

01

Расчет объемного эффекта при электронно-топологическом фазовом превращении в чистом церии

© С.А. Пономарева,¹ Ю.Н. Коваль,¹ А.П. Пономарев²

¹ Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, 03680 Киев, Украина

e-mail: Sv-Ponomaryova@yandex.com

² IntroPro, 03040 Киев, Украина

(Поступило в Редакцию 22 ноября 2011 г.)

В рамках микроскопической модели Фаликова–Рамиреза–Кимбелла получено аналитическое выражение для оценки объемного эффекта, сопровождающего электронно-топологический фазовый переход в чистом церии.

Введение

Специфические свойства редкоземельных металлов (РЗМ) и сплавов на их основе обусловлены особенностями их электронного строения. В частности, в лантаноидах не полностью заполнена внутренняя оболочка $4f$ и существуют вакантные уровни $5d$. В ряде РЗМ наблюдаются фазовые переходы, вызванные изменением электронной зонной структуры — так называемые электронно-топологические фазовые превращения (ЭТФП). Наиболее детально они исследованы для церия и сплавов на его основе.

В чистом церии при определенных внешних условиях ($T \approx 100$ К и $p \approx 10^5$ Па [1] или $T \approx 300$ К и $p \approx 0.767$ ГПа [2]) наблюдается ЭТФП $\gamma \rightarrow \alpha$. Он вызван потерей устойчивости оболочки $4f$ [3] вследствие сближения энергетических уровней с различным заполнением электронных орбиталей (например, уровней $4f^n$ и $4f^{n-1} + (sd)$). В результате сближения уровней становится возможным переход электронов из уровня f в зону проводимости, что, в свою очередь, приводит к изменению валентности материала.

В ряде экспериментальных и теоретических работ [1–16] исследовано влияние превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ на физические свойства церия (магнитные, электро-резистивные, термоэлектрические и др.). Теоретическая модель ЭТФП в церии, описывающая взаимодействие электронов при переходе, известна как модель Фаликова–Рамиреза–Кимбелла [3–6]. Первоначально модель была разработана для переходов между полупроводниковым и металлическим состояниями [4,5] и обобщена на ЭТФП в редкоземельных металлах в [6].

В настоящей работе получено простое феноменологическое соотношение для оценки объемного эффекта ЭТФП $\gamma \rightarrow \alpha$, происходящего в чистом церии под влиянием изменения температуры. Для описания взаимодействия между электроном f атомного остова и вакантным квантовым состоянием на уровне s зоны проводимости использованы основные положения модели Фаликова–Рамиреза–Кимбелла.

Основные термодинамические соотношения

Рассмотрим ЭТФП $\gamma \rightarrow \alpha$ в церии, происходящий вследствие изменения температуры. Используем в качестве термодинамического потенциала для описания состояния системы свободную энергию Гельмгольца:

$$F(T, v) = E - TS, \quad (1)$$

где F — свободная энергия, v — атомный объем, S — энтропия, T — температура, E — внутренняя энергия.

Продифференцировав левую и правую части (1) по температуре и считая, что внешнее давление p постоянно и равно атмосферному, получим

$$\frac{dF}{dT} = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T \frac{\partial v}{\partial T}. \quad (2)$$

Используя известные термодинамические соотношения [17], изменение объема вследствие ЭТФП можно выразить в виде

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{1}{p} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p T - \frac{dE}{dT} \right]. \quad (3)$$

Оценка объемного эффекта при ЭТФП

Представим внутреннюю энергию системы в виде суммы двух слагаемых — энергии электронно-решеточного взаимодействия (точнее, взаимодействия между электроном в зоне проводимости и ионным „остовом“) E_{lat} и энергии взаимодействия электрона f с вакантной позицией на уровне s зоны проводимости — E_{el} :

$$E = E_{\text{lat}} + E_{\text{el}} \quad (4)$$

(в соответствии с подходом, изложенным в [3]).

Приведем основные приближения модели Фаликова–Рамиреза–Кимбелла [4–6]:

- все взаимодействия между электронами считаются короткодействующими, т.е. не равными нулю для электронов только в пределах одной элементарной ячейки,

- взаимодействие между двумя электронами уровня f одного и того же атома считаются бесконечно большим,
 - взаимодействие между электронами на уровне f и электронами или вакантными позициями в зоне проводимости — постоянная величина с точностью до знака,
 - взаимодействием между квазичастицами, спиновым взаимодействием и гибридизацией $f-s$ пренебрегаем.
- Учитывая приведенные приближения, гамильтониан системы принимает вид

$$H = \sum_k \varepsilon_k a_k^+ a_k + E_0 \sum_k c_m^+ c_m + \frac{G}{N} \sum_{k,m} a_k^+ a_k c_m^+ c_m, \quad (5)$$

где a_k^+ , c_k^+ — операторы рождения электрона s в зоне проводимости и электрона f в позиции m .

Первое слагаемое гамильтониана описывает энергию электронов проводимости, второе — энергию локализованных электронов f , последнее выражает взаимодействие между электронами f и s [7]. В рамках рассмотренной модели E_{el} можно представить в виде

$$E_{el} = \langle H \rangle = (G - \varepsilon)n_s + \frac{1}{2\rho} n_s^2 - G n_s^2, \quad (6)$$

где ρ — плотность электронных состояний в зоне проводимости, G — энергия кулоновского взаимодействия, ε — энергия электронов на f -уровне, n_s — изменение валентности материала в результате фазового превращения. В данном случае именно n_s можно считать параметром порядка при ЭТФП.

Положение уровня f существенно зависит от атомного объема [3,7]. В линейном приближении зависимость энергии уровня f от объема имеет вид

$$\varepsilon(v) = \varepsilon(v_0) + \beta(v_0 - v), \quad (7)$$

где v_0 — исходный атомный объем, v — объем атома после реализации фазового превращения, $\beta > 0$ — феноменологический параметр. Физический смысл β следующий: минимальное значение давления, которое вызывает фазовое превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ в церии при комнатной температуре.

Зависимость энергии взаимодействия электрона и вакансии от температуры имеет вид

$$\frac{dE_{el}}{dT} = \left(\frac{\partial E_{el}}{\partial v} \right) \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right). \quad (8)$$

Из соотношений (5)–(7) получим

$$\frac{dE_{el}}{dT} = \beta n_s \frac{\partial v}{\partial T}. \quad (9)$$

Согласно первому началу термодинамики, изменение внутренней энергии термодинамической системы состоит из работы δA , которая выполняется при фазовом превращении и теплоты δQ , которая при этом выделяется:

$$dE_{lat} = \delta A + \delta Q. \quad (10)$$

При изобарном процессе работа имеет вид

$$\frac{dA}{dT} = -p \frac{dv}{dT}. \quad (11)$$

Значение теплоты получим, исходя из

$$\frac{dQ}{dT} = dS + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (12)$$

С учетом (9)–(12) получим

$$\frac{dE}{dT} = -p \frac{dv}{dT} + dS + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p + \beta n_s \frac{\partial v}{\partial T}. \quad (13)$$

Согласно определению теплоемкости, при постоянном давлении

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{dS}{dT} \right)_p. \quad (14)$$

В области низких температур ($T < \Theta$, где Θ — температура Дебая) имеет место условие $C_p \approx C_v$, и для расчета можно использовать соотношение для теплоемкости в приближении Дебая [18]

$$C_v \approx \frac{12}{5} \pi^4 k_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3. \quad (15)$$

Изменение энтропии можно выразить в виде

$$\Delta S = \frac{4}{5} \pi^4 k_B \left(\frac{1}{\Theta} \right)^3 (T_1^3 - T_2^3), \quad (16)$$

T_1 и T_2 — температуры, которые отвечают границам интервала реализации фазового превращения. Из (13) и (16) следует соотношение для изменения объема при фазовом превращении

$$\frac{dv}{dT} = \frac{-\frac{4}{5} \pi^4 k_B \left(\frac{1}{\Theta} \right)^3 (T_1^3 - T_2^3)}{\beta n_s}. \quad (17)$$

Полученный знак „минус“ в соотношении (17) свидетельствует об уменьшении объема при фазовом превращении в церии, что наблюдается экспериментально [10–16].

Таким образом, предложенную оценку объемного эффекта для чистого церия можно считать нулевым приближением для оценки объемного эффекта при фазовых превращениях в сплавах на основе церия. Также соотношение (17) позволяет связать реально измеримые экспериментальные параметры с расчетными параметрами.

Авторы выражают признательность проф. В.А. Львову за проявленный интерес к работе.

Список литературы

- [1] *McHargue C.J., Yakel H.L.* // Acta Met. 1960. Vol. 8. P. 637–645.
- [2] *King E., Lee J.A., Harris I.R., Smith T.F.* // Phys. Rev. B. 1970. Vol. 1. N 4. P. 1380–1381.

- [3] Хомский Д.И. // УФН. 1970. Т. 129. № 3. С. 443–485.
- [4] Falikov L.M., Kimball J.C. // Phys. Rev. Lett. 1969. Vol. 22. N 19. P. 997–999.
- [5] Ramirez R., Falikov L.M. // Phys. Rev. B. 1970. Vol. 2. N 8. P. 3383–3393.
- [6] Ramirez R., Falikov L.M. // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 3. N 8. P. 2425–2430.
- [7] Кочарян А.Н., Хомский Д.И. // ЖЭТФ. 1976. Т. 2. № 8. С. 767–777.
- [8] Anderson P.W. // Phys. Rev. 1961. Vol. 124. P. 31.
- [9] Coqblin B., Blandin A. // Adv. In Phys. 1968. Vol. 17. P. 281.
- [10] Коваль Ю.Н., Пономарева С.А., Онищенко М.Б. // Металлофизика и новейшие технологии. 2010. Т. 32. № 5. С. 705–715
- [11] Gschneider K.A., Elliot Jr.R.O., McDonald R.R. // J. Phys. Chem. Solids. 1962. Vol. 23. P. 555–566.
- [12] Lawson W., Tang T.-Y. // Phys. Rev. 1949. Vol. 76. P. 301.
- [13] Bridgman P.W. // Proc. Am. Acad. 1948. Vol. 76. P. 55.
- [14] Trombe F., Foex M. // Ann. d. chimie. 1944. Vol. 19. P. 417.
- [15] Schuch A.F., Sturdivant J.H. // J. Chem. Phys. 1950. Vol. 18. N 1. P. 145.
- [16] Кокорин В.В., Черненко В.А. // ФММ. 1985. Т. 60. № 2. С. 285–289.
- [17] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 616 с.
- [18] Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics. Wiley, 8 edition, 2004. 704 p.