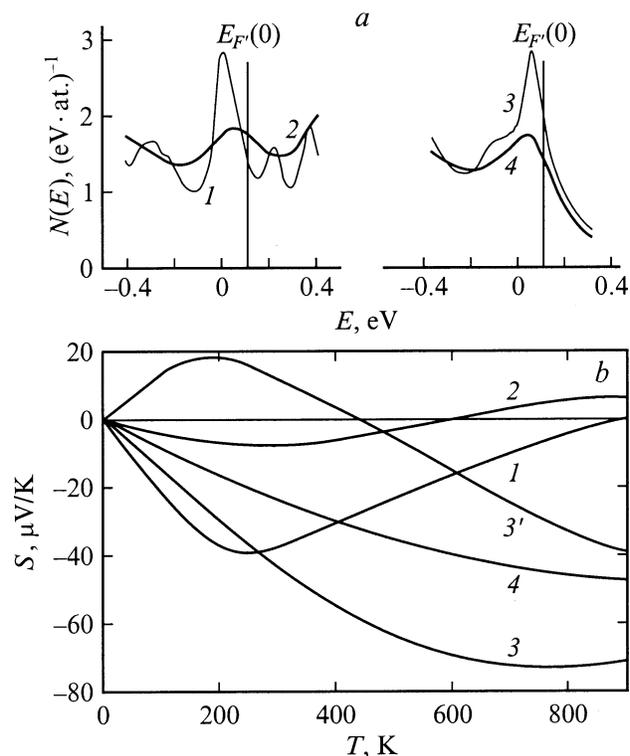


Рис. 2. Кривые плотности состояний CeNi_5 вблизи уровня Ферми (а) по данным [16] с учетом уширения $\sigma = 0.02$ (1), 0.1 eV (2), по данным [18] (3) и настоящей работы (4), а также соответствующие им расчетные температурные зависимости термоэдс (b), вычисленные при смещении исходного уровня Ферми 0 (3') и 0.1 eV (1–4).

плотности d -состояний на уровне E_F . Наличие такой особенности экспериментально подтверждается появлением в CeNi_5 спиновых флуктуаций [9]. Для более реалистичной оценки зависимости $S_d(T)$ целесообразно использовать условия согласования с экспериментом, найденные для LaNi_5 . Как и следовало ожидать, при учете смещения уровня Ферми $E_{F'}(0) = 0.1 \text{ eV}$ и уширения $\sigma = 0.1 \text{ eV}$ характер поведения расчетной составляющей термоэдс $S_d(T)$ для CeNi_5 (кривые 3, 4 на рис. 2, b) и LaNi_4Cu (кривые 3, 5 на рис. 1, b) приблизительно одинаков. Обращает на себя внимание принципиально различное поведение $S_d(T)$ в области высоких температур ($T > 300 \text{ K}$) при использовании зонных расчетов [16] и [18]. Это обусловлено различным поведением кривых $N(E)$ в области положительных энергий (рис. 2, a). В расчете [18] полоса зонных f -состояний находится несколько выше над уровнем E_F (на $\sim 0.5 \text{ eV}$) по сравнению с данными [16]. Вследствие этого гибридизация f - и sd -состояний в [18] несколько ослаблена, что приводит к более крутому спаду $N(E)$ на участке $E_F < E < 0.5 \text{ eV}$. Расхождение в расчетах связано с тем, что в [16] применена несколько упрощенная методика учета вклада f -орбиталей в зонные состояния CeNi_5 . В связи с этим высокотемпературная часть зависимости $S_d(T)$, представленная кривой 3 (рис. 2, b), является более предпочтительной. Учет уширения σ влияет главным образом на величину термоэдс и не сказывается на характере ее температурного поведения.

С целью учета уширения пика плотности d -состояний возле E_F и крутого спада $N(E)$ при $E > E_F$ была вычислена зависимость $S_d(T)$ с использованием модельной плотности состояний $N(E)$ (кривая 4 на рис. 2, a). В области энергий $E < E_{F'}(0)$ кривая 4 соответствует расчету [16] с уширением $\sigma = 0.1 \text{ eV}$ (кривая 2 на рис. 2, a), а в области положительных энергий $E > E_{F'}(0)$ — расчету [18] (кривая 3 на рис. 2, a). Можно предполагать, что такая модельная плотность состояний является наиболее подходящей для оценки составляющей $S_d(T)$ сплавов $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ с малыми x . Как видно, величина термоэдс и характер зависимости $S_d(T)$ (кривая 4 на рис. 2, b) достаточно хорошо соответствуют аналогичным оценкам для сплавов с La (кривые 3, 5 на рис. 1, b).

Таким образом, результаты вычислений показывают, что учет уширения тонкой структуры $N(E)$ и высокоэнергетического сдвига уровня $E_F(0)$ является вполне достаточным для реалистичных оценок составляющей термоэдс $S_d(T)$ сплавов типа $\text{R}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ с малыми x . В рамках одноэлектронного зонного подхода f -состояния не принимают непосредственного участия в формировании дополнительной структуры в общей плотности состояний в окрестности энергий E_F . Из этого следует, что характер зависимостей $S_d(T)$ для сплавов с Ce и La приблизительно одинаков и $\text{La}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ можно использовать в качестве аналога при определении вклада валентно-нестабильного Ce в общую термоэдс $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$.

2. Вклад f -состояний валентно-нестабильного Ce в общую термоэдс $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Cu}$)

Сведения о термоэдс S и электросопротивлении ρ сплавов $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ с $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ga}$ и соответствующих им аналогов с La в наиболее широком интервале температур (4–900 K) приведены в работах [7, 10–12, 19].

На рис. 3, 4 показаны температурные зависимости вклада f -состояний S_f валентно-нестабильного Ce в об-

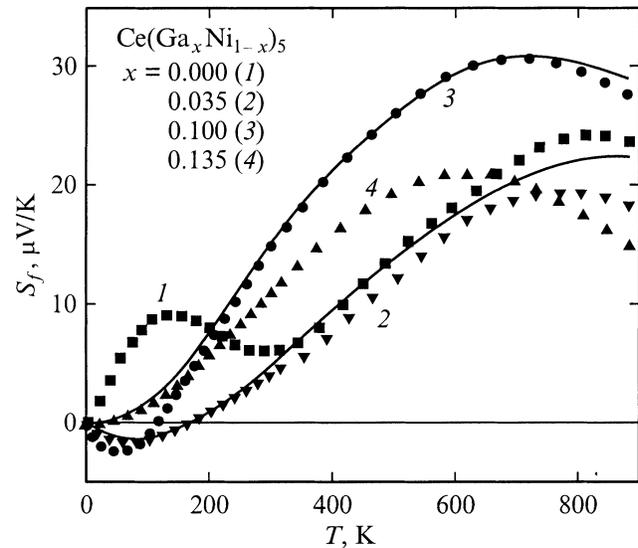


Рис. 3. Температурные зависимости вклада f -состояний Ce в общую термоэдс $\text{Ce}(\text{Ga}_x\text{Ni}_{1-x})_5$. Сплошными кривыми показаны расчетные зависимости термоэдс согласно уравнению (3).

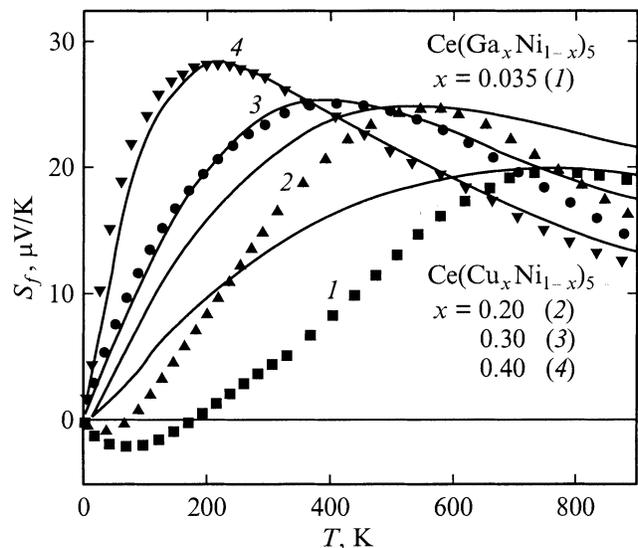


Рис. 4. Температурные зависимости вклада f -состояний Ce в общую термоэдс $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ с $\text{M} = \text{Ga}$ (1) и Cu (2–4). Сплошными кривыми показаны расчетные зависимости термоэдс согласно уравнению (2).

шую термоэдс для сплавов $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Cu}$), вычисленные при помощи соотношения Гортера–Нордгейма [22]

$$S_f = (\rho/(\text{Ce}))S(\text{Ce}) - \rho(\text{La})S(\text{La})/(\rho(\text{Ce}) - \rho(\text{La})),$$

где $\rho(\text{Ce})$, $\rho(\text{La})$ и $S(\text{Ce})$, $S(\text{La})$ обозначают общее электросопротивление и термоэдс сплавов одинаковых составов соответственно с Ce и La. Как видно, в случае сплава с $x = 0$ составляющая S_f содержит дополнительно вклад S_{mag} и S_{ph} . На зависимости $S_f(T)$ это отчетливо проявляется в виде положительного вклада с максимумом при $T \approx 120$ К (рис. 3). Дополнительный вклад очень чувствителен к составу и полностью исчезает уже при $x = 0.035$ для сплава с Ga (кривая 2 на рис. 3) или при $x > 0.02$ для сплава с Cu [7]. Из приведенных данных следует, что сплавы $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Cu}$) с небольшими атомными замещениями в подрешетке Ni ($x < 0.1$) можно рассматривать в качестве особенно удобных модельных объектов при изучении явления НВ Се.

Температурный ход $S_f(T)$ для сплавов $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ отличается от обычно наблюдаемого в системах с ПВ Се [1] формированием отрицательного вклада в области $T < T_{Sf \text{ max}}$ с минимумом при $T \sim 50\text{--}100$ К. По мере увеличения x область отрицательного вклада сужается, и это приводит к появлению линейного участка термоэдс в области низких температур ($S = aT$, $a > 0$), характерного для обычных систем с ПВ Се. Согласно данным спектроскопических измерений заселенности $\langle n_f \rangle$ [20,21], с возрастанием x стабилизируется состояние Ce^{3+} . Увеличение $\langle n_f \rangle$ составляет $\sim 10\%$ в $\text{Ce}(\text{Ga}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ ($0 \leq x \leq 0.135$) и $\sim 40\%$ в $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ ($0 \leq x \leq 0.4$). Температурное положение максимума $T_{Sf \text{ max}}$ для обоих сплавов качественно коррелирует с заселенностью f -состояний ($T_{Sf \text{ max}} \sim \langle n \rangle^{-1}$), что согласуется с общими представлениями о взаимосвязи термоэдс с состоянием ПВ Се [14].

Теоретически наиболее последовательно термоэдс систем с ПВ Се изучена с использованием модели Андерсона в приближении сильного орбитального вырождения f -состояний [28–30]. Однако до сих пор не удалось получить аналитических соотношений, позволяющих сопоставить теорию с экспериментом в широком интервале температур. Наиболее удобным для этой цели является феноменологический подход [12–14], предложенный нами для анализа явлений переноса в системах такого типа. В [12–14] предполагается, что в режиме ПВ Се основной вклад в термоэдс обусловлен рассеянием электронов на переходах из широкой sd -зоны проводимости в сильно коррелированную f -подобную зону с плотностью состояний $g_f(E)$ лорентцевской формы

$$g_f(E) = W_f((E - E_f)^2 + W_f^2),$$

где E_f и W_f означают положение f -зоны относительно уровня E_F и ее ширину соответственно. Тогда для

составляющей термоэдс $S_f(T)$ легко можно получить соотношение [12]

$$S_f = \frac{2}{3} \pi^2 \frac{k_B}{|e|} \frac{T \varepsilon}{(\pi^2/3)T^2 + \varepsilon_f^2 + \Gamma_f^2}, \quad (1)$$

где $\varepsilon_f = E_f/k_B$, $\Gamma_f = W_f/k_B$ (k_B — постоянная Больцмана). Зависимость $S_f(T)$ имеет экстремум

$$S_{f \text{ extr}} = \frac{\pi}{\sqrt{3}} \frac{k_B}{|e|} \frac{\varepsilon_f}{\sqrt{\varepsilon_f^2 + \Gamma_f^2}}, \quad T_{Sf \text{ extr}} = \frac{\sqrt{3}}{\pi} \sqrt{\varepsilon_f^2 + \Gamma_f^2}.$$

Соотношение (1) удовлетворительно описывает температурные зависимости термоэдс большинства систем с ПВ Се даже без учета возможной температурной зависимости параметров ε_f и Γ_f [14]. Для случая сильного орбитального вырождения f -состояний ($N_f \gg 1$), которое имеет место в системах с ПВ Се, целесообразно использовать известную связь между параметрами ε_f , Γ_f и T_K ($\varepsilon_f = T_K$, $\Gamma_f = \pi T_K/N_f$ [29]). Тогда вместо (1) получим более удобное уравнение

$$S_f = \frac{2}{3} \pi^2 \frac{k_B}{|e|} \frac{T T_K}{(\pi^2/3)T^2 + (1 + \pi^2/N_f^2)T_K^2} \quad (2)$$

с одним подгоночным параметром T_K .

В случае систем с НВ Се реализуется максимальное орбитальное вырождение $N_f = 2J + 1 = 6$ и расчетный максимум $S_{f \text{ max}}$ находится при $T \approx 0.62 T_K$. Это значит, что если экспериментальная термоэдс соответствует зависимости $S = aT/(T^2 + b)$, то с помощью (2) можно определить характеристическую температуру T_K .

На рис. 4 приведены расчетные кривые $S_f(T)$ (сплошная линия), вычисленные по формуле (2) в предположении температурно-независимого T_K и согласованные с экспериментальными по принципу совпадения максимумов. Для удобства сопоставления с экспериментом расчетная термоэдс нормировалась коэффициентом $p = S_{f \text{ max, exp}}/S_{f \text{ max, calc}}$, где $S_{f \text{ max, exp}}$ и $S_{f \text{ max, calc}}$ обозначают максимумы экспериментальной и расчетной термоэдс. Для сплавов $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ согласование достигается при $T_K = 880, 640$ и 368 К соответственно для составов с $x = 0.2, 0.3$ и 0.4 . Для сплава с Ga состава $x = 0.035$ расчетная кривая получена при $T_K = 1200$ К. Наилучшее согласие с экспериментом имеет место для сплава с Cu при $x = 0.4$, в котором состояние Се близко к трехвалентному [20]. Для сплавов с $x < 0.2$ обнаруживается существенное расхождение расчета с экспериментом в области низких температур ($T < T_{Sf \text{ max}}$) из-за появления дополнительной отрицательной составляющей. В этой области составов Се находится в состоянии НВ [20,21]. Как видно, отрицательный вклад в термоэдс при $T < T_{Sf \text{ max}}$ возрастает по мере формирования НВ Се. Что касается некоторого расхождения расчета с экспериментом в области высоких температур ($T > T_{Sf \text{ max}}$), то это можно связывать с возможной температурной зависимостью T_K .

Для сплавов $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ с $x \geq 0.2$ при возрастании температуры наблюдается заметная стабилизация состояний Ce^{3+} [20]. Следовательно, можно ожидать некоторого уменьшения T_K при высоких температурах и более крутого спада расчетной термоэдс при $T > T_{Sf \text{ max}}$.

Характер отклонения экспериментальной зависимости $S_f(T)$ от вычислений по формуле (2) свидетельствует о возможности появления при переходе Ce в состояние НВ дополнительного пика плотности состояний, расположенного ниже уровня E_F . В таком случае для качественного описания поведения $S_f(T)$ можно использовать соотношение

$$S_f = \frac{2}{3} \pi^2 \frac{k_B T}{|e|} \sum_i \frac{\varepsilon_{fi}}{(\pi^2/3)T^2 + \varepsilon_{fi}^2 + \Gamma_{fi}^2}, \quad (3)$$

где ε_{fi} , Γ_{fi} обозначают параметры пиков $g_{f1}(E)$ и $g_{f2}(E)$. На рис. 3 приведены нормированные зависимости $S_f(T)$ (сплошная кривая), вычисленные согласно уравнению (3). Для состава $x = 0.035$ расчетная кривая 2 хорошо согласуется с экспериментом. Это достигается при значениях $\varepsilon_{f1} = 316$ К, $\Gamma_{f1} = 1510$ К и $\varepsilon_{f2} = -52$ К, $\Gamma_{f2} = 542$ К. В случае составов с $x > 0.035$ не удается достичь согласования с экспериментом на всем температурном интервале при использовании в качестве вариационных параметров только ε_{fi} и Γ_{fi} . При согласовании кривых в высокотемпературной области ($T > 300$ К) не удается получить четкий минимум и согласованные значения $T_{Sf \text{ max}}$ в низкотемпературной части $S_f(T)$ (кривая 3, вычисленная при $\varepsilon_{f1} = 316$ К, $\Gamma_{f1} = 1232$ К и $\varepsilon_{f2} = -39$ К, $\Gamma_{f2} = 453$ К). Из этого следует, что пики $g_{f1}(E)$ и $g_{f2}(E)$ могут приблизительно соответствовать лорентцевской форме только в случае сплава с $x = 0.035$ и обладают более резкой зависимостью плотности состояний от энергии возле E_F для сплавов с $x > 0.035$. Такая ситуация качественно соответствует образованию квазищели $\Delta \approx |\varepsilon_{f1}| + |\varepsilon_{f2}| \approx 400$ К в энергетическом спектре CeNi_5 в области E_F . Полное размытие квазищели и формирование только одного пика $g_f(E)$ в твердых растворах $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ наблюдается при переходе от режима НВ Ce к обычной ПВ.

3. Обсуждение результатов

Судя по значениям параметров тонкой структуры $g_f(E)$ и их чувствительности к валентному состоянию Ce, механизм ее формирования является преимущественно кондовским. Это подтверждается оценками T_K с помощью соотношений, полученных в рамках примесной модели Андерсона с учетом сильного орбитального вырождения [29]. При этом удобно использовать соотношение, связывающее T_K с зонными характеристиками энергетического спектра

$$T_K = D(\Gamma/\pi|E_f|)^{1/N_f} \exp(\pi E_f/N\Gamma), \quad (4)$$

где D — полуширина зоны проводимости, E_f — энергия связи f -состояний с зонными, Γ — гибридизационное

уширение f -уровня в одночастичном приближении. Согласно данным зонных расчетов [16,18] и спектроскопических измерений [31], можно принять следующие значения параметров: $D = 2.5$ eV, $\Gamma = 0.3$ eV и $E_f = -1.5$ eV. Тогда из уравнения (4) получим значение $T_K = 1330$ К, достаточно близкое к найденному из зависимости $S_f(T)$ ($T_K = 1200$ К). Полезно использовать также соотношения, связывающие T_K с параметрами, определяемыми экспериментально [29]

$$T_K = C\langle n_f \rangle / \chi_f(0) \quad (5)$$

или в рамках парамагнетной модели систем с ПВ Ce [32]

$$T_{Sf} = C/2\chi_f(0), \quad (6)$$

где C — постоянная Кюри для основной конфигурации Ce^{3+} ($4f^1$, $J = 5/2$), равная 0.807 emu·K/mol Ce, $\chi_f(0)$ — низкотемпературная часть парамагнетной восприимчивости, связанная с f -состояниями. Значение заселенности f -состояний в CeNi_5 известно из спектроскопических измерений ($\langle n \rangle = 0.6$ [20]). Для оценки $\chi_f(0)$ можно использовать данные о магнитной восприимчивости CeNi_5 и LaNi_5 при $T = 300$ К, чтобы исключить влияния примесей и дополнительной парамагнетной составляющей восприимчивости, связанной со спиновыми флуктуациями в d -зоне CeNi_5 . На основании данных [12,21]

$$\chi_f(0) = \chi(\text{CeNi}_5) - \chi(\text{LaNi}_5) = 0.33 \cdot 10^{-3} \text{ emu/mol Ce}.$$

Далее с помощью формул (5) и (6) получим $T_K = 1470$ К и $T_{Sf} = 1220$ К. Как видно, результаты оценок характеристической температуры $T_K(T_{Sf})$ с использованием различных модельных подходов [29,32] сравнительно хорошо согласуются со значением T_K , определенным с помощью термоэдс.

Анализ существующих модельных представлений [2,33,34] позволяет предположить, что образование двугорбой структуры $g_{fi}(E)$ в окрестности E_F когда Ce находится в состоянии НВ, имеет когерентную природу.

В принципе двугорбую структуру $g_{fi}(E)$ корреляционной природы можно получить и в модели Андерсона для примесного f -центра [29,30]. При больших энергиях гибридизации f -состояний с зонными, когда T_K становится одного порядка величины с энергией спин-орбитального расщепления f -состояний ($\Delta_{SO}/k_B = 3000$ К), возможна термическая заселенность состояния f' с $J = 7/2$. Это приводит к образованию резонансного пика плотности $g_{f2}(E)$, расположенного ниже E_F . Однако, согласно теоретическим оценкам [29] и данным неупругого рассеяния нейтронов [35], расстояние между такими пиками $\sim \Delta_{SO}$, что не согласуется с найденным $\Delta \sim 400$ К.

Хорошо известно, что когерентные эффекты в системах с ПВ Ce часто приводят к формированию двугорбой тонкой структуры в области E_F с образованием квазищели Δ [1,2]. В моделях решеток Кондо и Андерсона такая квазищель может иметь спиновую, зарядовую или

квазичастичную природу и принимать значения Δ , сравнимые с T_K [33,34]. К сожалению, результаты теоретических исследований термоэдс в рамках данных моделей пока весьма противоречивы [28–30] и не позволяют произвести количественные сопоставления. Расчетные зависимости $S_f(T)$, наиболее близкие к наблюдаемым в сплавах $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$, получены в [36]. Используемый в расчете подбор параметров модели приближенно соответствует случаю сильной гибридизации f -состояний Ce с зонными (больше T_K) в металлических системах. Однако формирование отрицательного низкотемпературного минимума термоэдс наступает только при малом числе электронов, приходящихся на f -центр, что не вполне соответствует условиям в CeNi_5 .

В заключение хотелось бы отметить, что, хотя механизм образования квазищели Δ в CeNi_5 требует проведения дополнительных исследований, ее появление связано, по-видимому, с образованием состояний НВ Ce.

Список литературы

- [1] N.B. Brandt, V.V. Moshchalkov. *Adv. Phys.* **33**, 5, 373 (1984).
- [2] J.W. Allen, R.M. Martin. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 15, 1106 (1982).
- [3] L. Severin, B. Johansson. *Phys. Rev.* **50**, 24, 17 886 (1994).
- [4] S.-H. Yang, H. Kumigashira, T. Yokoya, A. Chainani, T. Takahashi, H. Takeya, K. Kadowaki. *Phys. Rev.* **B53**, 18, R11 946 (1996).
- [5] A.B. Andrews, J.J. Joyce, A.J. Arko, Z. Fisk, P.S. Riseborough. *Phys. Rev.* **B53**, 6, 3317 (1996).
- [6] P.A. Alekseev, V.N. Lasukov, I.P. Sadikov. *J. Magn. Magn. Mater.* **76&77**, 423 (1988).
- [7] S. Cabus, K. Gloos, U. Gottwick, S. Horn, M. Klemm, J. Kubler, F. Steglich. *Solid State Commun.* **51**, 11, 909 (1984).
- [8] М.Д. Котерлин, Б.С. Мороховский, Р.Р. Кутянский, И.Д. Щерба, Я.М. Калычак. *ФТТ* **40**, 1, 7 (1998).
- [9] Y. Naidyuk, M. Reiffers, A.G.M. Jansen, I.K. Yanson, P. Wyder, D. Gignoux, D. Schmitt. In: *Physics of transition metals* / Ed. P.M. Oppeneer and J. Kubler. World Scientific (1992). P. 222.
- [10] Р.В. Луцив, М.Д. Котерлин, О.И. Бабич, О.И. Бодак. *ФТТ* **26**, 4, 1182 (1984).
- [11] М.Д. Котерлин, О.И. Бабич, Б.С. Мороховский, М.Б. Кобыч, Р.В. Луцив. *ФТТ* **30**, 5, 1512 (1988).
- [12] М.Д. Котерлин, О.И. Бабич, Р.В. Луцив, В.В. Немошкленко, Л.И. Николаев, А.В. Ющенко. Препринт ИМФ № 11. Киев (1986). 24 с.
- [13] Р.В. Луцив, М.Д. Котерлин. *ФТТ* **25**, 8, 2484 (1983).
- [14] М.Д. Котерлин, Р.В. Луцив. В кн.: *Физика и химия редкоземельных полупроводников*. Наука, Новосибирск (1990). С. 18.
- [15] М.Д. Котерлин, О.И. Бабич, Р.Р. Кутянский. *ФТТ* **36**, 6, 1610 (1994).
- [16] М.Д. Котерлин, О.И. Бабич, Р.Р. Кутянский. *Доп. НАНУ* **3**, 46 (1995).
- [17] S.K. Malik, F.J. Arlinghaus, W.E. Wallace. *Phys. Rev.* **B25**, 10, 6488 (1982).
- [18] L. Nordstrom, M.S.S. Brooks, B. Johansson. *Phys. Rev.* **B46**, 6, 3458 (1992).
- [19] М.Д. Котерлин, О.И. Бабич, Б.С. Мороховский, Г.Я. Лень, Р.В. Луцив, Ю.Н. Гринь. *ФТТ* **29**, 3, 943 (1987).
- [20] В.А. Шабуров, А.Е. Совестнов, И.А. Маркова, Е.М. Савицкий, О.Д. Чистяков, Т.М. Шкатова. *ФТТ* **23**, 8, 2455 (1981).
- [21] H. Flandorfer, P. Rogl, K. Hiebl, E. Bauer, A. Lindbaum, E. Gratz, C. Godart, D. Gignoux, D. Schmitt. *Phys. Rev.* **B50**, 21, 15 527 (1994).
- [22] Ф.Дж. Блатт, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз, Г.Д. Грей. *Термоэлектродвижущая сила металлов* / Под ред. Д.К. Белашенко. Металлургия, М. (1980). 248 с.
- [23] В.Е. Зиновьев. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах*. Справ. изд. Металлургия, М. (1989). 384 с.
- [24] A.T. Burkov, E. Bauer, E. Gratz, R. Resel. In: *Physics of transition metals* / Ed. P.M. Oppeneer and J. Kubler. World Scientific. (1992). P. 387.
- [25] D. Greig, G.J. Morgan. *Phil. Mag.* **27**, 4 919 (1973).
- [26] W.E. Pickett. *Phys. Rev.* **B26**, 3, 1186 (1982).
- [27] Л.М. Носкова, Е.В. Розенфельд, Ю.П. Ирхин. *ФТТ* **26**, 9, 2785 (1984).
- [28] K.H. Fischer. *Z. Phys. B: Cond. Matter.* **76**, 3, 315 (1989).
- [29] N.E. Bickers, D.L. Cox, J.W. Wilkins. *Phys. Rev.* **B36**, 4, 2036 (1987).
- [30] D.L. Cox, N. Grewe. *Z. Phys. B: Cond. Matter.* **71**, 3, 321 (1988).
- [31] J.W. Allen, S.J. Oh, O. Gunnarsson, K. Schonhammer, M.B. Maple, M.S. Torikachvili, I. Lindau. *Adv. Phys.* **35**, 3, 275 (1986).
- [32] M.T. Beal-Monod, J.M. Lawrence. *Phys. Rev.* **B21**, 10, 5400 (1980).
- [33] H. Tsunetsugu, M. Sigrist, K. Ueda. *Rev. Mod. Phys.* **69**, 3, 809 (1997).
- [34] K. Ueda. *Physica* **B230-232**, 22 (1997).
- [35] A.P. Murani, R. Rappell, Z.A. Bowden, R.S. Eccleston. *Phys. Rev.* **B53**, 13, 8188 (1996).
- [36] H. Schweitzer, G. Czycholl. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3724 (1991).