

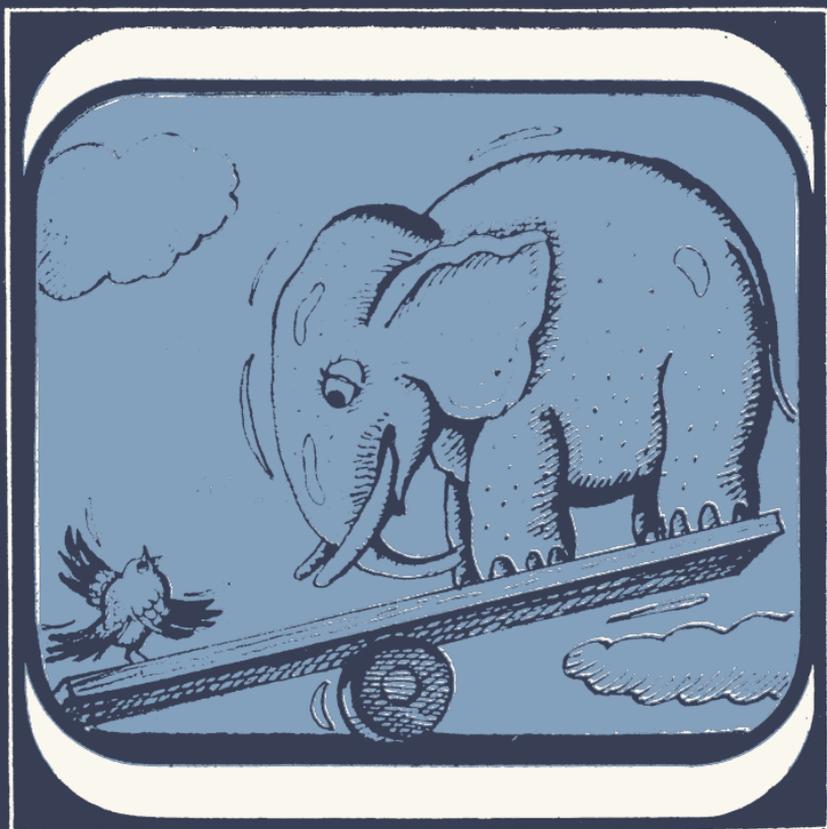
ФИЗИКА

ПОДПИСНАЯ НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ



1987/4

Д.И. Хомский
НЕОБЫЧНЫЕ
ЭЛЕКТРОНЫ
В КРИСТАЛЛАХ



ЗНАНИЕ

НОВОЕ В ЖИЗНИ, НАУКЕ, ТЕХНИКЕ

НОВОЕ В ЖИЗНИ, НАУКЕ, ТЕХНИКЕ

ПОДПИСНАЯ НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

ФИЗИКА

4/1987

Издается ежемесячно с 1964 г.

Д. И. Хомский

НЕОБЫЧНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ В КРИСТАЛЛАХ

(ПРОМЕЖУТОЧНАЯ ВАЛЕНТНОСТЬ
И ТЯЖЕЛЫЕ ФЕРМИОНЫ)



Издательство «Знание» Москва 1987

ББК 22.37
X 76

Автор **ХОМСКИЙ Даниил Ильич** — доктор физико-математических наук. Область научных интересов — квантовая теория твердого тела.

Рецензент: **Кикоин К. А.** — доктор физико-математических наук.

Хомский Д. И.

X 76 Необычные электроны в кристаллах (Промежуточная валентность и тяжелые фермионы). — М.: Знание, 1987. — 64 с. — (Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Физика»; № 4).

11 к.

В последнее время обнаружен и активно исследуется специфический класс твердых тел, в которых электроны имеют чрезвычайно большую эффективную массу — в 100—1000 раз больше массы обычного электрона. Эти кристаллы обладают во многом уникальными свойствами. В брошюре изложены основные представления о природе этого своеобразного состояния кристаллов.

1704070000

ББК 22.37

1. ВВЕДЕНИЕ

Современная физика твердого тела производит впечатление достаточно устоявшейся науки. Основные принципы ее заложены квантовой механикой, как их применять — вроде, ясно, и не случайно уже многие свойства твердых тел поддаются расчету на ЭВМ. Тем не менее и в этом, казалось бы, уже ставшем классическим разделе физики все время появляются яркие открытия, зарождаются фактически новые области исследования. Однако даже на этом, достаточно интенсивном фоне открытие и исследование в последние годы явлений, которые стали известны под общим названием «промежуточная валентность» или более новым — «тяжелые фермионы», производит большое впечатление.

По существу, обнаружен новый большой и своеобразный класс твердых тел — аномальные соединения редкоземельных металлов и актинидов. Электронные свойства их весьма удивительны, их трудно объяснить в рамках существовавших до сих пор представлений. Эти вещества занимают во многих отношениях промежуточное положение между магнитными и немагнитными материалами, между металлами и диэлектриками, а сами электроны в них — между локализованными и свободными. Поэтому есть основания полагать, что исследование этих соединений, чрезвычайно интересных самих по себе, поможет лучше разобраться в таких общих вопросах, как природа магнетизма, условия появления и «устройство» металлического и диэлектрического состояний, возможные типы электронных состояний в кристаллах.

Начиная изложение, следует, по-видимому, прежде всего пояснить смысл терминов, вынесенных в заглавие. В нашем случае в нем фигурируют два специальных термина: «валентность» и «фермионы». Более «ученый» термин «фермионы», на первый взгляд более сложный,

расшифровать на начальном уровне проще: фермионами в физике называют частицы с полуцелым собственным угловым моментом, спином, и в данном случае это просто электроны в твердом теле. Почему они «тяжелые» — это особая история, об этом — ниже.

Понятие валентности более знакомо. Сразу, однако, возникает вопрос: почему этот термин появился и даже вынесен в заглавие книги по физике? Понятие валентности обычно ассоциируется скорее с химией, оно возникло в ней в прошлом веке и является в современной химии ключевым.

В нашем же случае термин «валентность», точнее, промежуточная, или нестабильная валентность, используется в чисто физических явлениях и имеет несколько косвенное отношение к обычному в химии применению этого понятия. Здесь имеется в виду следующее. Все электроны атомов, образующих твердое тело, можно обычно разделить на две группы: электроны, остающиеся сильно связанными со своими атомами, т. е. с ионным остовом, и электроны, ушедшие с атома: либо перешедшие на другой атом (например, от атома Na к Cl при образовании кристалла поваренной соли NaCl), либо пошедшие на образование ковалентных связей (скажем, в молекуле H₂), либо коллективизированные по всему кристаллу, как, например, электроны проводимости металла. В результате не только в двух первых случаях, но и в последнем можно говорить о валентности данного атома, имея в виду число электронов, оторвавшихся и ушедших от него при образовании из атомов твердого тела. С этой точки зрения валентность Na равна +1 как в ионном кристалле NaCl, так и в металлическом натрии.

В последнее время выяснилось, однако, что есть много веществ, в которых некоторые электроны имеют двойную, амбивалентную природу: сохраняя в значительной мере локализованный, атомный характер, они в то же время частично коллективизируются, т. е. начинают принимать некоторое участие в химической связи. В этом случае и говорят о валентной неустойчивости и о промежуточной валентности. При этом имеются в виду совершенно конкретные системы — в основном это соединения редкоземельных металлов и актинидов, т. е. элементов, имеющих недостроенные 4f- или 5f-оболочки. Оказывается, что существует широкий класс подобных

веществ, обладающих уникальными физическими свойствами. Именно в этом классе соединений появляются и аномальные характеристики, которые приписывают образованию в них тяжелых фермионов — элементарных возбуждений типа электронов, но с эффективной массой, в 10^2 — 10^3 раз большей, чем масса свободного электрона. Описанию основных экспериментальных явлений, наблюдаемых в этих системах, и существующих в настоящее время представлений об их природе и посвящена настоящая брошюра.

История возникновения и развития обсуждаемой нами области восходит к 1912 г., когда был обнаружен своеобразный фазовый переход в металлическом церии — так называемый γ - α -переход. Фазовые переходы в твердых телах, происходящие при изменении температуры или давления, вообще говоря, не редкость и обычно особого удивления не вызывают. Чаще всего они сопровождаются изменением симметрии кристалла, т. е. упаковки атомов, либо связаны, например, с магнитным упорядочением. Однако γ - α -переход в Ce был исключением: при нем не происходило никакого упорядочения, симметрия решетки не менялась, однако этот переход сопровождался большим скачком объема, достигающим до 15%. Долго оставалось непонятно, с чем связан этот переход, что же все-таки при нем происходит.

Первое объяснение этому явлению дали в 1949 г. В. Захариасен и Л. Полинг. Они предположили, что основное, что меняется при γ - α -переходе, — это электронная структура ионного остова, конкретно — внутренней, обычно стабильной 4f-оболочки. Эта концепция с рядом дополнений и изменений сохранилась и до настоящего времени и применяется ко многим другим системам, хотя, возможно, как раз в церии детальная картина происходящих явлений существенно сложнее, чем представлялось ее авторам в 1949 г.

В течение долгого времени явление это не привлекало особого внимания. Ситуация изменилась, когда выяснилось, что это не какой-то изолированный случай, а что имеется широкий класс соединений, в которых мы сталкиваемся с валентной неустойчивостью, и было установлено, что она сопровождается очень яркими аномалиями практически во всех свойствах этих веществ.

Активное исследование соединений с промежуточной валентностью и с тяжелыми фермионами началось при-

мерно с середины 70-х годов и шло все возрастающими темпами. Но последние годы стали свидетелями буквально взрыва интереса к ним. Связано это не в последнюю очередь с тем, что среди этих систем, по всем особенностям весьма близких к магнитным, были обнаружены вещества, переходящие в сверхпроводящее состояние. Уже само по себе это было неожиданным: антагонизм между магнетизмом и сверхпроводимостью хорошо известен. Но самое главное, что не только нормальные, но и сверхпроводящие свойства этих веществ оказались довольно необычными, что привело к предположениям, что в их лице мы впервые столкнулись с примером сверхпроводников нового типа, отличного от всех известных до сих пор сверхпроводящих материалов. Это, конечно, сильно подогрело интерес к ним со стороны широкого круга исследователей; однако надо подчеркнуть, что и свойства несверхпроводящих соединений этого класса не менее интересны.

2. НЕКОТОРЫЕ ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ФАКТЫ

Чтобы сразу представить себе, о каких особых явлениях, приписываемых тяжелым фермионам, идет речь, мы приведем здесь некоторые примеры свойств «обычных» металлов и аномальных соединений редких земель и актинидов, которым посвящена эта брошюра. В некоторых случаях они отличаются качественно, в других отличие в основном количественное и на первый взгляд может показаться не столь существенным, но если это отличие не в два, не в три, а в тысячу раз — это уже принципиально и кардинально меняет ситуацию.

Итак, вот некоторые наши основные «герои», в которых все эти аномалии проявляются особенно отчетливо,

UBe₁₃. Несмотря на сложную и странно выглядящую химическую формулу, этот кристалл устроен довольно просто. Атомы урана образуют кубическую решетку, а «кластеры» Be₁₃, расположенные между ними, — почти правильные многогранники — икосаэдры Be₁₂ с еще одним «лишним» атомом Be в центре. Соединения с такой же формулой и структурой образуют многие металлы, например Zr, но по свойствам UBe₁₃ резко выделен.

CeAl₃. Это соединение имеет более сложную, гексагональную решетку; опять же, имеется много соединений

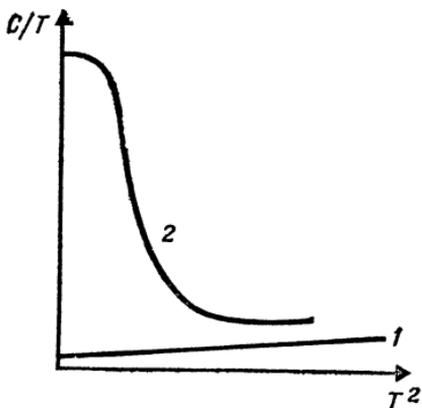


Рис. 1. Схематическое поведение теплоемкости в обычных металлах 1 и в системах с тяжелыми фермионами 2

такого типа (LaAl_3 , GdAl_3), но свойства CeAl_3 от них кардинально отличаются,

CeCu_6 . Это соединение с орторомбической структурой начали изучать сравнительно недавно, с 1984 г., но оно уже завоевало репутацию одного из наиболее типичных представителей систем с тяжелыми фермионами.

CeCu_2Si_2 . Это вещество имеет тетрагональную решетку. Оно является наиболее интересным из большого класса подобных тройных соединений, среди которых есть и магнитные, и сверхпроводящие. В частности, именно в нем впервые была обнаружена сверхпроводимость систем с тяжелыми фермионами.

UCd_{11} ; U_2Zn_{17} . Эти два соединения, исследованные практически одновременно, оказались примерами систем, в которых тяжелые фермионы сосуществуют с магнитным упорядочением.

Приведенные примеры не исчерпывают всего класса соединений с тяжелыми фермионами. Они просто являются наиболее изученными и в то же время рекордными по «тяжести». Кроме того, имеется весьма много, уже сотни систем с менее тяжелыми электронами, тесно прилегающих к упомянутым выше, — это соединения с промежуточной валентностью.

Приведем теперь примеры некоторых свойств «нормальных» систем и систем с тяжелыми фермионами.

Теплоемкость. При низких температурах теплоемкость определяется электронами и линейно зависит от температуры, $C = \gamma T$. Коэффициент γ при этом пропорционален массе электронов и является наиболее прямым индикатором их «тяжести». Чтобы почувствовать поря-

док встречающихся здесь величин, приведем для сравнения значения коэффициента γ в нормальных и тяжелофермионных системах (рис. 1). В обычных металлах γ составляет ~ 1 , а в переходных ~ 10 мДж/моль \cdot К²; в наших же объектах γ на 2—3 порядка больше.

	Cu	Li	CePd ₃	CeAl ₃	CeCu ₆	CeCu ₂ Si ₂	UBe ₁₃
$\frac{\gamma(0),}{\text{мДж}} \cdot \frac{\text{моль} \cdot \text{К}^2}{\text{моль} \cdot \text{К}^2}$	0,695	1,63	35	1620	1500	1000	1100

В этой таблице CePd₃ представляет собой соединение с промежуточной валентностью, а CeAl₃, CeCu₆, CeCu₂Si₂ и UBe₁₃ — системы с тяжелыми фермионами. Мы видим, что здесь действительно разница количественная, но огромная. Если описывать соответствующую теплоемкость так же, как мы описываем обычно теплоемкость в нормальных металлах, то наблюдаемые значения γ соответствовали бы электронам с массой в 10²—10³ раз большей массы свободного электрона. Обратим также внимание на необычную температурную зависимость коэффициента γ . Причина такого хода будет разъяснена ниже.

Магнитная восприимчивость. Для твердых тел наиболее характерны два типа зависимости магнитной восприимчивости от температуры. В системах, в которых есть локализованные электроны с нескомпенсированным магнитным моментом, восприимчивость растет с понижением температуры, $\chi \sim 1/T$ (рис. 2, кривая 2) — так называемый закон Кюри. Чаще всего в таких веществах при низких температурах наступает магнитное упорядочение того или иного типа (ферромагнитное, антиферромагнитное и т. д.).

Другой класс веществ представлен обычными металлами, в которых электроны коллективизируются. В них магнитная восприимчивость практически не зависит от температуры, $\chi \simeq \text{const}$ (рис. 2, кривая 1), и, как коэффициент γ в теплоемкости, пропорциональна эффективной массе электрона.

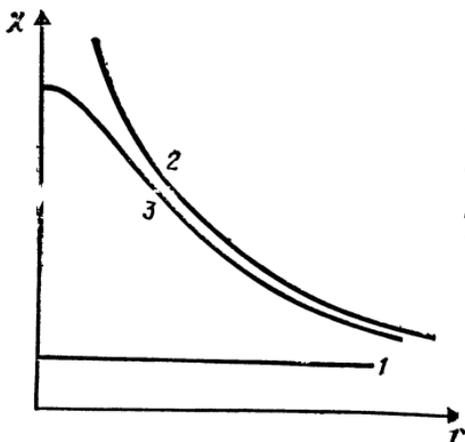


Рис. 2. Схематическое поведение магнитной восприимчивости в немагнитных металлах 1, в системах с локализованными магнитными моментами 2 и в соединениях с тяжелыми фермионами 3

На рис. 2, кривая 3 схематически приведен типичный ход восприимчивости в системе с тяжелыми фермионами. Видно, что при высоких температурах вещество ведет себя как система с локализованными магнитными моментами и восприимчивость подчиняется закону Кюри. Однако при низких температурах ее рост прекращается, но никакого магнитного упорядочения не возникает (кроме отдельно оговоренных случаев типа U_2Zn_{17}), и восприимчивость выходит на режим, характерный для металлов, $\chi = \text{const}$, но само значение этой константы аномально велико. Соответствующие данные приведены в таблице.

	Cu	Li	CePd ₃	CeAl ₃	CeCu ₆	CeCu ₂ Si ₂	UBe ₁₃
$\chi(0),$ 10^{-3} ед. СГСМ/моль	0,008	0,03	1,5	36	27	8	15

Видно, что вновь значения $\chi(0)$ в системах с тяжелыми фермионами отличаются от соответствующих значений в обычных металлах часто более чем в 1000 раз. Большие значения восприимчивости наблюдаются только в ферромагнетиках типа железа вблизи точки магнитного упорядочения. Рекордное значение среди «немагнитных» веществ имеет металл Pd, где $\chi(0) = 0,7 \cdot 10^{-3}$

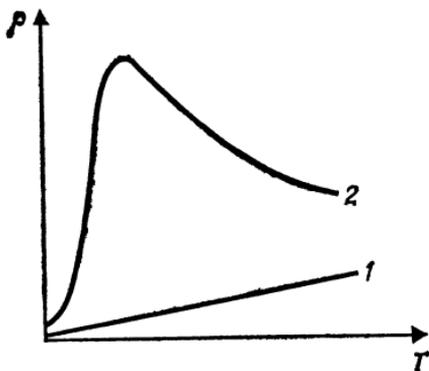


Рис. 3. Схематическое поведение сопротивления в обычных металлах 1 и в системах с тяжелыми фермионами 2

ед. СГСМ/моль. Но Pd — уже почти ферромагнитный металл: добавление всего нескольких процентов железа делает его истинным ферромагнетиком. Здесь же, например в CeAl_3 , восприимчивость в 50 раз больше, чем в Pd, однако никакого ферромагнетизма нет.

Более того, некоторые из этих систем, вместо того чтобы стать магнитоупорядоченными, как должны были бы «приличные» вещества с такой же χ , становятся сверхпроводящими.

Электропроводность. Наконец остановимся на поведении сопротивления систем с тяжелыми фермионами. Как известно, в обычных металлах сопротивление растет с ростом температуры, при высоких температурах примерно линейно. В веществах же полупроводникового или диэлектрического типа, наоборот, сопротивление растет при понижении температуры и при $T \rightarrow 0$ становится бесконечным (сопротивление чистых металлов в идеале при $T \rightarrow 0$ стремится к нулю, а при наличии примесей имеет при $T=0$ малое «остаточное» значение).

Большинство веществ с тяжелыми фермионами является металлами. Тем не менее ход сопротивления в них совершенно нетипичен для обычных металлов (рис. 3). Видно, что при понижении температуры сопротивление в них сначала не падает, а растет, как в полупроводниках; однако при самых низких температурах оно все же начинает падать, как и положено для металлов. Итак, по поведению сопротивления системы с тяжелыми фермионами отличаются от обычных веществ качественно.

Приведенных примеров уже достаточно, чтобы понять, что системы с тяжелыми фермионами принципи-

ально отличаются от большинства известных до сих пор твердых тел, Сходные отличия, либо качественные, либо если количественные, то гигантские, на порядки величины, наблюдаются и во многих других свойствах этих объектов. Примерно так же, хотя и с несколько более слабыми аномалиями, ведут себя и соединения с промежуточной валентностью. Все это делает эти системы, по выражению одного из ученых, «раем для экспериментаторов»: действительно, почти все известные экспериментальные методы пригодны для их изучения и дают весьма сильные эффекты. В то же время необычное сочетание свойств приводит к тому, что они являются «кошмаром для теоретиков»: полное их теоретическое описание — очень сложная и пока еще не решенная до конца задача.

Тем не менее какие-то основные концепции уже выработаны, и ниже мы постараемся их осветить. Итак, имея перед глазами некоторую общую картину аномального поведения систем с тяжелыми фермионами, попробуем более последовательно разобраться в их «внутреннем устройстве».

3. ЭЛЕКТРОНЫ В КРИСТАЛЛАХ

Для рассказа о наших основных героях — тяжелых электронах — необходимо вначале кратко напомнить основные сведения о поведении электронов в кристаллах. При объединении атомов в кристалл у атомных электронов есть две возможные судьбы. Внешние, валентные электроны обычно коллективизируются и относительно свободно движутся по кристаллу. Почему «относительно»? Дело в том, что они движутся не в пустом пространстве, а в поле регулярно расположенных ионов. Действие периодического потенциала ионных остовов приводит к тому, что разрешенными оказываются не все значения энергии электрона, а только определенные, образующие так называемые энергетические зоны. Значения же энергии, лежащие вне этих зон, образуют энергетически щели между разрешенными зонами. Электроны занимают разрешенные уровни энергии в соответствии с принципом Паули: на каждом энергетическом уровне могут находиться только два электрона с противоположными спинами.

Все свойства твердого тела в этой картине зависят

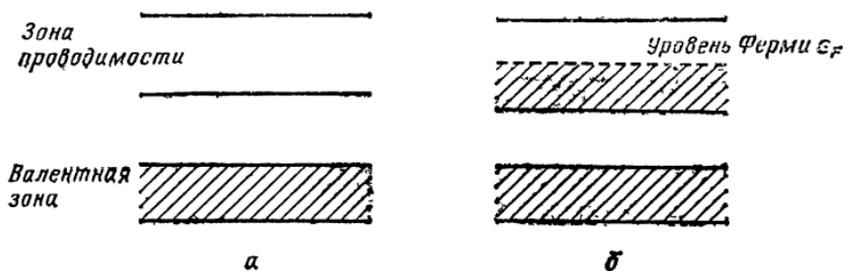


Рис. 4. Зонная структура диэлектрика *а* и металла *б* в обычном подходе. Заштрихованы занятые состояния

от соотношения между числом электронов и числом свободных состояний в зонах. Если электронов ровно столько, чтобы полностью заполнить какие-то зоны, а следующие, с большей энергией, остаются пустыми, мы имеем дело с диэлектриком или полупроводником (рис. 4а): несмотря на то что формально электронные состояния делокализованы, под действием слабого электрического поля ток в таком кристалле течь не может. Чтобы ток потек, электрон должен ускориться и увеличить свою энергию, т. е. перейти на более высокий энергетический уровень. Однако в случае, показанном на рис. 4а, свободных мест в зоне нет, все они заполнены в соответствии с принципом Паули.

Другой возможный тип поведения реализуется в случае, когда после заполнения имеющимися электронами низших энергетических уровней какая-либо из энергетических зон окажется заполненной лишь **частично** (рис. 4б). В этом случае уже сколь угодно слабое электрическое поле может ускорить электрон, и вещество оказывается металлом. Наивысший энергетический уровень, занятый в металле при нулевой температуре, называется уровнем Ферми.

Так, как рассказано выше, описываются обычно электронные состояния валентных электронов в большинстве твердых тел — металлах типа Na, Al, Pb, полупроводниках — Ge и Si и даже в таких типичных диэлектриках, как NaCl. Однако есть и другое возможное состояние электронов в кристалле — когда они остаются сильно связанными со своими атомами и все время вращаются вокруг них, не переходя на соседние атомы.

Два таких различных типа поведения можно несколько условно проиллюстрировать рис. 5а, где показана

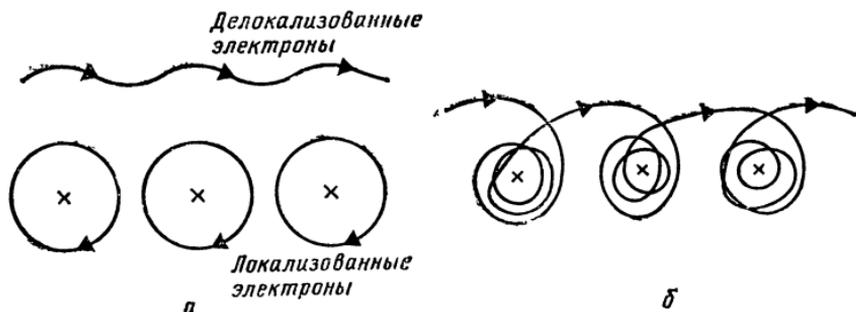


Рис. 5. Схематическое изображение движения электрона по локализованным орбитальям и в коллективизированном состоянии *a*. Чему соответствует рис. 5б, будет пояснено в разделе 7

«траектория» коллективизированного электрона и электронов, локализованных вблизи соответствующих центров. Описание на языке локализованных, или атомных, состояний пригодно для электронов глубоколежащих внутренних электронных оболочек атомов, которые имеют малый радиус орбиты и, естественно, слабо меняются при объединении отдельных атомов в кристалл.

Здесь же выходит на сцену и понятие **эффективной массы** электрона. Мы уже говорили, что в кристалле электрон движется в периодическом поле ионов остовов. Вследствие этого образуются уже обсуждавшиеся разрешенные и запрещенные энергетические зоны. Но кроме того, поскольку меняется энергетический спектр (зависимость энергии электрона ϵ от его импульса p), можно говорить, что другой становится масса электрона; энергия, по крайней мере вблизи дна зоны, может быть записана в виде $\epsilon = p^2/2m^*$, т. е. в том же виде, что и для свободного электрона, но с **эффективной массой** m^* вместо массы свободного электрона m_0 .

Эффективная масса m^* тесно связана с шириной зоны W , так что $m^* \sim 1/W$. Если импульс пробегает определенные значения (реально в кристалле $|p| \lesssim \hbar/a$, где \hbar — постоянная Планка, a — межатомное расстояние), то значения энергии заполнят полосу шириной $W \sim \hbar^2/2ma^2$, т. е. малой массе соответствует широкая зона, а большой — узкая.

Теперь мы уже готовы ответить на вопрос о пригодности того или иного описания состояния электронов в твердом теле (делокализованные, коллективизированные, электронные состояния либо состояния электронов,

локализованных на атомах). И для начала мы несколько изменим этот вопрос, сформулировав его так:

4. ВСЕ ЛИ ДИЭЛЕКТРИКИ ОДИНАКОВЫ?

Казалось бы, ответ на этот вопрос ясен: конечно, нет. Каждое вещество, в том числе и любой диэлектрик, индивидуально и отличается от другого массой признаков: внешним видом, цветом, твердостью, проводимостью и т. д. Уточним вопрос: одинакова ли природа диэлектрического состояния во всех этих веществах? По описанной выше стандартной зонной схеме диэлектрики — это вещества, в которых какие-то зоны заняты полностью, а следующие, лежащие выше по энергии и отделенные от занятых энергетической щелью, — пусты. Так вот, задается вопрос: все ли диэлектрики устроены именно так, т. е. во всех ли природа диэлектрического состояния такова?

Вспомним, как строилось и на чем основывалось обычное описание электронного строения твердых тел, рассмотренное выше. В ней один электрон двигался в поле периодически расположенных атомов или ионов; если электронов много, то считалось, что они не мешают друг другу, а просто последовательно занимают допустимые состояния (уровни энергии) в соответствии с принципом Паули.

Реально же, однако, все электроны взаимодействуют друг с другом, и нам надо сравнить их среднюю энергию взаимодействия U с характерной кинетической энергией электронов, мерой которой и является ширина зоны W . Если $U < W$, пригодна простая зонная картина. Если же, наоборот, $U > W$, ситуация кардинально меняется. Формально зона может быть заполнена частично, как на рис. 4б. Однако движению электрона, которое необходимо для переноса тока, «мешают» другие электроны, находящиеся на соседних атомах. Своим отталкиванием они «запирают» каждый электрон на своем атоме и делают вещество диэлектриком, хотя по зонной картине оно должно было бы быть металлом. Это — так называемые моттовские диэлектрики, названные так по имени английского физика Н. Мотта,

который развил соответствующие представления*.

Проще всего представить себе эту ситуацию на примере гипотетического кристалла, «сделанного» из простейших атомов — атомов водорода, каждый из которых имеет один электрон. Если мы создадим из них кристалл с одинаковыми расстояниями между атомами a , которые мы будем считать произвольными, то, по зонной схеме, такой кристалл должен быть металлом при любых сколь угодно больших значениях a . В кристалле из N атомов возникнет зона, в которой будет ровно N уровней, и, по принципу Паули, на каждый из них можно было бы посадить по два электрона со спинами, направленными вверх и вниз. Следовательно, всего в получающейся зоне было бы $2N$ мест; электронов же у нас всего N (каждый атом водорода «поставляет» в кристалл по одному электрону). В результате мы получили бы ситуацию типа представленной на рис. 4б с ровно наполовину заполненной зоной, т. е. металл.

В то же время совершенно ясно, что при достаточно больших расстояниях между атомами (например, 1 м) никакой металлической проводимости быть не может: каждый электрон будет крутиться вокруг своего ядра (протона), и вещество будет диэлектриком, состоящим из нейтральных атомов водорода. Два электрона, посаженные на один атом, очень сильно отталкиваются друг от друга. Поэтому попытка посадить их таким образом потребует большой затраты энергии, 3—7 эВ. Выиграем же мы от такого перераспределения электронов по сравнению с исходным состоянием, когда каждый электрон сидел один на своем центре, в лучшем случае энергию порядка ширины зоны W (наш выигрыш — это понижение кинетической энергии электрона при его делокализации, а мера ее как раз и есть W). Ясно, что если $U > W$, это невыгодно, и все электроны останутся локализованными, а вещество будет диэлектриком (моттовского типа).

Ширина зоны W , в свою очередь, существенно зависит от межатомного расстояния a , точнее, от соотноше-

* Справедливости ради надо сказать, что, по-видимому, первое изложение основных концепций содержалось в статье Л. Д. Ландау и Я. Б. Зельдовича, опубликованной в журнале ЖЭТФ в 1943 г. во время войны и, по-видимому, из-за этого в течение долгого времени остававшейся незамеченной. Сами же авторы этой статьи ссылаются еще и на другого английского физика, Р. Пайерлса.

ния между ним и радиусом соответствующей орбитали a_0 : чем меньше a_0/a , тем уже зона. Кристалл из атомов водорода при большом межатомном расстоянии имел бы чрезвычайно малую ширину зоны, и именно поэтому он, конечно, был бы не металлом, а диэлектриком.

Итак, теперь ясен ответ на вопрос, заданный в заголовке этого раздела: существует на самом деле не одна причина появления диэлектрического основного состояния в кристаллах, а по крайней мере две: полное заполнение энергетических зон в обычной зонной схеме и сильное отталкивание электронов, приводящее к появлению так называемых моттовских диэлектриков.

Содержание этого раздела может показаться слишком уж далеким отступлением от нашей основной темы — редкоземельных систем с валентными флуктуациями. Как станет ясно из дальнейшего, это совсем не так: вся физика этих систем тесно связана с обсуждавшимися здесь факторами.

5. КАК УСТРОЕНЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Рассмотрим теперь электронное строение обычных редкоземельных соединений. (Сходные, хотя несколько менее разработанные представления существуют и применительно ко многим соединениям актинидов, содержащих вместо $4f$ -недостроенные $5f$ -оболочки. Мы в дальнейшем для краткости будем говорить о $4f$ -электронах и о редкоземельных соединениях, имея в виду, что с некоторыми оговорками сказанное относится и к веществам, содержащим атомы актинидов.)

В стандартных случаях электронная структура редкоземельных соединений такова. Типичная валентность редкоземельного атома в них, как в металлах, так и в соединениях, составляет $3+$, т. е. три внешних электрона отрываются от редкоземельного атома и уходят в зону проводимости либо на образование химических связей. В результате остается ион R^{3+} , обычно содержащий недостроенную $4f$ -оболочку: вместо 14 электронов, которые она вмещает, в ионе Gd^{3+} , скажем, заполнения $4f$ -оболочки есть $4f^7$, $Dy^{3+} — 4f^9$ и т. д.

f -состояния расположены очень близко к ядру и имеют малый радиус, $a_0 \sim 0,4 \text{ \AA}$ — намного меньше расстоя-

ния между атомами в твердом теле, составляющего $\sim 3 \text{ \AA}$. Поэтому обычно f -электроны не принимают участия в химической связи, их можно считать локализованными и принадлежащими ионному остову. Это ясно и из содержания предыдущего раздела: f -электроны можно рассматривать как находящиеся далеко на «диэлектрической стороне» моттовского перехода. Сам характер химической связи, тип кристаллической решетки, наличие металлических либо диэлектрических свойств определяются только теми тремя валентными электронами, о которых мы говорили выше.

Что же зависит от f -электронов? Оказывается, что они определяют в первую очередь магнитные свойства веществ. Дело в том, что при частично заполненной внутренней f -оболочке угловые моменты, орбитальный и спиновый, обычно не компенсируются и суммарный момент отличен от нуля. Следовательно, такой ион является как бы элементарным магнетиком. Ясно, что наличие таких ионов в кристалле приведет к тому, что кристалл при высоких температурах окажется сильным парамагнетиком с локализованными магнитными моментами, а при низких температурах эти моменты обычно упорядочиваются, и вещество становится либо ферромагнетиком, либо антиферромагнетиком, либо приобретает какую-то более сложную магнитную структуру. Именно так устроено большинство как самих редкоземельных металлов, так и их соединений. В определенном смысле эти магнитные вещества проще, чем такие классические магнетики, как железо: в них мы точно знаем характер и природу локального магнитного момента иона, в то время как, например, в железе наличие или отсутствие локализованного магнитного момента и природа ферромагнетизма — вопрос до сих пор дискуссионный.

6. ВАЛЕНТНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ

Гораздо более интересная ситуация наблюдается в аномальных соединениях с валентными флуктуациями. Как говорилось в предыдущем разделе, в обычных редкоземельных соединениях валентность редкоземельного иона равна $3+$, и f -оболочка заполнена частично (т. е. на ней меньше 14 электронов), но целым числом электронов. Уже давно, однако, было известно, что имеется

ряд редкоземельных элементов, которые, чаще в соединениях, но иногда и сами по себе, проявляют аномальную валентность, $4+$ или $2+$. Так, среди веществ на основе церия имеется ионное соединение CeF_4 , в котором церий явно четырехвалентен. С другой стороны, европий даже сам, в своей металлической модификации, имеет такие свойства, что ему должна быть приписана валентность $2+$. Аналогичным образом Eu двухвалентен и в таких типичных магнитных полупроводниках, как EuO и EuS .

Если проследить за наблюдаемыми закономерностями, можно заметить, что аномальную валентность проявляют соединения элементов, находящихся в начале, в конце и точно в середине группы редкоземельных элементов. Это соединение Ce и реже Pr (начало периода), Tm и Yb (конец) и Sm и Eu (середина). Теория атома дает этому общее качественное объяснение. Из нее следует, что особой стабильностью обладают состояния атома или иона, в которых электронная оболочка (в данном случае $4f$ -оболочка) либо пуста, либо полностью заполнена, либо заполнена точно наполовину.

Легко убедиться, что эти соображения объясняют появление аномальной валентности в соединениях указанных элементов. Так, если бы церий имел «нормальную» валентность $3+$, то, как легко проверить, в его $4f$ -оболочке находился бы один f -электрон. Однако с такой конфигурацией конкурирует конфигурация с пустой f -оболочкой, т. е. в определенных ситуациях оказывается выгодным оторвать от иона Ce еще один, четвертый электрон. В результате мы получили бы состояние с четырехвалентным церием, в котором f -оболочка пуста. Это состояние оказывается вполне «конкурентоспособным», т. е. имеет энергию, близкую к энергии обычного трехвалентного состояния.

Аналогичные рассуждения показывают, что, скажем, для соединений на основе иттербия вместо валентности $3+$, при которой в $4f$ -оболочке было бы 13 электронов, может оказаться выгодным состояние Yb^{2+} , в котором f -оболочка полностью заполнена, $n_f = 14$. Для европия с валентным состоянием Eu^{3+} ($n_f = 6$) конкурирует (и очень часто выигрывает) состояние Eu^{2+} с точно наполовину заполненной f -оболочкой, $n_f = 7$.

Появление нетипичных валентных состояний редкоземельных ионов известно достаточно давно. Однако

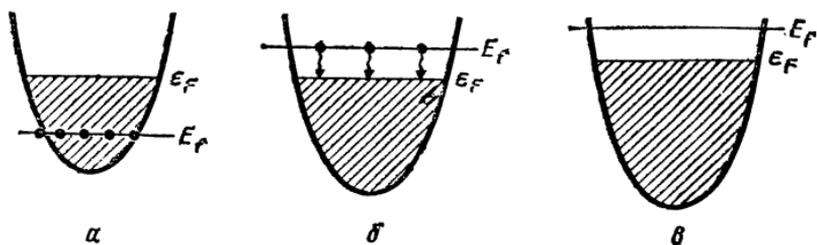


Рис. 6. Электронная структура f -металла, иллюстрирующая природу переходов с изменением валентности. Показана зона проводимости, заполненная до уровня Ферми ϵ_F , и f -уровень E_f

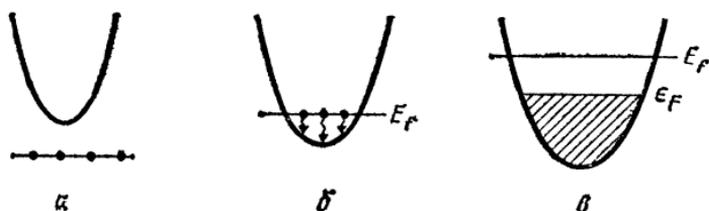


Рис. 7. Переход с изменением валентности соединения, в исходной фазе являющегося полупроводником с целой валентностью. Видно, что этот переход является одновременно переходом диэлектрик — металл (см., однако, раздел 12)

лишь недавно выяснилось, что оно имеет весьма нетривиальные следствия в твердых телах, содержащих соответствующие элементы. А именно, наличие близких по энергии состояний редкоземельных ионов с разной валентностью и существенно различающимися свойствами кардинально меняет характеристики соответствующих веществ. Именно подобная неустойчивость валентного состояния иона и приводит в конечном итоге к появлению целого особого класса систем с промежуточной валентностью и, в некотором предельном случае, тяжелых фермионов.

Посмотрим, какие ситуации могут при этом возникнуть. Начнем с обычного состояния редкоземельного соединения с целой валентностью, т. е. с целым заполнением f -уровня. На шкале энергий такому состоянию соответствует картина уровней, показанная на рис. 6а — энергия f -уровня E_f намного ниже уровня Ферми, или, в полупроводнике, ниже дна пустой зоны проводимости (рис. 7а).

Системы с неустойчивой валентностью соответствуют случаю, когда f -уровень лежит вблизи уровня Ферми ϵ_F либо вблизи дна зоны проводимости. И более того, при изменении внешних условий (приложении давления, изменении температуры, состава соединения) он может сдвигаться относительно зоны проводимости. Так, под давлением он обычно движется вверх, как бы всплывает.

Если при своем смещении f -уровень поднимется достаточно высоко и пересечет уровень Ферми (рис. 6б) или дно зоны проводимости (рис. 7б), энергия электронов на занятом f -уровне будет больше, чем энергия некоторых состояний в зоне проводимости, лежащих между E_f или ϵ_F и ранее пустых. Ясно, что это энергетически невыгодно, и электроны начнут переходить с f -уровня на пустые состояния в зоне проводимости, лежащие над уровнем Ферми.

Если бы этих пустых мест было достаточно много, так, чтобы они вместили все электроны, перешедшие в зону с f -уровней, то мы получили бы ситуацию с пустым f -уровнем (или, в более общем случае, с числом f -электронов, уменьшившимся на единицу сравнительно с первоначальным), а в зоне проводимости оказалось бы на один электрон (на центр) больше (см. рис. 6в, 7в). Ясно, что это соответствовало бы увеличению на единицу валентности соответствующего иона.

Подобные переходы действительно не редкость среди обсуждаемых нами систем. Они часто имеют характер настоящего фазового перехода, причем, как правило, резкого, скачкообразного (перехода I рода). Первоначально именно таким образом Захариасен и Полинг и объясняли упоминавшийся в разделе 1 γ - α -переход в церии. Сейчас известно уже много систем, в которых даже с большей долей достоверности, чем в случае церия, работает описанный выше механизм перехода. Таков в общих чертах, например, переход в сульфиде самария SmS и в ряде других соединений.

Сразу можно увидеть, к сколь сильному изменению свойств вещества приведет такой переход. Прежде всего, он часто является переходом из магнитного в немагнитное состояние. Действительно, если в исходной ситуации (см. рис. 6а, 7а) на f -уровне был, скажем, один локализованный электрон — это давало соответствующую

щие магнитные свойства (в системе существовали локализованные магнитные моменты, при понижении температуры они могли упорядочиваться, приводя, например, к ферромагнетизму). Когда же произошел валентный переход и электрон ушел с f -уровня — одновременно исчез и локализованный момент, и ситуация типа рис. 6в, 7в соответствует уже обычному немагнитному металлу.

У рассматриваемого перехода есть еще один аспект. Если в исходной фазе мы имеем дело с полупроводником, с пустой зоной проводимости (см. рис. 7а), то после перехода (рис. 7в) в зоне будет много электронов, которые смогут свободно двигаться по кристаллу. Иначе говоря, в этом случае валентный переход будет одновременно переходом диэлектрик — металл. Фазовый переход, наблюдаемый в SmS под давлением, долго относили именно к такому типу. При этом переходе кристалл SmS, имеющий в нормальных условиях полупроводниковый характер, под давлением практически становится металлом (мы отвлекаемся пока от некоторых тонкостей, существенных при низких температурах). Это весьма заметно просто по внешнему виду материала: кристалл SmS, черный и без особого блеска, под давлением приобретает ярко-золотистый цвет с характерным металлическим блеском. Эти две фазы SmS сейчас так и принято называть: черная и золотая. Интересно, что для того чтобы перевести SmS из черной модификации в золотую, даже не нужно особо сложного оборудования для создания давления: поверхностный слой кристалла или пленку можно перевести в золотую фазу, например, обычной механической полировкой. Если даже просто провести по образцу SmS ногтем, на его черной поверхности останется «золотая» блестящая черта. Уже делались попытки использовать это свойство в технологических целях, например, для записи информации.

Вернемся к общей картине перехода. Легко понять, что при таком переходе довольно резко может измениться параметр решетки: ионы с разным числом f -электронов имеют разные ионные радиусы, отличающиеся иногда на 10—15%. Это приводит, в частности, к заметному скачку объема при переходе. Так, в кристаллах SmS с примесями других (трехвалентных) редкоземельных ионов, в которых переход описанного типа может происходить не только под действием давления, но даже

и при атмосферном давлении, но при изменении температуры, изменение объема при переходе столь велико, что кристалл буквально взрывается и превращается в мелкий порошок.

Однако все же самое интересное, по-видимому, то, что при таких переходах мы редко попадаем из фазы с одной целой валентностью в фазу с целой же валентностью, но отличающейся от исходной на единицу (т. е. мы практически никогда не перескакиваем из ситуации типа рис. 6а, 7а сразу к случаю 6в, 7в). Обычно такой переход, даже если он имеет скачкообразный характер, останавливается «на полдороге», в ситуации, показанной на рис. 6б, 7б. Это легко понять: если f -уровень поднялся над уровнем Ферми недостаточно высоко, то число пустых мест под ним мало и они не могут вместить все f -электроны. При этом часть электронов «выльется» с f -центров, но когда они заполнят все места вплоть до E_f , остальным электронам уже невыгодно будет переходить с f -уровня в зону и они останутся локализованными на своих f -орбиталях.

Эту ситуацию легко проиллюстрировать на механической, точнее, гидромеханической модели. Представим себе, что мы имеем конструкцию, изображенную на рис. 8, в которой небольшой сосуд B , соединенный трубкой с большим сосудом A , может двигаться по вертикальному штативу. Из рисунка ясно, что при подъеме сосуда B (имитирующего f -уровень) мы последовательно переходим от случая с заполненным сосудом к пустому, но «по дороге» попадаем в ситуацию с частичным его заполнением.

Так же обстоит дело обычно при движении f -уровня вверх относительно зоны проводимости. И это состояние с частичным, промежуточным заполнением сосуда B — т. е., простите, f -уровня — и есть состояние с промежуточной валентностью.

Есть ряд систем, в которых мы попадаем в это состояние именно так, как описано, т. е. при переходе с изменением валентности, не завершившемся полностью и остановившемся на полпути. Однако имеется много соединений, которые уже при обычных условиях (нормальном давлении и т. п.) сразу находятся в таком состоянии. Таких веществ известно сейчас уже, по-видимому, несколько сотен.

И вот именно эта фаза с неустойчивой f -оболочкой,

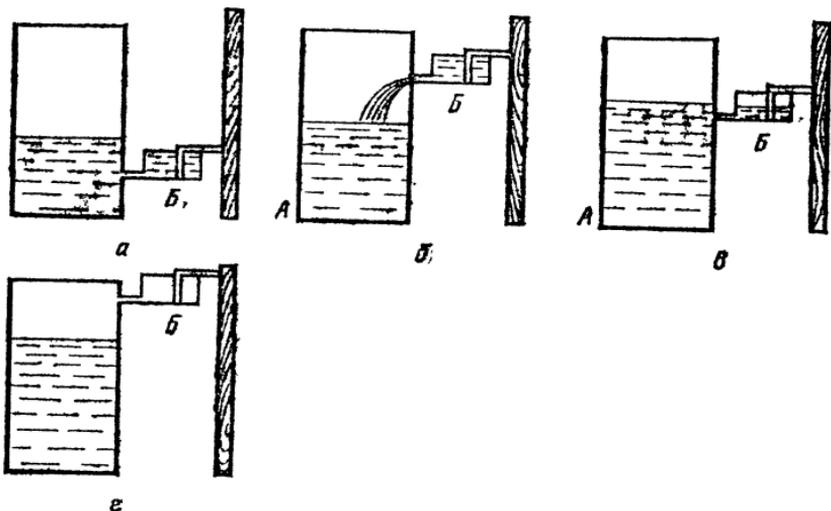


Рис. 8. Модель, иллюстрирующая переход с изменением валентности и образование состояния с промежуточной валентностью (частично заполненным сосудом Б)

«не знающей», сколько электронов ей вместить, и обладает многими удивительными свойствами, привлекающими сейчас столь большое внимание. В этой фазе мы встречаемся с особыми электронными состояниями, которые в самих соединениях с промежуточной валентностью можно назвать «полутяжелыми»; какое место в этой картине занимают тяжелые фермионы в более узком смысле — будет ясно из дальнейшего.

7. СОСТОЯНИЕ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

Поскольку мы уже имеем некоторую качественную картину возникновения состояния с промежуточной валентностью, начнем обсуждение «устройства» и свойств наших аномальных объектов именно с него; обсуждение происхождения тяжелых фермионов в «рекордных» соединениях, видимо, требует привлечения некоторых дополнительных аргументов, и его лучше провести позже.

Итак, мы договорились, что состояние с промежуточной валентностью возникает тогда, когда f -уровень лежит вблизи уровня Ферми и формально заполнен частично. Что означает частичное заполнение, как оно может реализоваться?

Пусть, исходя из экспериментальных данных, мы установили, что в среднем на f -уровне находится, скажем, $\frac{1}{3}$ электрона. В принципе такое состояние может быть устроено по-разному. Например, возможно, что в кристалле просто регулярно или хаотически размещены атомы двух разных типов: с f -электронами и без них. Если f -электрон есть на каждом третьем атоме, то в среднем на один атом придется как раз $\frac{1}{3}$ f -электрона. Соединения такого типа действительно существуют. К ним относятся, например, Eu_3S_4 и Sm_3S_4 . Сходную структуру, кстати, имеют не обязательно редкоземельные соединения — есть много и других примеров подобного рода. К ним относится, например, хорошо известный магнетит Fe_3O_4 — вещество, с которого еще в Древней Греции началось знакомство человека с самим явлением магнетизма. При высоких температурах в них происходит быстрый обмен электроном, т. е. переход $\text{Eu}^{2+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$, что дает и проводимость металлического типа. Однако при низких температурах электроны «замораживаются» на некоторых центрах, и происходит так называемая сегрегация валентности, т. е. ионы Eu^{2+} и Eu^{3+} теперь отличаются друг от друга и занимают в решетке фиксированные места, чередуясь определенным образом.

Это «замораживание» электронных перескоков является фазовым переходом, сопровождающимся перестройкой решетки и образованием сверхструктуры, а также изменением электрических свойств. Такой переход реально происходит в магнетите при 119 К. Он был обнаружен еще в 30-е годы и явился, видимо, первым экспериментально изученным переходом диэлектрик — металл (если не говорить о уже давно известном, но понятном сравнительно недавно переходе белое олово — серое олово, знаменитой «оловянной чуме»).

Таким образом, кристаллы с промежуточным значением **средней** валентности могут быть устроены просто путем чередования ионов с разной, но целой валентностью. Такие вещества сейчас принято называть веществами с неоднородной промежуточной валентностью или, лучше, со смешанной валентностью. Термин же «промежуточная валентность» мы зарезервируем для систем другого типа, которые только и будут нас интересовать в дальнейшем.

Оказывается, что наиболее интересные системы с

промежуточной валентностью устроены совсем по-другому. Все ионы, все центры кристаллической решетки в них полностью эквивалентны, т. е. никакого разделения на «крестики» и «нолики» нет. Как же в этом случае может возникнуть промежуточное заполнение f -уровня, т. е. дробное число f -электронов на центр? Это может произойти, если каждый центр все время меняет свое состояние: он то захватывает электрон на f -уровень, какую-то долю времени (скажем, $1/3$) держит его, а затем выбрасывает в зону проводимости. Тогда вероятность найти ион в состоянии с f -электроном будет равна $1/3$, а без него — $2/3$, т. е. в среднем заполнение f -уровня и будет равно $1/3$.

«Картинка», описывающая такую ситуацию, была уже приведена раньше (см. рис. 5б). Если, как это было пояснено в разделе 3, делокализованные и локализованные электроны движутся так, как показано на рис. 5а, то рис. 5б иллюстрирует нашу ситуацию: электрон движется по зоне, затем захватывается центром на орбиту, практически локализованную, какое-то время крутится по ней и вновь выскакивает в зону проводимости, чтобы затем снова захватиться каким-то другим, а может быть, и тем же самым центром.

Таким образом, в системах с однородной, или просто с промежуточной валентностью все центры эквивалентны, но на каждом из них происходят валентные флуктуации, дающие в среднем нецелое заполнение f -состояния. С квантовомеханической же точки зрения это означает, что истинная волновая функция электрона Ψ является суперпозицией волновых функций f -состояния Ψ_f и состояния в зоне проводимости Ψ_c , $\Psi = \alpha\Psi_f + \beta\Psi_c$, и вес, с которым входит f -функция, и определяет вероятность найти электрон на f -орбитали, так что среднее число f -электронов на центр $n_f = |\alpha|^2$.

Характеристикой, описывающей такой процесс постоянных переходов электрона из f -состояния в зону проводимости и обратно, является вероятность такого перехода или время жизни электрона в f -состоянии τ .

Из-за знаменитого квантовомеханического соотношения неопределенности $\Delta t \Delta E = \hbar$ конечное время жизни состояния означает неопределенность его энергии: как говорят, энергетический уровень приобретает конечную

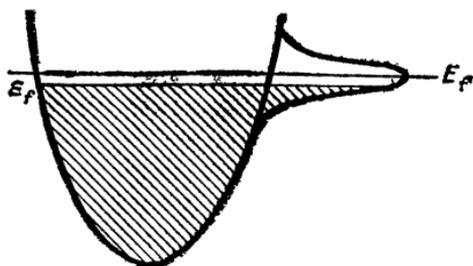


Рис. 9. Электронная структура соединения с промежуточной валентностью

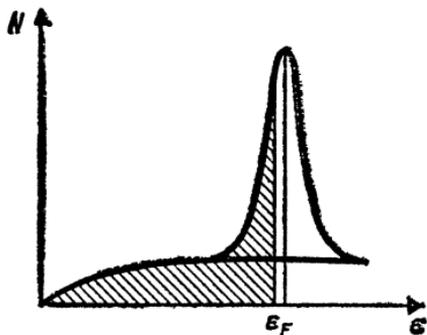


Рис. 10. Плотность электронных состояний $N(\epsilon)$ в системах с промежуточной валентностью

ширину $\Gamma \equiv \Delta E \sim \hbar/\tau$ и становится так называемым резонансом.

Таким образом, вместо картинки спектра, показанной на рис. 6 и 7, мы должны теперь изображать ситуацию так, как показано на рис. 9: f -уровень E_f лежит вблизи уровня Ферми ϵ_F (на рисунке — чуть выше), имеет конечную ширину и заполнен частично. Это частичное заполнение и есть промежуточное значение n_f , т. е. промежуточная валентность.

Итак, мы получаем следующую ситуацию. Оказывается, что в соединениях с промежуточной валентностью в непосредственной окрестности уровня Ферми лежит узкий резонанс с шириной Γ .

Если «перевернуть» рис. 9 и отложить на оси абсцисс энергию, а на оси ординат — так называемую плотность состояний $N(\epsilon)$, т. е. число допустимых состояний электрона, приходящееся на единицу энергии, то мы получим картину, показанную на рис. 10.

Характерные значения при этом следующие: зона проводимости имеет ширину $W \sim 2-10$ эВ, а узкий пик (или эффективная f -зона) — ширину $\Gamma \sim 10^{-2}$ эВ или $\Gamma \sim 10^2$ К (в «рекордных» системах с тяжелыми фер-

мионами эффективное значение ширины подобного пика в плотности состояний еще меньше, $\Gamma \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ эВ или $\sim 1 - 10$ К). Важно, что концентрация таких центров, дающих резонансный уровень, в наших системах велика, порядка одного на ячейку, т. е. $\sim 10^{22}$ см $^{-3}$: это не примесь, а концентрированная система, и подобный редкоземельный ион имеется в каждой ячейке. Соответственно «мощность» резонанса, т. е. число возможных мест в этой узкой зоне или в соответствующем пике в плотности состояний, велико, порядка числа мест в обычной широкой зоне проводимости.

В результате, если сама ширина f -зоны (будем условно говорить об этом пике в плотности состояний как об f -зоне, имея в виду, что ее генезис связан с f -электронами, хотя детальная природа ее может быть и достаточно сложной); скажем, на три порядка меньше, чем ширина типичной зоны проводимости в обычных металлах, а полное число состояний в ней (т. е. площадь под соответствующим пиком в $N(\epsilon)$ на рис. 10) того же порядка, то это означает, что характерное значение плотности состояний будет соответственно на три порядка больше, чем в обычных металлах, или, иными словами, во столько же раз больше будет эффективная масса электронов в этих состояниях.

Надо признаться, что в полученной относительно простой картине есть серьезные подводные камни, о которых мы умолчали. Дело в том, что состояния электронов на f -уровне и в зоне проводимости существенно различны. Если f -состояния являются локализованными, т. е. находятся далеко на «диэлектрической» стороне моттовского перехода и на них может находиться только по одному электрону, то состояния электронов проводимости — обычные делокализованные двукратные состояния. Возникает вопрос: что произойдет при их смешивании, будет ли новое состояние локализованным или делокализованным? И сколько электронов может в нем находиться — один, как на f -уровне? Или два, как на уровне в зоне проводимости? Или «ни два, ни полтора»? По существу, это один из вопросов, в которые упирается построение истинной микроскопической теории соединений с промежуточной валентностью. И нужно честно признать, что, несмотря на значительное продвижение, окончательного ответа на этот вопрос еще нет.

Тем не менее для качественной интерпретации многих наблюдаемых явлений можно достаточно успешно пользоваться картиной, приведенной на рис. 9 и 10. То есть с феноменологической точки зрения все выглядит так, как если бы вблизи уровня Ферми существовал достаточно узкий уровень, или узкая зона с высокой плотностью состояний, а сами электроны в этой зоне описывались точно так же, как обычные электроны в металле, только с другим, гораздо большим значением эффективной массы. Все же сложности, упомянутые выше, скрыты где-то внутри, и на начальном этапе от них можно отвлечься. Кстати, это же справедливо и для соединений с тяжелыми фермионами, хотя происхождение этой узкой f -зоны в них — вопрос еще более дискуссионный, чем в соединениях с промежуточной валентностью.

8. ОБЪЯСНЕНИЕ ОСНОВНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В ПРОСТЕЙШЕЙ МОДЕЛИ

Посмотрим теперь, как же такая картина объясняет экспериментально обнаруженные закономерности поведения этих соединений. Для этого прежде всего вспомним, что в металлах основные свойства при температуре T определяются электронами в области энергий T вблизи уровня Ферми. Действительно, в металлах при $T=0$ внутри сферы Ферми все состояния заняты, а вне ее, при энергиях $\epsilon > \epsilon_F$ — пусты. При повышении температуры начинается разброс электронов по энергиям, т. е. какие-то электроны могут приобрести избыточную энергию и возбудиться в пустые состояния над ϵ_F . Соответственно под уровнем Ферми остаются дырки. Ясно, однако, что энергия, которую электроны могут приобрести от термостата с температурой T , сама будет того же порядка, т. е. при этом будут существенно затронуты только состояния электронов в области $\sim T$ вблизи ϵ_F .

Само же число возможных состояний в этой области, но которым могут распределяться возбужденные электроны, определяется плотностью состояний $N(\epsilon)$ с энергиями ϵ , лежащими в области $(\epsilon_F - T, \epsilon_F + T)$. Соответственно, например, электронный вклад в теплоемкость определяется этой плотностью состояний: коэффициент γ в законе $C = \gamma T$ при самых низких температурах определяется значением плотности состояний на уровне

Ферми, $\gamma \sim N(\epsilon_F)$. А поскольку, как мы уже говорили, в этих системах $N(\epsilon_F)$ на два-три порядка больше, чем в обычных металлах, во столько же раз больше и коэффициент γ . Это объясняет гигантские значения γ , наблюдаемые в системах с тяжелыми фермионами, и несколько меньшие (вследствие большей ширины f -зоны), но все же достаточно большие значения γ в соединениях с промежуточной валентностью (см. таблицу в разделе 2).

Более того, рассмотренная картина позволяет качественно объяснить также и довольно странную на первый взгляд зависимость γ от температуры в тяжелофермионных системах (см. рис. 1). А именно, если температура T намного меньше ширины f -пика Γ , то значение γ определяется плотностью состояний прямо на ϵ_F , которое, по предположению, чрезвычайно велико (уровень Ферми лежит где-то вблизи максимума плотности состояний, т. е. у середины пика на рис. 10). Однако, когда температура растет, в игру вступают состояния в области $\sim T$ вблизи ϵ_F . Покуда $T < \Gamma$, это не приводит к качественным следствиям. Однако если $T > \Gamma$, то теплоемкость будет определяться значением плотности состояний $N(\epsilon)$, усредненным по интервалу $\sim T$ вблизи ϵ_F . И если температура станет порядка Γ и больше, то ясно, что средняя плотность состояний будет уменьшаться сравнительно с ее значением в максимуме; это и приведет к падению коэффициента γ с температурой, показанному на рис. 1*.

Таким образом, из этого экспериментального графика можно грубо, по порядку величины, оценить значение ширины f -зоны Γ или соответствующей характерной температуры $T^* \sim \Gamma$ — это та температура, при которой происходит заметное изменение величины $\gamma = C/T$. Для веществ с тяжелыми фермионами типа CeAl_3 и UBe_{13} это значение оказывается порядка нескольких градусов.

Отметим, кстати, что эта величина T^* играет роль температуры вырождения тяжелых фермионов: ниже T^* эти электроны оказываются вырожденными, т. е. занимают свою тяжелую зону в соответствии с принципом Паули, а выше T^* они невырождены, т. е. ведут себя как

* В других подходах такое поведение объясняется тем, что при $T > \Gamma$ существенно меняется сама структура плотности состояний.

классические, а не квантовые частицы (если только сама эта узкая f -зона сохраняется без изменения).

В обычных металлах типа Cu или Li ширина зоны проводимости обычно ~ 10 эВ, т. е. соответствующая температура вырождения T^* чрезвычайно высока, $\sim 10^5$ К — намного выше температуры плавления металла. Следовательно, в обычных металлах электроны всегда находятся (с этой точки зрения) при низких температурах $T \ll T^*$ и являются квантовыми объектами. Специфика наших систем в том, что в них мы имеем уникальную возможность пройти в одном соединении, не разрушая его, через всю температурную шкалу, от сильно вырожденного случая $T \ll T^*$ до обратного предела $T \gg T^*$, что для обычных металлов невозможно и потребовало бы недостижимых температур. Можно, таким образом, считать, что на системах с валентными флуктуациями мы можем как бы моделировать состояние обычного вещества в экстремальных условиях, трудно достижимых в лабораторных экспериментах.

Возвращаясь к обсуждению свойств систем с валентными флуктуациями, обсудим еще магнитную восприимчивость. Типичный ход ее в интересующих нас системах был уже приведен на рис. 2в. Характерным для него является рост при понижении температуры примерно по закону Кюри $\chi \sim 1/T$ при высоких температурах и прекращение этого роста и выход на постоянное, но очень большое значение при $T \rightarrow 0$. Такое поведение качественно также легко интерпретируется в схеме, изображенной на рис. 10, и объяснение может быть таким же, как и объяснение температурного хода теплоемкости, точнее, коэффициента γ . При этом, поскольку как $\chi(0)$, так и γ определяются одной и той же величиной плотности состояний, они должны быть пропорциональны друг другу. Это действительно наблюдается в рассматриваемых системах, в чем нетрудно убедиться, сравнив данные, приведенные на с. 8 и 9. Отношение $\chi(0)/\gamma$ имеет в них примерно то же значение, что и в простых металлах типа Cu, хотя сами значения и χ , и γ могут быть в тысячу раз больше.

Поведение восприимчивости можно пояснить и другим образом. Как мы говорили, наши системы весьма близки к магнитным, и некоторую долю времени электрон проводит в локализованном f -состоянии, в котором у него есть и локализованный магнитный момент. Если

бы мы знали только среднее число f -электронов n_f (меньшее единицы, как мы договорились) и еще не знали, какой случай реализуется, режим неоднородной промежуточной валентности, т. е. ситуация с чередованием атомов с f -электроном и без него, или однородное состояние с валентными флуктуациями, то в неоднородном случае мы ждали бы поведения восприимчивости, характерного для систем с локализованными моментами, но с коэффициентом, равным плотности центров с моментами, т. е. было бы $\chi \sim n_f / T$.

При высоких температурах χ действительно ведет себя таким образом, однако при $T \rightarrow 0$ этот рост прекращается, и χ выходит на константу. Кстати, такой характер зависимости $\chi(T)$ и был одним из первых экспериментальных указаний на то, что в этих системах реализуется не режим с неоднородной, смешанной валентностью, а нечто другое, а именно однородное состояние с валентными флуктуациями.

Вот эти флуктуации, переходы электрона с f -уровня в зону и обратно, и позволяют объяснить, почему прекращается рост восприимчивости при понижении температуры. Действительно, из-за чего вообще растет восприимчивость локализованных моментов при уменьшении T ? Дело в том, что в магнитном поле энергии электронов со спином по и против поля становятся различными (так называемое зеемановское расщепление уровней). Пока температура высока, электроны распределены по этим состояниям примерно равновероятно и среднего момента нет. При понижении же температуры электроны все с большей вероятностью занимают состояние с меньшей энергией, т. е. с магнитным моментом, направленным по полю. Соответственно и средний момент M , наведенный полем H , все больше растет или, иначе, растет магнитная восприимчивость $\chi = M/H$. Это и приводит в результате к закону Кюри.

Если мы теперь учтем возможные переходы электрона с f -уровня в зону, ситуация изменится. Электрон, находящийся на f -уровне и имеющий локализованный момент, может сесть на нижний зеемановский подуровень, т. е. иметь спин, ориентированный по полю. Но затем, побыв в этом состоянии некоторое время, он может выскочить в зону проводимости, а на его место из зоны сядет какой-то другой электрон, уже с произвольным

спином, не обязательно направленным по полю. Таким образом, подобные флуктуации выравнивают заполнение разных подуровней и останавливают рост момента, т. е. приводят к насыщению восприимчивости, $\chi \rightarrow \text{const}$ при $T \rightarrow 0$.

Существует, однако, еще один способ пояснить поведение восприимчивости, и он приводит нас к новой концепции, которая в последнее время часто используется для интерпретации свойств этих систем, особенно соединений с тяжелыми фермионами. Эта концепция использует понятие кондо-решетки.

9. КОНДО-РЕШЕТКА

Надо сразу сказать, что явления, обсуждаемые здесь, достаточно сложны, построение их теории в течение долгого времени было камнем преткновения для физиков-теоретиков и осуществлено, причем лишь для изолированных примесей, совсем недавно. Поэтому наш рассказ с необходимостью будет в значительной степени огрублен и не затронет многих тонкостей.

О чем же идет речь и откуда возникла эта проблема — проблема Кондо и какое отношение имеет она к тяжелым фермионам?

Уже довольно давно было замечено, что поведение сопротивления ρ многих простых металлов, например меди или золота, не всегда следует типичному металлическому ходу, т. е. падению с уменьшением температуры. Иногда на кривой зависимости $\rho(T)$ имеется минимум, и при дальнейшем понижении температуры сопротивление возрастает. Долго было непонятно, с чем это может быть связано. Впоследствии установили, что такое поведение наблюдается не у чистых металлов, а у металлов, содержащих магнитные примеси, т. е. примеси элементов типа железа, марганца и т. д.

Ключ к объяснению этого эффекта был дан в работе японского физика Кондо, опубликованной в 1964 г.; соответствующее явление и стало называться эффектом Кондо. Суть его заключается в следующем. Пусть в обычном металле имеется примесь с локализованным магнитным моментом. Электроны проводимости, двигаясь по кристаллу, взаимодействуют с этим локализованным моментом и рассеиваются на нем. Взаимодействие это обычно имеет антиферромагнитный характер, т. е.

спины электронов проводимости стремятся выстроиться антипараллельно спину примеси. Кондо показал, что это взаимодействие и соответствующее сечение рассеяния электронов проводимости на примеси эффективно растет при понижении температуры. Если усиливается рассеяние — соответственно растет и сопротивление образца. Таким образом можно объяснить наличие минимума в сопротивлении.

Описанный механизм, однако, сказывается не только на сопротивлении. За счет него меняются и другие свойства. Пожалуй, наиболее яркое следствие и фактически суть самого эффекта Кондо — это изменение магнитных свойств. Эффект Кондо заключается во все усиливающейся по мере падения температуры тенденции к экранировке электронами спина примеси: вокруг примеси с моментом, смотрящим, скажем, вверх, собираются в основном электроны со спинами, направленными вниз. При $T \rightarrow 0$ эта экранировка полная: суммарный момент системы «примесь + экранирующие электроны» оказывается равным нулю. Переход к немагнитному, синглетному основному состоянию и проявляется, в частности, в том, что восприимчивость, при высоких температурах соответствующая восприимчивости локализованных моментов и подчиняющаяся закону Кюри, при низких температурах ведет себя как в немагнитном металле, т. е. оказывается большой, но конечной.

Смена режима от поведения, характерного для локализованных моментов, к режиму с кондовской экранировкой происходит плавно в области температур порядка некоторой характерной, которую называют температурой Кондо T_K . Ход магнитной восприимчивости можно при этом приближенно моделировать зависимостью типа $\chi \sim 1/(T + T_K)$ или, несколько аккуратнее, $1/\sqrt{T^2 + T_K^2}$. Видно, что при $T > T_K$ выполняется закон Кюри, а при $T < T_K$ χ выходит на постоянное значение, $\chi(0) \sim 1/T_K$. В результате чем ниже температура Кондо, тем до более низких температур продолжает расти восприимчивость и тем больше она успевает вырасти, прежде чем этот рост останавливается.

Но поведение, описанное выше, в точности соответствует обнаруженному в системах с валентными флуктуациями! Зависимость типа $\chi \sim 1/(T + T^*)$ была уже давно предложена для описания восприимчивости этих

систем. Таким образом, магнитные свойства этих двух, казалось бы, разных систем оказываются весьма близкими.

Можно убедиться, что и многие другие свойства систем, проявляющих эффект Кондо, сходны со свойствами систем с тяжелыми фермионами; например, таково же поведение примесной части теплоемкости. Да и феноменологическое описание этих систем сходно: поведение систем с эффектом Кондо при низких температурах $T < T_K$ можно описать, считая, что в этих условиях прямо на уровне Ферми существует узкий, шириной $\sim T_K$, пик в плотности состояний, типа показанного на рис. 10. В кондовских системах такой пик называют кондо-резонансом или резонансом Абрикосова—Сула по имени ученых, внесших существенный вклад в разработку теории этого явления.

Такое сходство свойств кондовских систем и систем с тяжелыми фермионами и промежуточной валентностью далеко не случайно. Мы ведь и в нашем случае, по существу, все время имели дело с почти магнитными системами и, обсуждая возможную последовательность событий при движении f -уровня вверх (см. рис. 6), фактически начинали с того случая, о котором говорим в этом разделе, — со случая глубоко лежащего f -уровня, заполненного целым числом электронов и имеющего локализованный магнитный момент (см. рис. 6а). В разделе 6, обсуждая этот случай, мы ничего не говорили о взаимодействии этих локализованных электронов, точнее, спинов, с электронами проводимости. Теперь мы знаем, что это взаимодействие может привести, по крайней мере для изолированного центра (одной примеси) такого типа, к эффекту Кондо, экранировке спина и к немагнитному состоянию, т. е. к поведению, которое мы раньше приписывали только случаю f -уровня, близкого к уровню Ферми.

Но теперь может возникнуть другой вопрос. Если даже при глубоко лежащей стабильной f -оболочке при $T \rightarrow 0$ происходит «размагничивание» из-за эффекта Кондо, то почему все же существуют редкоземельные магнетики? Причем, как мы говорили с самого начала, среди редкоземельных соединений их большинство, они как раз типичны, а немагнитные соединения типа веществ с промежуточной валентностью и тяжелыми фермиона-

ми — скорее исключения, хотя, как сейчас стало понятно, вполне закономерные.

Дело здесь в том, что нас интересуют не редкоземельные примеси, а концентрированные соединения, где такие атомы имеются в каждой ячейке (отсюда, кстати, и термин «кондо-решетка»). Тогда нам необходимо учесть взаимодействие магнитных моментов не только с электронами проводимости, но и друг с другом. И это взаимодействие стремится установить какой-то магнитный порядок в системе. Этот эффект противодействует эффекту Кондо.

Если мы экранируем магнитные моменты, то мы получим некоторый выигрыш за счет понижения энергии взаимодействия между спином f -электрона и электронами проводимости (мерой его является температура Кондо T_K). Зато теперь уже магнитного порядка не будет — просто нечему будет упорядочиваться.

Однако, как мы говорили, магнитное упорядочение тоже приводит к понижению энергии; его можно характеризовать критической температурой магнитного упорядочения T_c . И если этот выигрыш больше, чем за счет эффекта Кондо, т. е. если $T_c > T_K$, то «победит» магнитное состояние. Именно так и происходит во всех нормальных металлических магнетиках. Можно показать, что это всегда имеет место для достаточно глубоких f -уровней. Для них температура Кондо экспоненциально мала, и этим эффектом часто можно вообще пренебречь. Когда же f -уровень приближается к уровню Ферми, ситуация может измениться. Вообще говоря, при этом растет и межцентровое обменное взаимодействие, т. е. температура магнитного упорядочения T_c ; но температура Кондо растет существенно быстрее и может перерасти T_c . Тогда при понижении температуры еще до того, как магнитные моменты успеют упорядочиться, они будут заэкранированы за счет эффекта Кондо, и система останется немагнитной.

Таким образом, при движении f -уровня вверх последовательно проходит ряд режимов (рис. 11). В режиме I уровень лежит глубоко, эффект Кондо несуществен, и вещество оказывается магнитным металлом с локализованными моментами и с магнитным упорядочением. При увеличении энергии f -уровня мы попадаем в область II, в которой температура Кондо уже оказывается порядка температуры магнитного упорядочения, воз-

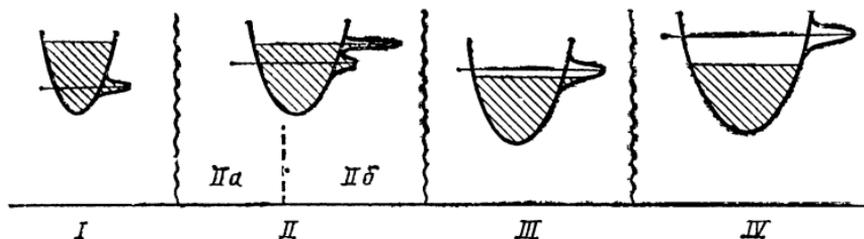


Рис. 11. Последовательность изменения электронной структуры при изменении положения f -уровня. Фаза I — магнитный металл с локализованными магнитными моментами. Фаза II — плотная кондовская система. Эта область разбивается на две подобласти: IIa, где существует магнитное упорядочение, и IIб, где реализуется немагнитный режим. Фаза III — состояние с промежуточной валентностью. Фаза IV — нормальный немагнитный металл с пустым f -уровнем

можно экранировка спина и выход на немагнитный режим. Сам f -уровень, хотя и существенно приблизился к уровню Ферми, может еще оставаться под ним, так что его заполнение близко к целому. Иначе говоря, флуктуации валентности в том смысле, как мы их определили, развиты еще слабо.

Реально, например, в CeAl_3 отклонение заполнения f -уровня от единицы составляет примерно 5%, т. е. валентность церия в этом веществе равна 3,05. Однако, как мы говорили, уже в этом случае возможен немагнитный характер основного состояния за счет эффекта Кондо. И свойства таких систем таковы, как если бы ниже T_K на уровне Ферми вырос узкий резонанс. Это показано на рис. 11, II, где видно, что в принципе возможна ситуация с двумя пиками в $N(\epsilon)$: один на месте самого f -уровня, лишь малая часть которого выходит к уровню Ферми, и другой, имеющий кондовскую природу, — прямо на ϵ_F .

При дальнейшем движении f -уровня вверх уже сам он подойдет близко к ϵ_F (фаза III). В этом случае два пика в плотности состояний, разделенные в фазе II, сольются, и мы воспроизведем картину, обсуждавшуюся в разделе 7 (рис. 10). Среднее заполнение f -уровня сильно отличается от целого, и это уже фаза с истинно промежуточной валентностью. Наконец, в фазе IV f -уровень уже ушел достаточно высоко, оторвался от уровня Ферми, и мы имеем обычный немагнитный металл.

Таким образом, переход от магнитного режима I

к полностью немагнитному IV идет через ряд промежуточных стадий: к уже обсуждавшейся ранее стадии промежуточной валентности III мы теперь добавили еще одну, кондовскую фазу II. Видно, что это состояние тесно примыкает к состоянию промежуточной валентности и находится «на границе» между ним и магнитным состоянием с целой валентностью. Эту фазу можно было бы назвать фазой со «слабой промежуточной валентностью».

Для чего нам понадобилось входить в эти тонкости и проводить такую детальную классификацию возможных типов поведения этих систем и стадий перехода от магнитного состояния к немагнитному? Дело в том, что именно самые интересные вещества — соединения с тяжелыми фермионами — как правило, имеют валентность, близкую к целой. По крайней мере это так для соединений церия. Таким образом, может оказаться, что эти соединения лежат как раз в области II на рис. 11, т. е. их надо, скорее, классифицировать не как соединения с промежуточной валентностью, а как плотные кондовские системы, или кондо-решетки. И хотя, как мы старались показать, эти состояния родственны друг другу и между ними осуществляется непрерывный переход, так что порой трудно провести разделяющую их грань, все же в разных случаях может быть более адекватен тот или иной язык. По крайней мере в современной литературе трактовка тяжелых фермионов как плотных кондовских систем весьма распространена.

Надо, правда, сказать, что эта точка зрения на природу тяжелых фермионов далеко не единственная. Есть целый ряд других концепций, некоторые из которых также вполне успешно объясняют многие свойства этих систем. В свою очередь, в трактовке этих систем как кондо-решеток есть пока и непреодоленные трудности. Если случай одной кондо-примеси сейчас вполне понят (имеется даже абсолютно строгое решение этой задачи, полученное примерно одновременно П. Б. Вигманом из Института теоретической физики им. Л. Д. Ландау и американским физиком Н. Андреем), то ситуация с кондо-решеткой далеко не ясна. Возникает, в частности, вопрос: хватит ли электронов проводимости, чтобы экранировать все спины, число которых того же порядка, что и полное число электронов проводимости?

Надо сказать, что на самом деле такой полной экранировки удается добиться не всегда. Имеется немало веществ, в которых наряду с явными проявлениями эффекта Кондо тем не менее возникает магнитное упорядочение. В соответствии с этим мы разделили область II на рис. 11 на две подобласти, IIa и IIб. В первой из них, несмотря на сильное кондовское взаимодействие, магнетизм все же выживает, а во второй основное состояние уже истинно немагнитное. Свойства магнитных кондо-систем довольно своеобразны, и мы несколько позже их обсудим. Сейчас же для нас важно, что есть немало подлинно немагнитных и даже сверхпроводящих систем такого типа, но как именно исчезает в них магнетизм — до конца не понятно.

Мы еще вернемся к возможным механизмам формирования зоны тяжелых фермионов. Сейчас же вновь обратимся к свойствам этих соединений; при обсуждении мы будем пользоваться и представлениями, заимствованными из физики кондовских систем.

10. ДАЛЬНЕЙШИЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Выше мы убедились, что поведение теплоемкости и магнитной восприимчивости можно успешно объяснить, приняв предположение о существовании вблизи уровня Ферми узкого резонанса или пика в плотности состояний с характерным масштабом $T^* \sim 1-10$ К в системах с тяжелыми фермионами и $T^* \sim 10^2$ К в соединениях с промежуточной валентностью. Большое внимание экспериментаторов было уделено разработке способов установления наличия такого пика и измерению его параметров. Задача эта довольно непростая. Можно извлекать информацию из, так сказать, интегральных величин, например, из термодинамических характеристик типа теплоемкости или магнитной восприимчивости либо из кинетических данных: сопротивления, теплопроводности и т. д. Однако в последнее время все большее значение приобретают различного рода спектроскопические исследования, позволяющие непосредственно изучать характеристики отдельных элементарных возбуждений в системе.

За последние годы исследование этих систем идет очень широким фронтом. Мы не сможем, конечно, рас-

сказать обо всех применяемых методах и полученных результатах, а выделим только некоторые наиболее показательные, на которых можно проиллюстрировать всю необычность этих систем. Простейшие свойства — теплоемкость и магнитная восприимчивость — уже много обсуждались выше. Среди других термодинамических характеристик иногда довольно странно ведет себя тепловое расширение. Вместо обычного поведения — расширения при нагревании — в некоторых объектах, в частности в самых «тяжелых» (CeAl_3 , CeCu_2Si_2), коэффициент линейного расширения при низких температурах меняет знак и становится отрицательным. Происходит это в районе (обычно несколько ниже) той самой характеристической температуры T^* , которая определяет энергетический и температурный масштаб и в других свойствах. Вообще говоря, случаи, когда вещество вместо расширения сжимается при нагревании, известны; однако, что ответственно за такое поведение в системах с тяжелыми фермионами, ясно не до конца.

Упругие характеристики и поведение фононов в системах с тяжелыми фермионами, в которых валентность почти целая, обычно особыми аномалиями не отличаются. Однако в веществах, где валентность сильно отлична от целочисленной и заметно меняется с давлением, часто наблюдается весьма своеобразное поведение решеточных характеристик. Так, сжимаемость этих систем, как правило, значительно больше, чем аналогичных соединений с целой валентностью.

Но еще более яркие аномалии обнаружены при более детальном исследовании колебаний решетки. Как известно, эти колебания бывают продольными и поперечными. И практически всегда продольные имеют более высокую энергию, чем поперечные. В соединении же с промежуточной валентностью SmS (с примесью иттрия) оказалось, что продольные колебания более мягкие, имеют частоту меньшую, чем поперечные. По-видимому, это первый такой пример в физике твердого тела. Это тем более удивительно, что SmS — соединение, весьма похожее на ионные кристаллы с решеткой типа NaCl , а уж в них-то всегда продольные моды намного жестче поперечных.

Объяснение этих особенностей кроется в том, что при сжатии кристалла в подобных системах может изме-

ниться валентное состояние иона. Часть f -электронов при этом уйдет в зону проводимости, и соответственно в кристалле появятся лишние ионы без f -электронов, имеющие меньший ионный радиус. Но это приведет к тому, что решетка дополнительно сожмется. При некоторых условиях этот процесс вообще может стать лавинообразным: некоторое количество электронов уходит с f -уровня в зону \rightarrow решетка дополнительно сжимается \rightarrow при сжатии, как мы знаем, f -уровень поднимается вверх к уровню Ферми, и тем легче возбудить в зону проводимости новые f -электроны, которые и переходят туда, еще больше сжимая решетку... В результате возникает самоускоряющийся процесс.

По-видимому, это один из механизмов, которые делают валентный переход, о котором шла речь в разделе 6, скачкообразным. Но даже если до срыва не доходит, все равно это избыточное сжатие решетки за счет изменения валентности смягчает продольные колебания (при которых как раз редкоземельный ион «поджимается»), но меньше сказывается на поперечных, при которых в основном происходят сдвиговые деформации.

Кстати, здесь уместно вспомнить наше давнее обещание и рассказать, как же измеряется валентность, откуда мы знаем, что валентность, скажем, церия в CeAl_3 близка к трем, а, например, в SmB_6 самарий имеет промежуточную валентность. Простейший метод как раз и основан на том, что ионы с разной валентностью имеют разные ионные радиусы, и соответственно кристаллы, состоящие из них, будут иметь разные значения параметра решетки или удельного объема.

Тогда, зная, скажем, характерные значения параметров решетки в каком-то ряду, например RS , при двухвалентном и трехвалентном состоянии иона R (это может быть любой редкоземельный элемент от La до Lu) и измеряя параметр решетки данного соединения, мы видим, ложится он на кривую, характерную для R^{3+} (в ряду RS так обстоит дело для $R-\text{La}$, Ce , Pr , Gd и большинства других), либо на кривую для R^{2+} (это имеет место для Sm , Eu и Yb) — рис. 12. Если же значение параметра решетки не попадает ни на одну из этих кривых, а лежит где-то между ними — это сигнализирует о том, что и само значение валентности является промежуточным. На рис. 12 такова ситуация с золотой фазой SmS . Из положения соответствующей

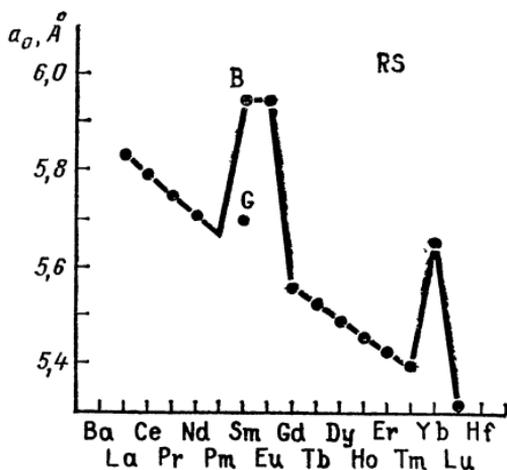


Рис. 12. Изменение параметра решетки в ряду сульфидов редкоземельных металлов RS. Для SmS показаны параметры решетки в двух модификациях: исходной полупроводниковой («черной», B) и «золотой» G

точки на соответствующем графике можно оценить само среднее значение валентности.

На первом этапе исследования систем с валентными флуктуациями это был наиболее употребительный метод идентификации состояний с промежуточной валентностью. Он не потерял своего значения и поныне, но сейчас к нему добавились новые способы, и некоторые из них дают более точные значения валентности.

Так, если ядра соответствующих ионов дают хороший эффект Мёссбауэра (а таков, например, классический мёссбауэровский элемент Eu, который часто обладает и валентной неустойчивостью), то его изучение позволяет очень точно определить валентность и проследить за ее изменением с температурой, давлением и т. д. Дело в том, что положения мёссбауэровских линий, которые можно измерить весьма точно, зависят от валентного состояния иона и заметно различаются, например, для Eu^{2+} и Eu^{3+} . Если же линия лежит между этими характерными значениями, то это, как и в случае параметра решетки, означает промежуточную валентность, а положение ее дает численное значение валентности.

Еще один метод определения валентности связан с изучением рентгеновского излучения или поглощения. Опять же, положение соответствующих линий зависит от валентности иона. Здесь, однако, есть одно существенное отличие от двух других методов, обсуждавшихся выше. Измерение решеточной постоянной — это статический эксперимент. Характерное время в эффекте

Мёссбауэра также сравнительно велико, оно составляет $\sim 10^{-7}$ с, т. е. мы измеряем состоящие системы, усредненное по такому интервалу времени.

Измерение же рентгеновского излучения характеризуется большими энергиями (киловольты, сотни киловольт) и соответственно очень короткими временами, $\sim 10^{-16}$ с. С их помощью мы получаем как бы «мгновенную фотографию» объекта. И если в нем происходят валентные флуктуации с характерными временами, большими, чем это время измерения (а реально, как мы говорили, времена флуктуаций $\sim 10^{-12}$ — 10^{-13} с), то при таких «быстрых» измерениях у нас есть шанс застать некоторые ионы в одном валентном состоянии, скажем, $3+$, а другие — в другом, например $2+$. Тогда в спектре мы получаем две линии или две группы линий, характерных для иона R^{3+} и R^{2+} . Отношение же интенсивностей этих двух линий как раз и показывает нам, сколько в системе тех или иных ионов, т. е. дает сведения о средней валентности.

Правда, в этом методе мы не можем различить статическую смесь ионов разной валентности от истинной промежуточной валентности, при которой все ионы эквивалентны и происходят валентные флуктуации. Это можно установить, рассматривая результаты ряда экспериментов (например, сопоставляя данные по рентгеновскому поглощению и по магнитной восприимчивости).

Все эти методы не свободны от определенных ограничений. К примеру, во многих существует проблема «реперной точки»: чтобы найти валентность, скажем, по параметру решетки или положению мёссбауэровской линии, нам надо достаточно точно знать соответствующие значения для «чистых» валентных состояний, а с ними не всегда все ясно. В частности, в последнее время произошла некая ревизия значений валентности для соединений церия: если раньше окись церия SeO_2 брали в качестве реперного вещества с чисто четырехвалентным церием, то сейчас некоторые исследователи считают, что и в SeO_2 валентность церия не целая, а промежуточная. Кроме того, иногда значения валентности, определенные разными методами, несколько расходятся. Но в целом, имея совокупность разных экспериментальных данных, можно установить наличие промежуточной валентности в том или ином веществе достаточно надежно,

Аналогично обстоит дело и с определением энергетического положения f -уровней. Чаще всего при этом используется метод фотоэмиссии: на кристалл воздействуют жестким излучением — обычно в дальнем ультрафиолетовом и рентгеновском диапазонах (очень удобно при этом использовать синхротронное излучение), кванты этого излучения выбивают из образца электроны и, измеряя энергию вылетевших фотоэлектронов и зная энергию исходных квантов, определяют, с какого уровня энергии вылетел тот или иной электрон. При этом, однако, имеется свое осложнение: выбитый электрон оставляет в ионе дырку, которая своим кулоновским потенциалом сильно возмущает все электронные состояния, сдвигая их энергию. Это так называемое взаимодействие в конечном состоянии сильно модифицирует и фотоэмиссионные спектры, так что в результате энергии соответствующих пиков в спектре могут не совпадать с истинными энергиями уровней.

Эти трудности необходимо иметь в виду, интерпретируя результаты экспериментов. Тем не менее с учетом этих оговорок техника фотоэмиссии оказывается очень мощным инструментом для изучения именно глубоко лежащих, внутриионных электронных состояний и изменений, происходящих в них при валентных переходах.

Вернемся к обсуждению свойств систем с валентными флуктуациями и кратко обсудим еще их кинетические характеристики.

Необычное поведение электросопротивления, показанное на рис. 3, производит впечатление одного из наиболее странных их свойств. Действительно, мы привыкли, что в металлах сопротивление увеличивается с ростом температуры. Обратная зависимость характерна для полупроводников, здесь же мы имеем дело с металлами, причем некоторые из них становятся даже сверхпроводниками. И в конце концов при самых низких температурах в чистых образцах сопротивление начинает таки падать. Как же объясняется такое странное поведение?

Частичный ответ на этот вопрос уже был дан в разделе 9. Говоря там об эффекте Кондо, мы начали наш рассказ с описания минимума в сопротивлении; с него началась и вся кондовская эпопея. По существу, то же объяснение роста сопротивления при понижении температуры, которое было дано там, используется сейчас ча-

ще всего и применительно к системам с тяжелыми фермионами.

А именно, при сравнительно высоких температурах (больших T^*) f -центры ведут себя как изолированные примеси и независимо рассеивают электроны проводимости. Причем, как и в случае кондовских примесей, это рассеяние усиливается при понижении температуры. На этом этапе основное различие заключается просто в том, что концентрация этих рассеивателей не мала, а порядка единицы, т. е. порядка полной концентрации атомов в кристалле.

Однако это различие, которое при высоких температурах имеет лишь количественный характер, при низких приводит к качественно иному поведению. Действительно, в случае примесей сопротивление растет вплоть до нулевой температуры, и при $T=0$ оно вполне конечное и большое.

В нашем случае, однако, мы имеем дело не с примесью, а с вполне регулярной, периодической системой. А в этом случае, как известно, никакого остаточного сопротивления при $T \rightarrow 0$ остаться не должно, и сопротивление идеального периодического кристалла при $T=0$ должно обращаться в нуль. Это здесь реально и наблюдается. Рост сопротивления прекращается, оно проходит через максимум и при дальнейшем понижении температуры начинает падать, в идеале — до нуля (реально, конечно, всегда есть какие-то нарушения периодичности, и сопротивление при $T=0$ остается конечным, но это уже другая история). Закон поведения сопротивления при самых низких температурах обычно квадратичный: $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$.

Мы тем не менее пока не объяснили такое поведение сопротивления. Мы только сказали, что оно не противоречит общим принципам и ожиданиям. Как же детально происходит смена режима, почему и когда прекращается кондовский рост сопротивления? По-видимому, дело происходит так.

При высоких температурах каждый f -центр, как мы уже говорили, рассеивает электроны независимо. Рассеяние это обусловлено флуктуациями спина f -электрона в кондовских системах или флуктуациями заряда или валентности в соединениях с промежуточной валентностью. При понижении же температуры устанавливает-

ся корреляция, когерентность в поведении f -электронов на разных центрах. Когерентность эта развивается при температурах ниже некоторой характерной, которая, в общих чертах, порядка той же характеристической температуры T^* , уже не раз возникавшей в нашей истории. При более низких температурах поведение регулярной системы уже не похоже на поведение собрания отдельных, ничего друг о друге не знающих примесей.

В этом новом когерентном режиме мы и можем говорить о том, что сформировалась настоящая система тяжелых фермионов, или тяжелая зона, и описание свойств системы должно уже исходить из этого факта. А для такой регулярной системы, содержащей только тяжелые электроны либо и тяжелые и легкие, уже применимы, можно думать, представления, развитые для обычных металлов.

И действительно, в общих чертах так и происходит: при температурах $T < T^*$ (или $T < T_{\text{ког}}$, если температура полного установления когерентности отличается от T^* — есть указания, что часто $T_{\text{ког}} < T^*$), как мы видели, и термодинамические, и кинетические характеристики ведут себя нормально. Теплоемкость в этой области линейна, $C = \gamma T$ с примерно постоянным значением γ ; магнитная восприимчивость тоже выходит на плато, $\chi = \chi(0)$, как и положено для металла, а сопротивление растет с ростом температуры $\sim AT^2$ (закон, характерный для электрон-электронного рассеяния в узкой зоне). Смена режима от когерентного к некогерентному, «примесному», происходит при $T \sim T^*$, где и наблюдается максимум в сопротивлении.

Мы не будем останавливаться на других свойствах систем с валентными флуктуациями. Достаточно сказать, что, как правило, и в этих характеристиках (например, термоэдс, эффекте Холла и т. д.) также можно выделить две температурные области. При высоких температурах (в соответствующем масштабе — скажем, при $T^* \sim 1$ К уже температуру в 20 К надо считать высокой) поведение системы весьма близко напоминает поведение собрания изолированных примесей с неустойчивой валентностью либо с эффектом Кондо, а при низких температурах свойства системы близки к свойствам обычных металлов, только с очень большой массой всех либо части электронов. Но в чем все же истинная причина

такого гигантского увеличения массы, какова настоящая природа тяжелых фермионов? Знаем ли мы ответ на простой вопрос:

11. ЧТО ЖЕ ТАКОЕ ТЯЖЕЛЫЕ ФЕРМИОНЫ?

Давайте попробуем собрать воедино все те сведения, которые сообщены выше, и посмотрим, достаточно ли их для ответа на поставленный вопрос. Можно сформулировать ряд, по-видимому, достаточно надежных заключений:

— тяжелые фермионы возникают в системах, содержащих недостроенные $4f$ - или $5f$ -оболочки, когда f -оболочка нестабильна, т. е. близка валентная неустойчивость;

— рекордные значения массы, т. е. истинно тяжелые фермионы, наблюдаются в основном в соединениях церия и урана — элементов, лежащих в начале $4f$ - и $5f$ -периодов, причем по крайней мере для церия — при валентности, близкой к целой;

— свойства подобных систем при высоких температурах сходны со свойствами систем с f -примесями такого же типа (с развитыми спиновыми или валентными флуктуациями), а ниже некоторой характерной температуры, в рекордных соединениях по порядку равной $1-10$ К, аналогичны свойствам металлов, в которых масса всех или части электронов чрезвычайно велика, $m^* \sim \sim 10^2-10^3 m_0$;

— среди веществ с тяжелыми фермионами есть магнитные, есть остающиеся в неупорядоченном нормальном состоянии, а есть и сверхпроводящие.

Достаточно ли этих сведений и даже известных более детальных особенностей поведения этих систем, чтобы сделать однозначный вывод о природе самих тяжелых фермионов?

Ясно, что их происхождение тесно связано с наличием неустойчивой f -оболочки. Однако механизм появления прямо на уровне Ферми зоны тяжелых электронов до сих пор точно не выяснен.

Можно выделить в общих чертах две возможности. Первая, с которой мы начинали наше изложение, — это ситуация, когда сам f -уровень выходит на уровень Ферми и при низких температурах образует зону за счет перемешивания f -электронов с электронами проводимости.

В этом варианте тяжелые фермионы — это в основном сами f -электроны, оказавшиеся вблизи ϵ_F и ставшие частично делокализованными. По-видимому, такие системы действительно есть: так, видимо, устроены соединения с промежуточной валентностью, в которых значения эффективной массы, правда, не столь велики. Что же касается истинно тяжелых фермионов, неясно, такова ли в действительности их природа. Против такой простой интерпретации, казалось бы, говорит то, что как раз в этих системах, по крайней мере на основе церия, валентность мало отличается от целой. Кроме того, значения массы тоже кажутся слишком большими.

Это последнее затруднение можно, видимо, преодолеть, если учесть взаимодействие электронов в этой, еще недостаточно узкой зоне с другими возбуждениями: либо с фононами, либо с легкими электронами проводимости, а может быть, и между собой. Все эти три типа взаимодействий могут привести к добавочному сужению зоны и к утяжелению массы. Так, при электрон-фононном взаимодействии это происходит за счет так называемого поляронного эффекта: электрон деформирует решетку возле себя и затем двигается по кристаллу, «волоча» за собой эту «шубу» из деформации. Аналогично взаимодействие с электронами проводимости может привести к образованию «электронного полярона» — сходной перестройки электронов вблизи тяжелого фермиона, которая еще дополнительно увеличивает его массу.

В обоих этих механизмах утяжеления есть свои проблемы. Они хорошо работают для одной тяжелой частицы, но как обстоит дело, если этих частиц много и их «шубы» перекрываются, — пока не вполне ясно. Однако именно наличие большого числа таких частиц может сработать в третьем механизме — утяжелении за счет их взаимодействия между собой. Здесь мы фактически смыкаемся с теми соображениями, которые обсуждались в разделе 4. Там приводились аргументы, что именно взаимодействие между электронами может даже привести к их полной локализации, т. е., иными словами, к тому, что их масса станет бесконечной. Но если мы не перешли этот предел локализации, а только подошли к нему достаточно близко, вещество может остаться металлом, но с очень узкой зоной и с большой эффективной массой. Такой вариант возникновения тяжелых фер-

мионов также широко обсуждается в настоящее время.

Хотя мы начали с модели, когда вблизи уровня Ферми оказываются сами f -электроны, мы незаметно перешли к ситуации, когда генезис, происхождение узкой зоны вблизи ϵ_F не столь существен, а утяжеление приписывается каким-то взаимодействиям в системе. Это вплотную подводит ко второй, альтернативной возможности. Она заключается в том, что тяжелые фермионы — это обычные электроны широкой зоны проводимости, и весь рост эффективной массы приписывается каким-то взаимодействиям, специфическим для этих систем. Возможность подобного утяжеления хорошо известна. Так, во всех металлах масса электронов вблизи уровня Ферми несколько возрастает за счет взаимодействия электронов с решеткой (электрон-фононное взаимодействие). Этот рост, однако, обычно невелик, максимум примерно вдвое. Ясно, что здесь должны работать не фононы, а какие-то другие возбуждения, специфичные именно для редкоземельных систем и актинидов с нестабильной $4f$ -оболочкой.

Один из механизмов такого рода мы уже обсуждали — это эффект Кондо. Действительно, в кондовских системах считается, что сам f -уровень лежит хоть и не глубоко, но все же под уровнем Ферми. Появление же узкого резонансного пика на ϵ_F можно в этом случае объяснить сильным взаимодействием электронов проводимости со спиновыми степенями свободы локализованного f -электрона. В случае кондо-решетки мы должны были бы сказать, что происходит утяжеление, перенормировка массы электронов проводимости не за счет взаимодействия с фононами, а за счет взаимодействия со спиновыми колебаниями, так что электрон одет не в «шубу» из деформации решетки, а в «шубу» из спиновых возбуждений — нечто вроде «магнитного полярона».

Наверное, будут предложены и еще какие-либо механизмы утяжеления электронов; работа в этом направлении пока в самом разгаре. Мне же хотелось бы сделать в заключение этого раздела еще только два замечания.

Первое состоит в том, что, хотя свойства различных соединений с тяжелыми фермионами выглядят весьма сходно и, скорее всего, природа тяжелых фермионов в них одна и та же, в принципе это все же вовсе не обя-

зательно. Так, есть ряд экспериментальных фактов и соображений, показывающих, что «устройство» соединений церия и урана может быть различным. Если в том, что касается соединений церия, более вероятной кажется пока вторая возможность, то в соединениях урана больше оснований ждать, что на уровне Ферми оказывается сама f -зона. Как обстоит дело в реальности — покажут дальнейшие исследования.

Второе замечание связано с тем наблюдением, что тяжелые фермионы появляются в основном в соединениях церия и урана — элементов, начинающих соответственно $4f$ - и $5f$ -периоды. Есть основания полагать, что такое пограничное положение этих элементов имеет большое значение, и оно-то каким-то образом и проявляется в том, что именно в них наблюдаются все обсуждавшиеся выше аномалии. С этой точки зрения валентная неустойчивость — это, по существу, атомное явление, а помещение атома в то или иное окружение в твердом теле только позволяет (или не позволяет) проявиться этой неустойчивости, потенциально заложенной уже в изолированном атоме или ионе.

Интересно, что в атомной физике уже с конца 30-х годов известно подобное явление. Оно называется там «коллапс электронных орбиталей» и заключается в том, что при переходе от одного элемента к другому характер, например $4f$ -орбитали, резко меняется: если для одного атома или иона, например Ba, радиус $4f$ -орбитали велик, $\sim 3 \text{ \AA}$, то уже для соседнего, La, он практически скачком уменьшается, f -орбиталь сжимается и оказывается внутри ионного остова, на расстояниях от ядра $\sim 0,4 \text{ \AA}$. Вполне возможно, что в соединениях церия и урана как раз реализуется переходная ситуация, они лежат на границе такого коллапса, так что f -электрон «не знает», на какую орбиталь, сжатую или раздутую, ему сесть, и «болтается» между ними. По крайней мере промежуточную валентность объяснить с этих позиций можно вполне естественно; в какой мере эти факторы важны для появления тяжелых фермионов — пока не вполне ясно.

12. МЕТАЛЛЫ, ПОЛУПРОВОДНИКИ, МАГНЕТИКИ...

Если бы мы добавили к заглавию этого раздела еще «сверхпроводники», оно звучало бы и более ритмично,

и было бы правильным по существу. Действительно, среди соединений с валентными флуктуациями есть и металлы, и полупроводники, и соединения с магнитным упорядочением, и сверхпроводники. Сверхпроводимость систем с тяжелыми фермионами — настолько интересное явление, что ему мы посвятим отдельный раздел. С металлами мы по преимуществу имели дело на протяжении всего изложения. В этом же разделе мы остановимся в основном на специфике полупроводниковых и магнитупорядоченных систем с флуктуирующей валентностью.

Но сначала еще несколько слов о металлических соединениях. Большая часть систем с промежуточной валентностью и с тяжелыми фермионами — металлы. Правда, температурный ход сопротивления в них не характерен для обычных металлов и металлы они «плохие» — типичные значения сопротивления в них 10^{-4} Ом·см (у хороших металлов типа меди сопротивление при комнатной температуре $\sim 10^{-6}$ Ом·см, а при низких температурах на 3—5 порядков ниже). Однако при $T \rightarrow 0$ и в наших системах сопротивление начинает падать и в идеале стремится к нулю.

Если, однако, посмотреть на экспериментальные данные по сопротивлению различных веществ с валентными флуктуациями, то обнаружится, что существуют соединения, в которых сопротивление растет при понижении температуры, и этот рост не сменяется падением при $T \rightarrow 0$, а продолжается вплоть до самых низких температур. Наиболее изученным примером такого рода является SmB_6 , в котором сопротивление растет при понижении температуры примерно по экспоненциальному закону, характерному для полупроводников.

В течение ряда лет, пока не были получены достаточно качественные кристаллы SmB_6 и на них не были проведены тщательные эксперименты, поведение SmB_6 представлялось загадочным. Внешне он напоминал металл; по разным данным, в нем были и свободные электроны (в частности, существовал линейный вклад в теплоемкость) \leftrightarrow но сопротивление не укладывалось ни в какие «металлические» рамки. Однако в настоящее время ситуацию можно считать практически выясненной. Оказалось, что, несмотря на сильное сходство с металлом, строго говоря, SmB_6 металлом не является, а представляет собой полупроводник. Энергетическая щель в

нем, однако, чрезвычайно мала — она составляет всего около 0,005 эВ, т. е. ~ 50 К (напомним, что в таких классических полупроводниках, как Ge, щель равна 0,67 эВ, а в Si — 1,14 эВ). Обнаружить такую малую щель было непростой задачей, но сейчас это сделано вполне надежно с помощью разных методов.

Ясно, что щель такого порядка проявится только при соответственно низких температурах ($\lesssim 50$ К). Если же температура намного больше щели, например в районе комнатной, то такая малая щель просто не ощущается. С этим и связан квазиметаллический характер SmB_6 при комнатной температуре — сравнительно неплохая проводимость, металлический блеск и т. д. Кроме того, есть некоторые основания полагать, что сама щель уменьшается с ростом температуры.

Сейчас известен ряд соединений с промежуточной валентностью такого полупроводникового типа. Кроме SmB_6 , это «золотая фаза» SmS , TmSe , YbB_{12} . Во всех них щели также малы, того же порядка, что и в SmB_6 .

С чем же связан полупроводниковый характер этих соединений? По-видимому, ключом к объяснению этого явления служит следующее наблюдение. У всех этих веществ есть одна общая особенность: если бы они имели целую валентность, все они были бы настоящими полупроводниками. Реально так и обстоит дело с SmS : в исходной фазе, при атмосферном давлении он полупроводник с небольшой, но все же приличной щелью $\sim 0,3$ эВ. Под давлением же SmS переходит в «золотую» фазу с промежуточной валентностью, которую долго считали металлом; собственно, по ее «металлическому» блеску ее так и называли. Сейчас же выяснилось, что и в этой фазе SmS , как и SmB_6 , строго говоря, является полупроводником, но с очень малой щелью.

Так вот, тот факт, что в фазе с целой валентностью все эти системы были бы полупроводниками, с пустой зоной проводимости, означает, что, когда они переходят в фазу с промежуточной валентностью, все электроны, оказавшиеся в зоне проводимости, — это бывшие f -электроны, перешедшие туда с f -уровней. Но в этом случае на f -уровнях останется ровно столько же пустых мест, дырок, несущих положительный заряд. И эти положительные дырки притягивают отрицательные электроны проводимости и могут связать их — возникнет образо-

вание, которое в физике полупроводников называется экситоном.

Условия для такого обратного «слипания» электронов проводимости и f -дырок наилучшие при равенстве их концентраций. По-видимому, такой процесс и приводит к образованию малой энергетической щели, которая существует в этих соединениях. С этой точки зрения их можно было бы назвать «экситонными диэлектриками» — термин, который уже давно фигурирует в литературе по физике твердого тела, пока главным образом в теоретических статьях. Возможно, что теоретические концепции, развитые в этих работах, как раз и реализуются в полупроводниковых соединениях с промежуточной валентностью. В интерметаллических же соединениях, в которых изначально есть много «лишних» электронов проводимости, такое состояние не возникает.

Еще один своеобразный класс соединений — это вещества, в которых, несмотря на сильно развитые спиновые или валентные флуктуации, все же выживает магнитный порядок. Таких систем известно довольно много; по нашей классификации они относятся к типу IIa на рис. 11. Оказывается, что сам характер магнитного упорядочения в них часто бывает весьма своеобразным, что, по-видимому, является следствием конкуренции между тенденциями к магнитному упорядочению и к демагнетизации за счет эффекта Кондо.

Прежде всего сам магнитный момент в упорядоченной фазе оказывается в этих системах значительно меньше, чем момент иона со стабильной f -оболочкой. Необычной оказывается и зависимость температуры магнитного упорядочения от давления: вместо типичного роста здесь часто наблюдается падение, что, видимо, связано с более быстрым ростом температуры Кондо при сжатии сравнительно с обменным взаимодействием между центрами, ведущим к упорядочению.

Однако самое любопытное — это те типы магнитных структур, которые при этом возникают. Иногда это структуры, в которых магнитный момент смотрит вдоль одной оси, но меняется по величине по синусоидальному закону, причем период такой структуры несоизмерим с периодом кристаллической решетки. Вообще говоря, в магнетизме сейчас известно много веществ с подобными несоизмеримыми структурами. В них, однако, при низких температурах обычно спин вращается по спирали,

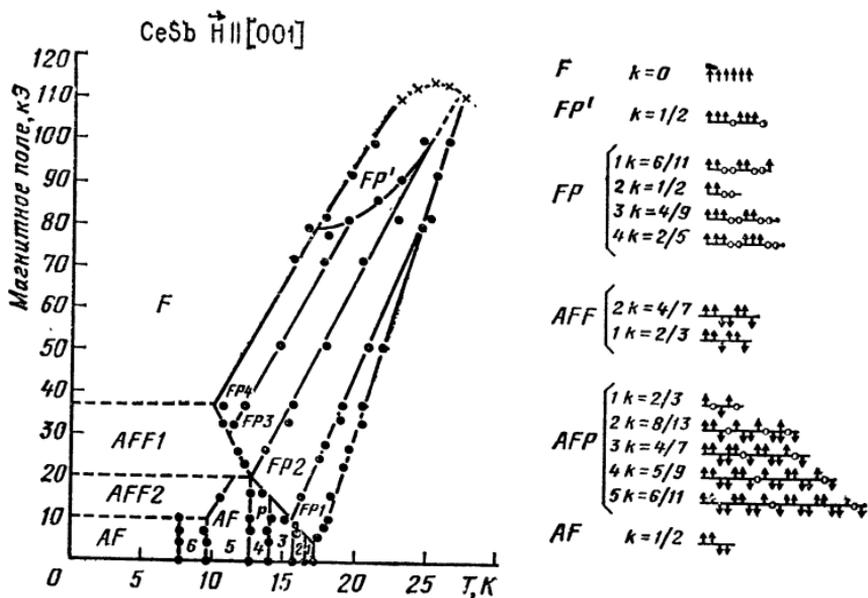


Рис. 13. Фазовая диаграмма CeSb (по данным Россат—Миньо). Справа показано чередование слоев со спинами вверх и вниз и слоев с нулевым спином

сохраняя свою длину (так называемые геликоидальные структуры). В нашем же случае, например в $CeAl_2$ или $CePb_3$, меняется сама величина, а не направление момента. По-видимому, это связано с тем, что при этом колеблется и эффективность кондовского подавления момента.

Еще более ярко проявляются эти особенности в соединении CeSb. В нем тоже, видимо, должна была бы возникнуть несоизмеримая структура, однако вместо этого при изменении температуры идут скачки между разными соизмеримыми фазами, но с такими странными периодами, как $4/7$, $6/11$ и т. д. Это явление сейчас известно также и для других твердых тел, но уникальная особенность CeSb, кроме удивительного богатства фаз (рис. 13), — это то, что наряду с узлами (или целыми плоскостями), где спины смотрят поочередно вверх или вниз, здесь есть и плоскости, в которых вообще нет момента, несмотря на наличие в них атомов церия, ничуть не отличающихся от атомов Ce в соседних плоскостях, где момент есть. Эти «нулевые» узлы или плоскости,

по-видимому, опять существуют только потому, что момент в них исчез из-за эффекта Кондо.

И наконец, совершенно своеобразный класс магнитных соединений с промежуточной валентностью представляют собой соединения тулия. До сих пор, когда мы обсуждали магнитные свойства наших систем, мы всегда имели в виду случай, когда из двух находящихся «в резонансе» валентных конфигураций, между которыми происходят флуктуации, одна была немагнитной. Очевидно, так обстоит дело в соединениях церия: там близкими по энергии оказываются состояния Ce^{3+} , в котором есть один электрон на f -оболочке (конфигурация $4f^1$), и Ce^{4+} с пустой оболочкой ($4f^0$). И ясно, что в Ce^{4+} магнитного момента нет.

Так же обстоит дело и в системах на основе большинства других редкоземельных элементов, дающих соединения с промежуточной валентностью. Эти элементы уже перечислялись выше: кроме церия, также самарий, европий, тулий и иттербий. Магнитный момент f -оболочки в соответствующем ионе характеризуется квантовым числом J — полным моментом иона: если $J=0$, ион немагнитный, а $J \neq 0$ — магнитный. Состояния редкоземельных ионов, между которыми происходят переходы, и соответствующие значения моментов приведены в таблице.

Ион	Ce^{3+}	Ce^{4+}	Sm^{2+}	Sm^{3+}	Eu^{2+}	Eu^{3+}	Tm^{2+}	Tm^{3+}	Yb^{2+}	Yb^{3+}
Заполнение f -уровня	$4f^1$	$4f^0$	$4f^6$	$4f^5$	$4f^7$	$4f^6$	$4f^{13}$	$4f^{12}$	$4f^{14}$	$4f^{13}$
J	$5/2$	0	0	$5/2$	$7/2$	0	$7/2$	6	0	$7/2$

Видно, что почти во всех случаях одно из двух состояний, между которыми происходят переходы, — немагнитное. Исключение составляет тулий (сейчас для него принято обозначение Tm вместо фигурировавшего лет сорок назад и иногда еще встречающегося Tl). В тулии обе конфигурации имеют $J \neq 0$ и являются

магнитными. Если тулий образует соединение с промежуточной валентностью, то в нем будет смешиваться не магнитная конфигурация с немагнитной, как во всех обсуждавшихся ранее случаях, а две магнитные. И оказывается, что при этом валентные флуктуации не подавляют магнетизм и промежуточная валентность сосуществует с магнитным упорядочением. Наиболее интересный пример таких соединений — $TmSe$. В нем валентность тулия «сильно нецелая» и имеется довольно своеобразное магнитное упорядочение. Самое интересное при этом, что сам механизм магнитных взаимодействий здесь существенно связан с валентными флуктуациями. Оказывается, что валентные флуктуации на двух соседних ионах приводят к тому, что спины этих ионов стремятся выстроиться параллельно друг другу, т. е. возникает тенденция к ферромагнетизму.

Это можно понять таким образом. Пусть у нас есть два иона с нецелой валентностью, скажем, имеющих в среднем по полтора электрона (3 электрона на два центра), и пусть вначале на ионе a сидят два электрона, а на ионе b — один. Из-за сильных внутриатомных взаимодействий спины обоих электронов на ионе a обычно становятся параллельными. В результате валентных флуктуаций состояния ионов могут измениться, так что «лишний» электрон с иона a перескочит на ион b , сохранив, естественно, свой спин. И, перейдя туда, за счет тех же внутриатомных взаимодействий он «подтянет» спин иона b в ту же сторону.

В результате все спины станут параллельны, и возникнет ферромагнитное упорядочение. В $TmSe$ так и происходит: сначала было теоретически предсказано, а затем обнаружено и экспериментально, что, если менять валентность Tm (это можно делать, заменяя Se на Te) так, чтобы она приближалась к $+2,5$, возникнет ферромагнетизм (соединения с целой валентностью, содержащие Tm^{2+} и Tm^{3+} , обычно имеют антиферромагнитное упорядочение). Кстати, описанный механизм ферромагнитного упорядочения, называемый «двойной обмен», является одним из наиболее вероятных кандидатов на объяснение ферромагнетизма таких веществ, как железо и никель. Он был предложен для этой цели еще в 40-х годах. Удивительно, как эта старая идея вновь «заиграла» в соединениях с промежуточной валентностью.

13. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ СИСТЕМ С ТЯЖЕЛЫМИ ФЕРМИОНАМИ

Наконец перейдем к самому, наверное, волнующему вопросу — сверхпроводимости систем с тяжелыми фермионами. Почему обнаружение сверхпроводимости в этих системах показалось столь удивительным? Дело тут в следующем. На протяжении всего нашего изложения мы практически постоянно, в том или ином контексте, упоминали понятия, относящиеся к науке о магнетизме. И это не случайно: из уже сказанного должно быть ясно, что эти системы весьма близки к магнитным. В них «почти есть» локализованные магнитные моменты, магнитная восприимчивость их чрезвычайно высока, f -электроны дают такое магнитное явление, как эффект Кондо.

И тем не менее вместо того, чтобы стать истинно магнитными или хотя бы остаться немагнитными, но нормальными, некоторые из этих систем переходят в сверхпроводящее состояние. В то же время хорошо известно, что между сверхпроводимостью и магнетизмом существует сильнейший антагонизм. Он связан с двумя обстоятельствами. Прежде всего из-за отсутствия сопротивления в сверхпроводнике, помещенном в магнитное поле, возникают незатухающие токи, направленные так, что их магнитное поле полностью компенсирует внутри сверхпроводника внешнее поле. Иными словами, магнитное поле выталкивается из сверхпроводника — это знаменитый эффект Мейснера.

Есть и еще один фактор, для нас более существенный. Как сейчас известно, сверхпроводимость связана с тем, что электроны как бы слипаются в так называемые куперовские пары, в которых обычно спины обоих компонентов направлены противоположно. Следовательно, суммарный спиновый момент пары равен нулю; нулевым оказывается и орбитальный момент (момент количества движения электронов друг относительно друга). В результате пара оказывается немагнитным и достаточно изотропным образованием.

Магнитное поле (если оно все же проникнет в сверхпроводник), а также действие, например, магнитных примесей как бы «растаскивает» электроны куперовской пары, имеющие противоположные спины, тем самым разрушая сверхпроводимость. Именно поэтому в течение

долгого времени считалось, что магнетизм и сверхпроводимость взаимоисключающие явления.

Правда, в последнее время обнаружены магнитные сверхпроводники; они описаны, например, в недавней брошюре А. И. Буздина и В. В. Мошалкова (см. литературу). В большинстве этих систем, однако, за магнетизм и сверхпроводимость ответственны разные группы электронов; обычно это локализованные f -электроны и электроны проводимости. И из-за специфики структуры этих веществ связь между этими двумя подсистемами слаба. Именно поэтому в них и наблюдается одновременно поведение, свойственное каждой из этих групп электронов самой по себе (хотя есть и важные следствия пусть слабого, но все же существующего взаимодействия между ними).

Ситуация в сверхпроводниках с тяжелыми фермионами выглядит совершенно иначе. Есть основания полагать, что в них как магнитные характеристики, так и сверхпроводимость связаны с одними и теми же электронами. И хотя вопрос о том, какие именно электроны в них сверхпроводят, еще до конца не решен, ясно по крайней мере, что вся ситуация здесь существенно отличается от более традиционных магнитных сверхпроводников.

А поскольку, как сейчас думают, сверхпроводимость все же связана с «почти магнитными» тяжелыми электронами, и возникла мысль, что она имеет здесь какой-то другой характер, которому магнетизм не противопоставлен, а, наоборот, само появление сверхпроводимости обусловлено магнитными взаимодействиями.

Стимулом к развитию таких предположений было то, что в природе уже существует одна система, в которой нечто подобное имеет место, — это сверхтекучая квантовая жидкость гелий-3. Правда, это не сверхпроводник, но явление сверхтекучести имеет много общего со сверхпроводимостью, тем более сверхтекучесть в ^3He . Дело в том, что ядра атомов ^3He содержат нечетное число нуклонов — два протона и один нейтрон — и их спин полуцелый, т. е. они, как и электроны, являются фермионами. И как и в сверхпроводниках, сверхтекучесть ^3He обязана спариванию двух атомов ^3He . Однако в отличие от обычных сверхпроводников в этой паре суммарный орбитальный и спиновый моменты равны не нулю, а единице. Это приводит к массе нетривиальных

следствий, к тому, что физика сверхтекучего ^3He существенно богаче, чем первой известной сверхтекучей жидкости — ^4He . В случае, если бы что-то подобное реализовалось в сверхпроводниках, аналогичное аномальное и даже более богатое поведение можно было бы ожидать и в них.

Как же развивалась эта история, какие экспериментальные факты заставили сделать такое предположение и какова ситуация в настоящий момент?

Впервые сверхпроводимость в системах с тяжелыми фермионами была обнаружена в 1979 г. в CeCu_2Si_2 . В течение ряда лет это открытие не привлекало к себе особого внимания и считалось, по-видимому, какой-то случайной игрой природы. Ситуация резко изменилась, когда в 80-х годах были обнаружены подряд еще две системы этого типа: в 1983 г. UBe_{13} , а в 1984 г. — UPt_3 . И особый всплеск всеобщего интереса начался с 1984 г., когда на основе экспериментальных и теоретических соображений была высказана гипотеза о возможном нетривиальном характере сверхпроводящего спаривания в этих системах.

Теоретические аргументы мы более или менее уже качественно изложили: это близость системы к магнетизму, тесная аналогия с ^3He . Действительно, магнетизм губителен для обычной сверхпроводимости с так называемыми синглетными парами (у которых полный спин и орбитальный момент равны нулю). Однако, если, скажем, спин пары равен 1, сама пара является магнитной, и, естественно, магнитные взаимодействия не мешают, а помогают образованию пары.

Это все, однако, были бы только умозрительные заключения, если бы не существовало реальных фактов, которые, возможно, подтверждают такую точку зрения (почему мы выражаемся так осторожно, со многими оговорками, так сказать, в сослагательном наклонении, будет ясно из дальнейшего). Первым свидетельством такого рода было обнаружение в 1984 г. того факта, что теплоемкость в сверхпроводящем состоянии ведет себя не так, как в обычных сверхпроводниках.

Мы уже неоднократно говорили об электронной теплоемкости, которая в нормальных металлах ведет себя как $C = \gamma T$. Связан этот закон с тем, что электроны в металлах имеют непрерывный энергетический спектр и при изменении температуры могут изменить свою энер-

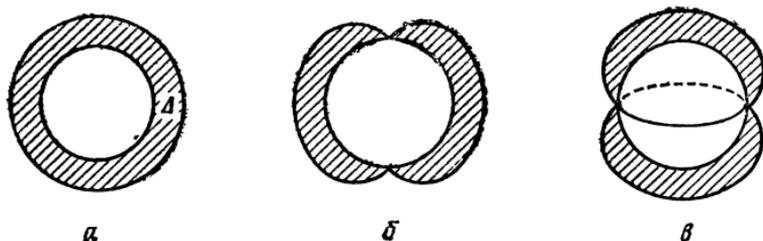


Рис. 14. Энергетическая щель на поверхности Ферми при разных типах спаривания: *a* — обычные сверхпроводники; *b* — щель при аномальном спаривании, обращающаяся в нуль в точках (в «полюсах»); *в* — щель, обращающаяся в нуль на линиях (на «экваторе»)

гию на сколь угодно малую величину. Сверхпроводники же характеризуются тем, что в них возбуждения имеют некоторую минимальную энергию — в спектре существует так называемая энергетическая щель (рис. 14*a*). Тогда поглощение тепла при нагревании, которое и определяет теплоемкость, может идти только за счет возбуждений с перебросом через энергетическую щель Δ , а этот процесс при низких температурах экспоненциально слаб, что и дает стандартную зависимость теплоемкости в сверхпроводящем состоянии

$$C \sim \exp(-\Delta/T).$$

Так вот, измерения показали, что теплоемкость в UBe_{13} следует не этому закону, а идет примерно по закону $C \sim T^3$. Но это как раз ход, характерный для сверхтекучей фазы ${}^3\text{He}$ с его анизотропным спариванием! (Точнее, так происходит только в одной из сверхтекучих фаз ${}^3\text{He}$, в так называемой А-фазе.)

Последующие эксперименты показали, что и поведение других характеристик сверхпроводников с тяжелыми фермионами (теплопроводность, затухание ультразвука и т. д.), которые в обычном случае должны были бы следовать экспоненциальной зависимости (по тем же причинам — экспоненциально малое количество возбуждений при низких температурах), в этих системах, как правило, зависят от температуры степенным образом. Такое поведение этих величин и трактуется часто как довод в пользу нетривиального характера сверхпроводимости в системах с тяжелыми фермионами.

Объяснение такого поведения в этой картине следу-

ющее. При образовании пары электронов, скажем, с моментом $l=1$ и спином $S=1$ состояние ее оказывается анизотропным: оно будет зависеть от того, куда направлены соответствующие векторы l и S . В результате возможно (так это или нет, зависит уже от более тонких деталей, на которых мы здесь не можем останавливаться), что итоговая щель в энергетическом спектре также будет анизотропной и, в частности, может обращаться в нуль в каких-то определенных направлениях.

Поскольку энергия электрона в металле зависит от трех компонент его импульса, граница занятых состояний в трехмерном пространстве представляет собой поверхность — так называемую ферми-сферу. В обычных сверхпроводниках энергетическая щель существует на всей этой сфере. При анизотропном же спаривании щель может обратиться в нуль, причем либо в каких-то точках на ферми-сфере (рис. 14б), либо на линиях (рис. 14в). Но если дело обстоит бы так, то для создания элементарных возбуждений не везде требовалось бы преодолевать щель Δ ; существовали бы и возбуждения со сколь угодно малыми энергиями (хотя их было бы очень мало при щели, обращаемой в нуль в точках, и несколько больше — на линиях). Соответственно вместо экспоненциальных здесь наблюдались бы и более слабые, степенные зависимости всех величин от температуры.

Возможно, такая интерпретация сверхпроводящих свойств систем с тяжелыми фермионами действительно окажется правильной. Однако полной ясности в этом вопросе еще нет. Прежде всего есть и попытки объяснить наблюдаемые неэкспоненциальные зависимости в рамках более традиционных представлений о синглетной сверхпроводимости, учтя в дополнение такие факторы, как влияние сильного спин-орбитального взаимодействия, действия спиновых флуктуаций и т. д.

С чисто экспериментальной точки зрения сами по себе более «хитрые» температурные зависимости также еще ничего не доказывают. Так, сравнение экспериментальных данных показало, что в соответствующем масштабе кривая зависимости теплоемкости от температуры для $U\text{Be}_{13}$, которая и послужила первым толчком для предположений о нетривиальном характере сверхпроводимости в нем, в точности совпадает с кривой зависимости $C(T)$ для такого классического сверхпроводника,

как свинец, для которого справедливость обычной картины образования пар не вызывает сомнений.

Кроме того, есть и ряд других экспериментов, например, по эффекту Джозефсона в CeCu_2Si_2 , которые трактуются как свидетельствующие об обычном, синглетном характере сверхпроводимости. В общем, вопрос этот сейчас — один из самых дискуссионных, новые результаты появляются практически непрерывно, и будем надеяться, они прояснят эту запутанную ситуацию. Пока же неясно по-настоящему даже, какие именно электроны ответственны за сверхпроводимость, помогают ли тяжелые электроны сверхпроводимости или только мешают ей и т. д. Тем не менее очевидно, что само открытие сверхпроводников с тяжелыми фермионами есть одно из самых интересных за последние годы событий в физике твердого тела.

Заключая этот раздел, отметим еще следующее. Хотя основное внимание сейчас уделяется истинно тяжелофермионным сверхпроводникам — CeCu_2Si_2 , UBe_{13} и URu_2Si_2 , среди подобных соединений есть и материалы, заполняющие «промежуток» между ними и обычными сверхпроводниками. Так, среди сверхпроводников на основе урана есть такие, как URu_2Si_2 ($\gamma=80$), U_2PtC_2 ($\gamma=75$), U_6Fe ($\gamma=25$) и т. д.; аналогичные системы есть и среди соединений церия. Несомненно, изучение всей совокупности таких сверхпроводников может помочь выяснению ситуации, позволит вскрыть имеющиеся тут закономерности, узнать, начиная с какого «места» происходит — если действительно происходит — изменение характера спаривания и появление новых, нетривиальных типов сверхпроводимости.

14. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог, попробуем кратко суммировать, что же мы знаем о необычных электронных состояниях в соединениях редких земель и актинидов.

Видно, что мы столкнулись здесь с нестандартной ситуацией: электронные состояния во многих отношениях имеют промежуточный характер — между локализованными и коллективизированными, между магнитными и немагнитными. Ясно, что связано это с нестабильностью 4f- и 5f-оболочек. То, что получается в результате — это электроны металлические, коллективни-

зированные, но на которые каким-то образом частично переносятся свойства, характерные для локализованных f -состояний. Одним из наиболее ярких следствий этого является сильнейшее возрастание эффективной массы электронов, проявляющееся практически во всех свойствах этих систем, причем экспериментальные эффекты здесь обычно чрезвычайно велики, отличия от обычных металлов — на порядки величин.

Однако детальный механизм появления тяжелых фермионов неясен: есть ли это сами f -электроны или же обычные электроны проводимости утяжеляются за счет каких-то взаимодействий с f -подсистемой? Неясен также вопрос о взаимодействиях между самими тяжелыми электронами и о следствиях, к которым оно может привести (магнитное упорядочение? кристаллизация? сверхпроводимость?). Как видно, вопросов пока больше, чем ответов.

В то же время прогресс в экспериментальных исследованиях здесь весьма велик. Синтезировано уже очень много подобных систем. Для их исследования применены практически все известные в физике твердого тела методы и накоплен огромный экспериментальный материал. Обнаружено много неожиданных эффектов. В общем, ясно, что, по существу, открыт целый новый своеобразный класс материалов во многом с уникальными свойствами.

При обсуждении новых классов систем или явлений обычно возникают также вопросы о возможных перспективах практических применений. В этом отношении соединения с валентными флуктуациями пока в основном не вышли из стадии чисто научных исследований. Делаются первые попытки использовать некоторые их уникальные физические свойства, такие, например, как большие значения термоэдс. Фазовый переход с изменением валентности в SmS , сопровождающийся резким изменением оптических свойств поверхности, предлагали использовать для записи информации.

Есть и другие перспективы использования особенностей поведения отдельных веществ. Однако, как заметил известный физик Ф. Андерсон, по-видимому, потенциально наиболее важным может быть применение самих этих веществ и использование развитых при их исследовании представлений в катализе: большинство хороших катализаторов как раз и является веществами с

переменной валентностью. Вообще, как это часто бывает, все возможные выходы в практику предсказать заранее трудно, но несомненно, что хорошая физика — а здесь она явно чрезвычайно богата и интересна — рано или поздно найдет себе дорогу к практическим применениям.

Итак, мы подошли к концу нашего изложения. Но несомненно, не к концу изучения этого удивительного нового класса объектов — соединений с промежуточной валентностью и с тяжелыми фермионами. Исследования их еще в самом разгаре, каждый день может принести новую неожиданную информацию. На многие вопросы ответа еще нет, хотя какие-то качественные контуры общей схемы, постепенно заполняемой необходимыми деталями, уже существуют. Я могу только надеяться, что мне удалось донести до читателя ту атмосферу всеобщего интереса и воодушевления, которая окружает сейчас всю эту область исследований.

ЛИТЕРАТУРА

Хомский Д. И. Проблема промежуточной валентности // Успехи физических наук. — 1979. — Т. 129. — Вып. 3. — С. 443.

Алексеевский Н. Е., Хомский Д. И. Сверхпроводники с тяжелыми фермионами // Успехи физических наук. — 1985. — Т. 147. — Вып. 4. — С. 767.

Буздин А. А., Мощалков В. В. Экзотические сверхпроводники. — М.: Знание, 1985.

Мощалков В. В., Брандт Н. Б. Немагнитные кондо-решетки // Успехи физических наук. — 1986. — Т. 149. — С. 585.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	3
2. Некоторые основные экспериментальные факты	6
3. Электроны в кристаллах	11
4. Все ли диэлектрики одинаковы?	14
5. Как устроены редкоземельные соединения	16
6. Валентная неустойчивость	17
7. Состояние с промежуточной валентностью	23
8. Объяснение основных экспериментов в простейшей модели	28
9. Кондо-решетка	32
10. Дальнейшие эксперименты и их интерпретация	38
11. Что же такое тяжелые фермионы?	46
12. Металлы, полупроводники, магнетики	49
13. Сверхпроводимость систем с тяжелыми фермионами	56
14. Заключение	61

Научно-популярное издание

Даниил Ильич Хомский

НЕОБЫЧНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ В КРИСТАЛЛАХ

Главный отраслевой редактор *Л. А. Ерлицыц*

Редактор *К. А. Кутузова*

Мл. редактор *Т. Г. Пантелеева*

Обложка художника *Г. Ш. Басырова*

Худож. редактор *П. Л. Храмцов*

Техн. редактор *Л. А. Солнцева*

Корректор *В. И. Гуляева*

ИБ № 8657

Сдано в набор 31.12.86. Подписано к печати 05.03.87, Т 00408. Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 3,36. Усл. кр.-отт. 3,57. Уч.-изд. л. 3,41. Тираж 35 450 экз. Заказ 7. Цена 11 коп. Издательство «Знание». 101835, ГСП, Москва, Центр, проезд Серова, д.4. Индекс заказа 874004.
Типография Всесоюзного общества «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.

ДОРОГОЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Брошюры этой серии в розничную продажу не поступают, поэтому своевременно оформляйте подписку. Подписка на брошюры издательства „Знание“ ежеквартальная, принимается в любом отделении „Союзпечати“.

Напоминаем Вам, что сведения о подписке Вы можете найти в „Каталоге советских газет и журналов“ в разделе „Центральные журналы“, рубрика „Брошюры издательства „Знание“.

Цена подписки на год 1 р. 32 к.



СЕРИЯ

ФИЗИКА