

УДК 537.311.31

ОРБИТАЛЬНО-РЕШЕТОЧНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЛАХ

С. В. Бузукин, Г. Г. Халиуллин

Построена теория взаимодействия $4f$ -электронов редкоземельных примесей в металлах с деформациями решетки (орбитально-решеточное взаимодействие). Рассмотрены механизмы (экранированный электронами s -зоны решеточный потенциал, частичное заселение виртуальных $5d$ -состояний, эффекты ковалентности $4f$ - и $5d$ -состояний с зоной проводимости матрицы) в совокупности дают удовлетворительное согласие с экспериментальной величиной взаимодействия в благородных металлах.

1. В определении физических свойств металлов с редкоземельными (РЗ) примесями большую роль играет взаимодействие локализованных магнитных моментов с электрическим полем матрицы. Наряду со статической частью этого взаимодействия — кристаллическим полем (КП), — представляет интерес динамическая — орбитально-решеточное взаимодействие (ОРВ). Оно определяет времена спин-решеточной релаксации, величины магнитострикции, упругих констант и т. п. По измерениям ЭПР [1-3] и магнитострикции [4] накоплен экспериментальный материал о величине ОРВ в благородных металлах. Интерпретация этих данных наталкивается на значительные трудности из-за отсутствия микроскопической теории КП в металлах, которая позволила бы провести расчет взаимодействия f -оболочек примесей с искажениями решетки. Так, простая модель точечных зарядов (ТЗ), а также учет экранирующего действия электронов проводимости [5] в большинстве случаев не дают удовлетворительного описания параметров ОРВ не только по величине, но даже и по знаку [3].

В настоящей работе предложена микроскопическая модель орбитально-решеточного взаимодействия, включающая экранированный потенциал решетки, вклад виртуально-связанных $5d$ -состояний примеси, эффекты ковалентности $4f$ -состояний. Количественные оценки проведены для трехвалентного иона эрбия, внедренного в матрицу благородного металла, и находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

2. Вклад в электростатическую энергию РЗ иона, вызванный деформацией решетки, описывается спин-гамильтонианом ОРВ [1, 3]

$$U = \sum_{n\Gamma\alpha} V_{\Gamma}^{(n)} e_{\Gamma\alpha} O_{\Gamma\alpha}^{(n)}, \quad (1)$$

где $V_{\Gamma}^{(n)}$ — параметры ОРВ; $O_{\Gamma\alpha}^{(n)}$ и $e_{\Gamma\alpha}$ — линейные комбинации операторов-эквивалентов Стивенса ранга n и компонент тензора деформации, преобразующиеся как компонента α неприводимого представления Γ кубической группы. Основным интерес для нас будут представлять $V_{3g}^{(2)}$ и $V_{5g}^{(2)}$, отвечающие взаимодействию с тетрагональными $e_{3g} = 1/2 (2e_{xx} - e_{yy})$ и тригональными $e_{5g} = e_{xy}$ деформациями.

В модели ТЗ

$$V_{3g}^{(2)} = -V_{5g}^{(2)} = -\frac{3Z \langle r^2 \rangle a_j}{d^3} (1 + \sigma^{(2)}), \quad (2)$$

где α_J — фактор Стивенса, $\langle r^2 \rangle$ — второй момент $4f$ -орбитали, Z — валентность иона матрицы, d — расстояние до ближайших соседей РЗ иона, $\epsilon^{(2)}$ — вклад последующих сфер окружения ($\sigma_{\text{ГЛУ}}^{(2)} = -0.4$).

Более точный расчет связан с заменой потенциала ТЗ на экранированный псевдопотенциал. В этом случае потенциал решетки

$$V(\mathbf{r}) = V^{\text{TЗ}}(\mathbf{r}) - \sum_{\mathbf{g}} \exp[i\mathbf{g}\mathbf{r}] \frac{v(\mathbf{g})}{\epsilon(\mathbf{g})} (\epsilon(\mathbf{g}) - 1), \quad (3)$$

где \mathbf{g} — вектор обратной решетки, $v(\mathbf{g})$ — ионный псевдопотенциал, $\epsilon(\mathbf{g})$ — диэлектрическая проницаемость свободных электронов. Расчеты были проделаны для псевдопотенциала «пустого остова» с экранированием в приближении Хартри [6]. Чтобы представить пропорциональный деформации член в (3) в форме (1), необходимо усреднить его по радиальной волновой функции $R_{4f}(r)$ и разложить в ряд по $Y_{lm}(\mathbf{r})$. Для выяснения непрерывной зависимости от размера $4f$ -орбитали возьмем $R_{4f}(r) \sim r^3 \exp[-\alpha r]$. Тогда

$$V_{3g}^{(2)} = -\frac{3Z\langle r^2 \rangle \alpha_J}{d^3} (1 + \epsilon^{(2)} + \lambda_{3g}^{(2)}), \quad V_{5g}^{(2)} = \frac{3Z\langle r^2 \rangle \alpha_J}{d^3} (1 + \epsilon^{(2)} + \lambda_{5g}^{(2)}),$$

$$\lambda_{3g}^{(2)} = \sum_{\mathbf{g}} \gamma [\xi_1(g_3^4 - g_1^2 g_2^2) - 6\xi_2 g_1^2 g_2^2], \quad \lambda_{5g}^{(2)} = -3 \sum_{\mathbf{g}} \gamma [\xi_1 g_1^2 g_2^2 - \xi_2 g_3^4],$$

$$\xi_1 = gr_c \sin(gr_c) G_1 \chi + \cos(gr_c) \left(2G_2 \chi + \frac{G_1 \eta}{\epsilon(\mathbf{g})} \right), \quad \xi_2 = \cos(gr_c) G_1 \chi,$$

$$\chi = \frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - g^2}{8k_F g} \ln \left| \frac{2k_F + g}{2k_F - g} \right|, \quad \eta = \frac{1}{2} + \frac{12k_F^2 - g^2}{8k_F g} \ln \left| \frac{2k_F + g}{2k_F - g} \right|,$$

$$\gamma = \frac{16\sqrt{2}k_F [1 + y]^{-9}}{189g^6 \epsilon(\mathbf{g})},$$

$$G_1 = 21 - 9y - 25y^2 + 5y^3, \quad G_2 = 198y - 220y^2 + 30y^3, \quad y = (g/2\alpha)^2, \quad (4)$$

где r_c — параметр псевдопотенциала, k_F — фермиевский импульс.

Зависимости факторов экранирования $\lambda^{(2)}$ от α , k_F , r_c по отдельности изображены на рис. 1—3. Стрелками указаны используемые в металлах значения k_F и r_c [6] и $\alpha_{\text{Er}} = 5.81 \text{ а. е.}^{-1}$, полученное подгонкой к $\langle r^2 \rangle_{4f}$ [7]. Расходимости в зависимостях от k_F связаны с известной особенностью восприимчивости электронного газа $\chi(q)$ при $q = 2k_F$. Следует отметить практическое отсутствие зависимости $\lambda_{3g}^{(2)}$ от параметров наряду с более сильной, особенно от r_c , зависимостью $\lambda_{5g}^{(2)}$, а также возможность эффектов антиэкранирования.

Представляет интерес величина эффекта для $5d$ -состояний. Соответствующие зависимости $\lambda^{(2)}$ и $\lambda^{(4)}$ от α с использованием $R_{5d}(r) \sim r^2 \times$

Параметры орбитально-решеточного взаимодействия для Er^{3+}

| | | 1 | 2 | 3 | 4 | Теория | Экспер. |
|----|----------------|------|-------|------|------|--------|---------|
| Cu | $V_{3g}^{(2)}$ | -8.2 | -2.0 | 7.7 | 4.7 | 2.2 | -7.1 |
| | $V_{5g}^{(2)}$ | 6.8 | -8.0 | 24.0 | 22.8 | 45.6 | 46.0 |
| Ag | $V_{3g}^{(2)}$ | -5.3 | -2.0 | 9.6 | 4.9 | 7.2 | 6.3 |
| | $V_{5g}^{(2)}$ | 9.5 | -8.2 | 15.9 | 23.7 | 40.9 | 52.0 |
| Au | $V_{3g}^{(2)}$ | -5.1 | -3.4 | 14.6 | 7.8 | 13.9 | — |
| | $V_{5g}^{(2)}$ | 14.4 | -13.2 | 20.8 | 37.8 | 59.8 | — |

Примечание. 1 — решеточный вклад, 2 — ковалентность $4f$ -электрона с зоной проводимости, 3 — вклад виртуального заселения $5d$ -состояний, 4 — гибридизация $5d$ -состояний с d -зоной матрицы. Все значения даны в градусах Кельвина.

$\times \exp[-\alpha r]$ вычислялись по формулам, аналогичным (4). Из-за громоздкости они не приведены. На рис. 1 в качестве примера представлены результаты расчетов для золота; стрелкой указано $\alpha_{\text{ЭГ}} = 1.53 \text{ а. е.}^{-1}$, полученное подгонкой к $\langle r^n \rangle_{5z}$ [8].

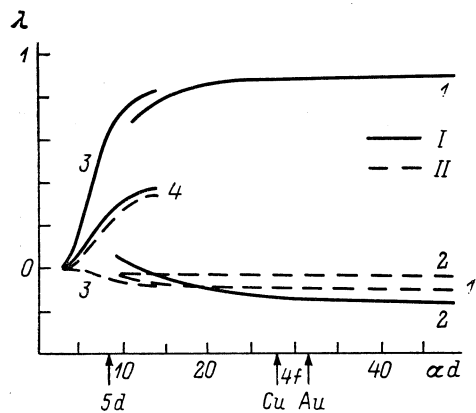


Рис. 1. Зависимость факторов экранирования $\lambda_{5g}^{(I)}$ (I) и $\lambda_{3g}^{(II)}$ (II) от обратного размера орбитали примеси α .

1 и 2 — $\lambda^{(2)}$ из (4) в золоте и меди, 3 и 4 — $\lambda^{(2)}$ и $\lambda^{(4)}$ из (12) в золоте.

Экранирование взаимодействия примесей с деформациями решетки ранее оценивалось в [3] в модели Томаса—Ферми. Было получено уменьшение параметров по абсолютной величине с обращением знака у $V_{3g}^{(2)}$. Результаты настоящей работы показывают, что фриделевские осцилляции, которые были игнорированы в [3], существенно меняют характер экранирования.

Расчет экранирования в модели псевдопотенциала был проведен также в [5]. Используя псевдопотенциал $v(g) \sim g^{-2} \exp[-g^2 b^2/4]$ (b — параметр обрезания) и различные диэлектрические функции, авторы во всех случаях получили уменьшение параметров ОРВ по абсолютной величине по отношению к модели ТЗ с изменением знака в некоторых случаях.

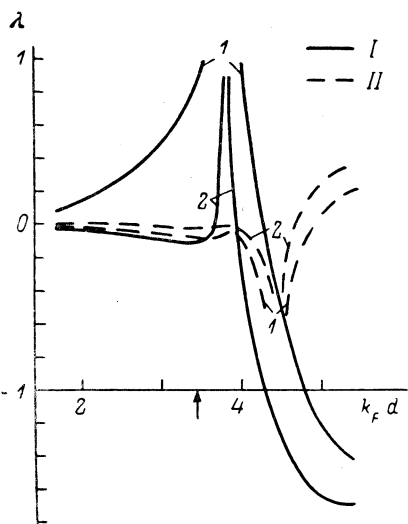


Рис. 2. Зависимость факторов экранирования $\lambda_{5g}^{(I)}$ (I) и $\lambda_{3g}^{(II)}$ (II) из (4) от фермиевского импульса k_F в золоте (1) и меди (2).

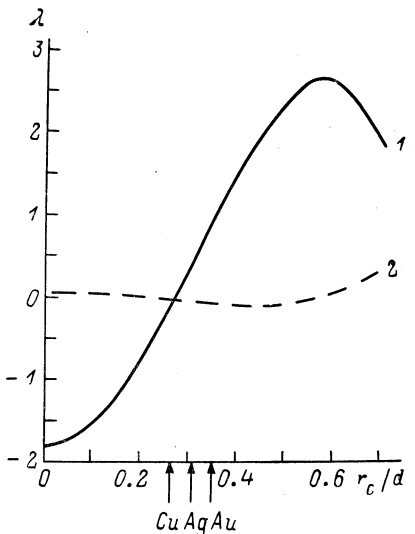


Рис. 3. Зависимость $\lambda_{5g}^{(I)}$ (I) и $\lambda_{3g}^{(II)}$ (II) из (4) от размера ионного остова r_c .

Недостатком этих расчетов является отсутствие учета пространственного распределения 4f-орбитали РЗ иона.

3. Гибридизация 4f-состояний с зоной проводимости приводит к появлению дополнительного оператора, действующего на 4f-электроны

$$U_{\text{КОВ}} = \sum_{m m' k \sigma} V_{mk} V_{k m'} \left\{ \frac{1 - n_k}{E_- - \epsilon_k} + \frac{n_k}{E_+ - \epsilon_k} \right\} f_{m\sigma}^+ f_{m'\sigma}, \quad (5)$$

где n_k, ε_k — число заполнения и энергия состояния зоны проводимости; E_-, E_+ — энергии межконфигурационного возбуждения РЗ иона; m — магнитное квантовое число $4f$ -электрона; V_{mk} — матричный элемент гибридизации. Этот оператор содержит в себе вклады как в штарковское расщепление, так и в ОРВ.

Основной вклад в ковалентный механизм дает d -зона проводимости. Для выделения из (5) взаимодействия в форме (1) воспользуемся соотношением

$$\sum_{\sigma} f_{m\sigma}^+ f_{m'\sigma} = \sum_{\alpha\beta} (-1)^m \begin{pmatrix} 3 & \alpha & \beta \\ -m & \alpha & m' \end{pmatrix} [4\pi (2\alpha + 1)]^{1/2} \sum_i Y_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i) / 7 \begin{pmatrix} 3 & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

в котором сумму одноэлектронных сферических гармоник необходимо выразить через операторы-эквиваленты Стивенса. В результате имеем

$$V_{3g}^{(2)} = (3 - q_{fd}) X, \quad V_{5g}^{(2)} = 3(1 - q_{fd}) X, \\ q_{fd} = -\frac{R}{V_{fd}} \frac{d}{dR} V_{fd}(R) \Big|_{R=d}, \quad X = 10D_{\alpha} \left(V_{fd\sigma}^2 + \frac{3}{2} V_{fd\pi}^2 \right) / 7, \\ D \simeq \frac{1}{10} \int \rho_d(\varepsilon) \left\{ \frac{1 - n(\varepsilon)}{E_- - \varepsilon} + \frac{n(\varepsilon)}{E_+ - \varepsilon} \right\} d\varepsilon, \quad (7)$$

где $\rho_d(\varepsilon)$ — плотность d -состояний, V_{fd} — межузельные интегралы переноса.

При оценках будем считать величины V_{fdm}^2 пропорциональными ширине d -зоны. Кроме того, при достаточной локализации перекрывающихся функций имеет место

$$V_{l_1 l_2 m} \sim (-1)^{l_2 - m} [(l_1 + m)! (l_1 - m)! (l_2 + m)! (l_2 - m)!]^{-1/2}. \quad (8)$$

Результаты вычислений параметров ОРВ с использованием зонных расчетов [9] при $V_{fd\sigma} = 0.14$ эВ в меди, $E_+ = 2$ эВ и $q_{fd} = 10$ представлены в стб. 2 таблицы.

4. Как видно из таблицы, учет только рассмотренных выше механизмов недостаточен. Источником основного вклада, по нашему мнению, являются виртуально-связанные примесные состояния. Они возникают из возбужденных состояний РЗ иона, уширенных гибридизацией с зоной проводимости. Ближайшими к уровню Ферми оказываются $5d$ -состояния [10]. Их частичное заселение создает электростатическое поле на $4f$ -электронах, которое модулируется деформациями решетки.

Чтобы учесть расщепление $5d$ -состояний за счет КП, при расчете лучше пользоваться кубическими гармониками $|\Gamma\alpha\rangle$, $\Gamma = e_g$ или t_{2g} . Тогда дополнительный оператор, действующий на $4f$ -электроны,

$$U_{5d} = \sum_{kq\Gamma\alpha} 4\pi A_k \langle \Gamma\alpha | Y_{kq}^* | \Gamma\alpha \rangle n_{\Gamma\alpha} \sum_i Y_{kq}(\mathbf{r}_i) / (2k + 1), \\ A_k = 2F^k + (2k + 1) \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \sum_l \begin{pmatrix} 3 & 2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} 3 & 3 & k \\ 2 & 2 & l \end{pmatrix} G^l, \quad (9) \\ n_{\Gamma\alpha} = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\varepsilon_{\Gamma\alpha}}{\Delta},$$

где F^k и G^k — кулоновский и обменный интегралы Слэтера; $n_{\Gamma\alpha}$, $\varepsilon_{\Gamma\alpha}$, Δ — заселенность, энергия и ширина $|\Gamma\alpha\rangle$ состояния. При деформации решетки заселенность меняется из-за расщепления $5d$ -состояний по α , вызванного их взаимодействием с искажением решетки

$$U = \sum_{n\Gamma\alpha} v_{\Gamma}^{(n)} e_{\Gamma\alpha} C_{\Gamma\alpha}^{(n)}, \quad (10) \\ C_{3g}^{(2)} = (3z^2 - r^2) / 2r^2, \quad C_{5g}^{(2)} = xy / r^2, \\ C_{3g}^{(4)} = \frac{1}{2} (7z^4 - 4z^2 r^2 - r^4 + 14x^2 y^2) / r^4, \quad C_{5g}^{(4)} = (7z^2 - r^2) xy / r^4.$$

Считаем, что ширина Δ при деформациях не меняется. Выделяя из (1) член в форме (1), получим

$$V_{3g}^{(2)} = B \left\{ \frac{v_{3g}^{(2)} + v_{3g}^{(4)}}{\varepsilon_g^2 + \Delta^2} + \frac{\frac{3}{4} v_{3g}^{(2)} - v_{3g}^{(4)}}{\varepsilon_f^2 + \Delta^2} \right\}, \quad V_{5g}^{(2)} = B \frac{\frac{3}{4} v_{5g}^{(2)} + v_{5g}^{(4)}}{\varepsilon_f^2 + \Delta^2}, \quad (11)$$

$$B = -8\Delta\alpha_j A_2 / 49\pi, \quad A_2 = 2F^2 - \frac{9}{7} \left(G^1 - \frac{11}{54} G^3 + \frac{125}{594} G^5 \right).$$

Для оценки параметров ОРВ $5d$ -состояний достаточно учесть вклады от экранированного потенциала решетки и ковалентности с d -орбиталями соседних ионов. Первый составляет

$$v_{3g}^{(2)} = -\frac{3Z \langle r^2 \rangle}{d^3} (1 + \sigma^{(2)} + \lambda_{3g}^{(2)}), \quad v_{5g}^{(2)} = \frac{3Z \langle r^2 \rangle}{d^3} (1 + \sigma^{(2)} + \lambda_{5g}^{(2)}),$$

$$v_{3g}^{(4)} = -\frac{185Z \langle r^4 \rangle}{24d^5} (1 + \sigma_{3g}^{(4)} + \lambda_{3g}^{(4)}), \quad v_{5g}^{(4)} = -\frac{50Z \langle r^4 \rangle}{4d^5} (1 + \sigma_{5g}^{(4)} + \lambda_{5g}^{(4)}). \quad (12)$$

Доля последующих сфер окружения незначительна, $\sigma_{3g}^{(4)} = -9.5 \cdot 10^{-2}$, $\sigma_{5g}^{(4)} = -6.2 \cdot 10^{-2}$. Вычисление факторов экранирования $\lambda_{\Gamma}^{(n)}$ обсуждалось выше (рис. 1). Вклад ковалентности

$$v_{3g}^{(2)} = (3 - q_{dd}) Q_{3g}^{(2)}, \quad v_{5g}^{(2)} = 3(1 - q_{dd}) Q_{5g}^{(2)}, \quad Q_{\Gamma}^{(2)} = 2D_{\Gamma} (V_{dd\sigma}^2 + V_{dd\pi}^2 - 2V_{dd\delta}^2),$$

$$v_{3g}^{(4)} = 5(1.2 + q_{dd}) Q_{3g}^{(4)}, \quad v_{5g}^{(4)} = 6(2.5 + q_{dd}) Q_{5g}^{(4)},$$

$$Q_{\Gamma}^{(4)} = \frac{3}{4} D_{\Gamma} \left(V_{dd\sigma}^2 - \frac{4}{3} V_{dd\pi}^2 + \frac{1}{3} V_{dd\delta}^2 \right), \quad D_{\Gamma} \approx \frac{1}{10} \int \rho_d(\varepsilon) \frac{n(\varepsilon)}{\varepsilon_{\Gamma} - \varepsilon} d\varepsilon. \quad (13)$$

Так, в меди для констант связи $v_{\Gamma}^{(n)}$ при $q_{dd} = 6$ и остальных параметрах $5d$ -состояний $\Delta = 0.5$ эВ, $\varepsilon_g = 2.0$ эВ, $\varepsilon_f = 1.0$ эВ, $V_{dd\sigma} = 1.0$ эВ получено: $v_{3g}^{(2)} = -4.2$ эВ, $v_{5g}^{(2)} = -5.5$ эВ, $v_{3g}^{(4)} = -2.3$ эВ, $v_{5g}^{(4)} = -4.4$ эВ. Отметим, что решеточный (12) и ковалентный (13) вклады сравнимы по величине.

Вклады $5d$ -состояний в параметры связи $4f$ -электрона с решеткой $V_{\Gamma}^{(2)}$ (11), вычисленные с атомными значениями интегралов Слэтера, представлены в стб. 3 таблицы.

Следует отметить, что члены четвертого ранга в операторе ОРВ играют значительную роль для $5d$ -состояний. Так, учет этих членов и более детальный расчет ковалентности (13) привели к изменению знаков вкладов в $V_{3g}^{(2)}$ и $V_{5g}^{(2)}$ от рассматриваемого механизма по сравнению с [3].

Гибридизация с зоной проводимости кроме уширения возбужденных состояний РЗ иона приводит также к их пространственному искажению. Дополнительная зарядовая плотность вблизи примеси обусловлена, следовательно, как частичным заселением возбужденных состояний, так и образованием ковалентного заряда [3]. Электростатический потенциал последнего на $4f$ -электронах описывается оператором

$$U_{5d \text{ зов}} = - \sum_{kqRm} 4 \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{3/2} f \langle r^k \rangle_{4f} \left\langle 5dm \left| \frac{Y_{k0}}{r^{k+1}} \right| dm(R) \right\rangle \times$$

$$\times V_{ddm}(R) Y_{kq}^*(R) \sum_i Y_{kq}(r_i), \quad (14)$$

$$f = \frac{1 - n_{\Gamma}}{2\Delta_d} \ln \frac{(\varepsilon_{\Gamma} - \varepsilon_2)^2 + \Delta^2}{(\varepsilon_{\Gamma} - \varepsilon_1)^2 + \Delta^2},$$

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \Delta_d$ — потолок, дно и ширина d -зоны; f слабо зависит от Γ . Оказалось, что соотношение

$$\left\langle 5dm \left| \frac{Y_{k0}}{r^{k+1}} \right| dm(R) \right\rangle = \left(\frac{2k+1}{4\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{(R/\rho)^{k+1}} S_{ddm}(R) \quad (15)$$

выполняется с хорошей точностью: S_{dl} — интеграл перекрывтия. После подстановки (15) в (14) заметим, что ковалентный заряд $Z'(R) = 4fS_{dd\sigma}(R) \times \times V_{dd\sigma}(R)$ можно считать расположенным на связях примесь — лиганд на расстоянии R/p . В этом случае

$$V_{5g}^{(2)} = \beta (q_{dd} + s_{dd} - 3), \quad V_{3g}^{(2)} = 3\beta (q_{dd} + s_{dd} + 1), \quad (16)$$

$$\beta = \frac{Z'(d) \langle r^2 \rangle \alpha_J}{(d/p)^3}, \quad s_{dd} = - \frac{R}{S_{dd}} \frac{d}{dR} S_{dd}(R) \Big|_{R=d}.$$

При оценках полагаем, как и в случае $f-d$ -ковалентности, рассматриваемый вклад пропорциональным ширине d -зоны. В случае меди, используя $R_{3d}(r)$ из [11], находим $S_{dd\sigma} = 4.75 \cdot 10^{-2}$, $Z' = 3.42 \cdot 10^{-2}$, $s_{dd} = 3.43$, $p = 1.65$. Рассчитанные по (16) величины $V_{\Gamma}^{(2)}$ приведены в стб. 4 таблицы.

5. Перейдем теперь к анализу экспериментальных данных. Константы связи $4f$ -электронов иона эрбия с тригональными и тетрагональными деформациями, полученные методом ЭПР [3] в массивных образцах, приведены в таблице. В литературе имеются также значения констант ОРВ, полученные методом ЭПР на тонких пленках [2] и в магнитоотрицательных измерениях [4]. Данные работ [2, 4] ($|V_{3g}^{(2)}| \sim 2$ К, $|V_{5g}^{(2)}| \sim 4$ К) значительно меньше приведенных в таблице, хотя и совпадают по знаку. Подобное несоответствие обсуждалось в [3]. По-видимому, деформация пленки в действительности намного меньше, чем оцениваемая по разности коэффициентов теплового расширения пленки и подложки. Что же касается магнитоотрицательных измерений [4], то эффективное занижение констант ОРВ может быть вызвано тем, что локальная деформация вблизи примеси значительно больше, чем средняя по образцу. Поэтому мы будем ориентироваться на результаты работы [3], где методика эксперимента свободна от указанных неопределенностей.

Прежде всего заметим, что взаимодействие $4f$ -электрона с тригональными деформациями оказывается преобладающим, $V_{5g}^{(2)} \gg V_{3g}^{(2)}$. Так как в модели точечных зарядов $V_{3g}^{(2)} = -V_{5g}^{(2)} \simeq -10$ К, то дополнительные механизмы должны увеличить константы $V_{5g}^{(2)}$ и подавить $V_{3g}^{(2)}$. Как видно из результатов расчетов (см. таблицу), именно так и происходит в изложенной выше теории. Относительная роль рассмотренных источников неодинакова. Гибридизация $4f$ -состояний с зоной проводимости дает незначительные вклады по сравнению с эффектами виртуально-связанных $5d$ -состояний, которые и играют основную роль в усилении взаимодействий с тригональными деформациями, приводя к тенденции $V_{5g}^{(2)} \gg V_{3g}^{(2)}$.

Согласие теории с экспериментом в случае меди и серебра можно считать удовлетворительным, тем более что численное соответствие может быть улучшено вариацией таких параметров, как интегралы переноса, параметры Слэтера и т. д.

В случае системы Au : Er имеются данные только по тонким пленкам [2], $V_{3g}^{(2)} \simeq 1$ К, $V_{5g}^{(2)} \simeq -3$ К. Из них следует, что при переходе к золоту меняется знак константы $V_{5g}^{(2)}$. Использование при оценках приведенного в работе набора параметров не дает указанного изменения знака. Можно предположить, что оно вызвано разрушением в золоте виртуально-связанных $5d$ -состояний и усилением эффектов ковалентности $4f$ -состояний с зоной проводимости.

Таким образом, в настоящей работе исследованы основные механизмы взаимодействия редкоземельных примесей с деформациями решетки. Полученные зависимости констант связи от положения и уширения примесных f - и d -состояний, параметров зонной структуры матрицы и т. д. могут оказаться полезными при анализе упругих и магнитных свойств сплавов с редкоземельными примесями.

- [1] *Arbilly D., Deutscher G., Grunbaum E. et al.* Phys. Rev. B, 1975, vol. 12, N 11, p. 5068—5074.
- [2] *Pela C. A., Suassuna J. F., Barberis G. E., Rettori C.* Phys. Rev. B, 1981, vol. 23, N 7, p. 3149—3158.
- [3] *Garifullin I. A., Farzan T. O., Khaliullin G. G., Kukovitsky E. F.* J. Phys. F: Metal Phys., 1985, vol. 15, N 4, p. 979—990.
- [4] *Creuzet G., Campbell I. A.* J. Phys., 1982, vol. 43, N 5, p. 809—813.
- [5] *A del Moral, Echeique P. M., Corrales J. A.* J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1983, vol. 16, N 23, p. 4637—4653.
- [6] *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983, т. 2. 332 с.
- [7] *Freeman A. J., Watson R. E.* Phys. Rev., 1962, vol. 127, N 6, p. 2058—2075.
- [8] *Старостин Н. В., Груздев П. Ф., Пашнина Е. П., Ганин В. А.* Спектроскопия кристаллов, 1975, с. 216—222.
- [9] *Fleck U., Wonn H., Ziesche P.* Phys. St. Sol. (a), 1980, vol. 61, N 2, p. 447—454.
- [10] *Williams G., Hirst L. L.* Phys. Rev., 1969, vol. 185, N 2, p. 407—415.
- [11] *Watson R. E.* Phys. Rev., 1960, vol. 119, N 6, p. 1934—1939.

Казанский физико-технический
институт КФ АН СССР
Казань

Поступило в Редакцию
29 февраля 1988 г.