

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ІВАНА ФРАНКА

На правах рукопису

КОТЕРЛИН
Михайло Дмитрович

**ЕФЕКТИ
ЛОКАЛЬНИХ МІЖЕЛЕКТРОННИХ КОРЕЛЯЦІЙ
В МЕТАЛОПОДІБНИХ СПОЛУКАХ
НА ОСНОВІ ВАЛЕНТНО-НЕСТАБІЛЬНИХ
4f-ЕЛЕМЕНТІВ**

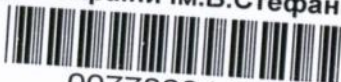
01.04.07. — фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Львів — 1994

Дисертація є рукопис.

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00778804 (Y)

Робота виконана у Львівському державному університеті ім. І. Франка.

Офіційні опоненти:

- Доктор фізико-математичних наук, професор **СВЕЧКАРЬОВ Ігор Вадимович**
- Доктор фізико-математичних наук, професор **МИХАЛЕНКОВ Віктор Серафимович**
- Доктор фізико-математичних наук, професор **ГУРСЬКИЙ Зіновій Олександрович.**

Провідна організація

- Київський державний університет ім. Т. Шевченка.

Захист дисертації відбудеться «2 листопада» 1994 р. о 15¹⁵ год.
на засіданні спеціалізованої ради Д.068.26.05 при Львівському державному
університеті ім. І. Франка (290005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Львівського
держуніверситету (290005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Відгуки на автореферат у двох примірниках, засвідчені печаткою, прося-
мо надсилати за адресою: 290005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізич-
ний факультет, вченому секретарю.

Автореферат розіслано «20 вересня» 1994 р. _____

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Вчений секретар
спеціалізованої ради Д.068.26.05
доктор фіз.-мат. наук, професор

А. Є. НОСЕНКО

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На даному етапі розвитку сучасної фізики твердого тіла особлива увага приділяється проблемі врахування міжелектронних кореляцій. З данов проблемов тісно пов'язані такі фундаментальні питання, як дослідження характеру основного стану (метал чи діелектрик), колективних явищ магнетизму, надпровідності та ряд інших. В залежності від вибору досліджуваного об'єкта міжелектронні кореляції можуть проявлятися як малі поправки до одноелектронних ефектів, або виступати основними факторами, що визначають властивості кристалу.

За останнє десятиріччя у фізиці твердого тіла сформувався окремі напрями досліджень (фізика систем з проміжною валентністю (СПВ), важкими ферміонами (СВФ), концентрованих кондо-систем (ККО), високотемпературної надпровідності (ВТНП)), спільнов рисов яких є вивчення впливу сильних міжелектронних кореляцій на фізичні властивості кристалів. Наявність значної спінової та зарядової нестабільності недозаповнених f- та d- оболонки рідкісноземельних (РЗЕ) і перехідних елементів в таких кристалах приводить до принципової перебудови енергетичного спектру в області енергій Фермі та аномальної поведінки більшості фізичних властивостей. Варіюючи складом та зовнішніми умовами, у таких системах можна ініціювати фазові переходи (ФП) типу "напівпровідник - метал", "антиферромагнітний метал - метал з перенормованими параметрами - надпровідник" та інші.

Особливо яскраво локальні кореляційні ефекти проявляються в СПВ та СВФ на основі рідкісноземельних елементів. Якісною умовою їх появи є утворення конфігураційного кросовера (співіснування іонів з різними конфігураціями), який приводить до сильного динамічного перемішування локалізованих f-станів із зонними. В квазічастинковому наближенні ефект такої гібридизації викликає утворення вузької смуги фермієвських збурень біля рівня Фермі (E_F) або кореляційної тонкої структури (КТС) $g_f(E)$ в густині зонних станів $N(E_F)$ з шириною $\Gamma_f \sim 10^{-3} + 10^{-1}$ еВ. В ряді моделей СПВ чи СВФ структуру $g_f(E)$ розглядають як результат перенормування ширини (Γ_f) та глибини залягання в зоні провідності (ϵ_f) атомних 4f-станів, які взаємодіють із зонними шляхом звичайної надерсонівської гібридизації. Крім того, є ряд альтернативних моделей, які виходять з існування стійких локалізованих магнітних моментів (ЛММ), що послідовно екрануються електронами провідності, чи

вузьких зон з флуктуаціями спінової густини. Утворення КТС в таких моделях визначається різного типу взаємодіями і параметри $g_f(E)$ суттєво залежать від вибраного наближення. Існує також проблема експериментального дослідження КТС густини станів, так як викликана експериментом збурення приферміївської області енергетичного спектру (ПОЕС) може суттєво впливати на основні параметри $g_f(E)$. Особливо це стосується спектроскопічних методів дослідження, при яких реалізується сильне збурення системи і інформація про її основний стан вимагає складної модельової обробки експерименту. Більш інформативними при вивченні природи КТС $g_f(E)$ можуть бути методи з низькоенергетичним збуренням основного стану (теплофізичні, магнітні, електрофізичні та інші.).

Явище локальних кореляцій має чисто багатовалентний характер. На даний час не існує достатнього розуміння механізмів його виникнення, не розроблена теорія для кількісного опису ФП в СПВ та СВФ. В зв'язку з цим проблема полягає у систематичному вивченні природи основного стану, спектру його елементарних збурень та їх впливу на фізичні властивості СПВ та СВФ.

В модельному відношенні найбільш ефективним при розв'язанні даної проблеми є вивчення сполук, що містять $Ce(Yb)$ та d-перехідні елементи. Валентна нестабільність (ВН) іонів Ce проявляється в флуктуаціях між конфігураціями $Ce^{3+}(f^1)$ і $Ce^{4+}(f^0)$, які викликають внутрішньовалентні кореляції в локалізованих станах. ВН іони Yb можна розглядати як дірковий аналог ВН Ce , так як флуктуації між конфігураціями $Yb^{3+}(f^{13})$ і $Yb^{2+}(f^{14})$ є адекватні флуктуаціям дірки між станами f^+ і f^0 . Шляхом порівняння ВН станів Ce та Yb в одній кристалічній матриці є можливість виділяти в чистому вигляді вплив ефектів локалізації f-станів на саме явище. Відомо, що для Ce , який знаходиться на початку лантаноїдного ряду, може проявлятися орбітальна нестабільність f-станів (вихід з колапсу валентної орбіти). У випадку Yb лантаноїдне стискування f-станів суттєво збільшує їх локалізацію, а високий ступінь заселеності дозволяє розглядати їх "замороженими" при міжконфігураційних флуктуаціях.

Характерною особливістю перехідних d-елементів в сполуках на їх основі є активна участь недозаповнених d-станів в формуванні ПОЕС. Взаємозаміщенням d-елементів (чи заміщенням на p-елементи) в сполуках з ВН РЗЕ можна ціленаправлено впливати на основні характеристики енергетичного спектру кристалічної матриці f-системи (планна зміна положення f-рівня відносно E_F , густини вонних ста-

нів в області E_f , параметрів локальної s-f-гібридизації та ін.) і прослідкувати за їх взаємозв'язком з режимом спінових (зарядових) флуктуацій на f-центрах.

Поряд з фундаментальними питаннями фізики твердого тіла, вивчення даного класу матеріалів є важливим при створенні основ фізичного матеріалознавства сполук та сплавів на основі f(d)-елементів, які знайшли широке застосування в техніці.

Мета роботи полягала у виявленні основних закономірностей формування та впливу на енергетичний спектр і фізичні властивості ВН станів РЗЕ (Ce, Yb) в металоподібних системах на їх основі.

Виконання роботи передбачало:

- систематичне дослідження явищ переносу, магнітних та спектроскопічних характеристик сполук систем R-M, R-M-X (R=Ce, Yb та "реперні" елементи La, Y; M-перехідні 3d-елементи; X-p-елементи III та IV груп) та твердих розчинів на їх основі, в яких реалізується ВН РЗЕ;

- розробку надійних методів визначення основних характеристикних параметрів ВН РЗЕ;

- розробку ефективної методики дослідження енергетичного спектру валентних електронів складних сполук на основі f- та d-елементів;

- встановлення взаємозв'язку основних параметрів енергетичного спектру валентної смуги з різними режимами ВН РЗЕ і побудова на цій основі модельного опису явища;

- аналіз області можливого використання нових матеріалів.

Об'єкти досліджень вибирались таким чином, щоб охопити весь спектр можливих станів 4f-оболонки РЗЕ у металоподібних сполуках від магнітного до немагнітного з максимальним ступенем конфігураційного змішування.

Наукова новизна роботи. Вперше проведено комплексне вивчення прифермієвської області енергетичного спектру та фізичних властивостей нових металоподібних сполук типу RM_n , R_nX_m (R-валентно-нестабільний Ce та Yb, M-перехідні 3d-елементи, X- p-елементи III та IV груп), на основі якого встановлені основні закономірності появи та стабілізації всього спектру станів РЗЕ від магнітного до стану насиченої валентності (Ce) чи резонансу флуктуацій конфігурацій (Yb).

Розроблено новий підхід до ідентифікації ВН станів РЗЕ в сполуках, який полягає у виявленні характерного відділку на температурних залежностях магнітної сприйнятливості та коефіцієнтів

переносу на атомні заміщення в підгратці РЗЕ, що дозволило більш адекватно характеризувати різні режими спінових (зарядових) флуктуацій на f-центрах.

Запропонована нова модифікація наближення сильного зв'язку для експресного визначення основних характеристик енергетичного спектру валентних електронів складних сполук на основі f- та d-елементів, яка заключається в послідовному врахуванні екранування локалізованих станів в кристалі зонними станами s-типу.

Виявлений новий клас ККС CeCoX та CeFe_2X_6 , в яких спостерігаються ефекти співіснування низькорозмірних кондівських (Ce) і магнітних (Fe, Co) підграток (вплив ФП в підгратках на ПОЕС, "розмивання" КТС густини станів під дією магнітоактивних M-елементів).

Вперше показано домінуючий вплив спінових флуктуацій на формування локальної КТС $g_c(E)$ густини станів в ПОЕС для всіх режимів конфігураційного змішування ВН Ce та його відсутність в окремому випадку "резонансу" конфігурацій ВН Yb.

Запропонована нова модель ФП зі змінюваною валентністю і на цій основі побудована класифікаційна схема для сильно корельованих металопоподібних систем, що містять ВН Ce та Yb.

Одержані в роботі результати комплексного дослідження сполук систем R-M, R-M-X та їх узагальнення, знайдені закономірності формування ВН РЗЕ і побудована систематика складаєть основу перспективного наукового напрямку у фізичному матеріалознавстві - фізика f-електронних систем з сильними локальними кореляціями.

Основні наукові положення, які виносяться на захист.

1. В металопоподібних сполуках типу RM_n та RM_nX_m заселеність 4f-оболонки іонів РЗЕ визначається переважно вмістом і типом X- та M-компоненти, роль яких при формуванні станів ВН полягає головним чином в регулюванні глибини залягання "незв'язаного" f-рівня в зоні провідності. При цьому заселеність виявляє ефекти групування біля значень $n_f = 0.95 \pm 0.05$, 0.85 ± 0.05 та 0.65 ± 0.05 для ВН Ce і $n_f = 0.90 \pm 0.05$, 0.50 ± 0.05 та 0.15 ± 0.05 для ВН Yb.

2. Стабілізація станів Ce в металопоподібних сполуках від магнітного до немагнітного з насиченою валентністю визначається співвідношенням між кондівською температурою основного дублету, загальним розщепленням 4f-рівня кристалічним полем та енергією першого збуреного мультиплету ($J=7/2$). Режим СПВ та насиченої валентності (СНВ) в результаті ФП з кондівського стану Ce^{3+} в стан з більш високим ступенем орбітального виродження. У випадку сис-

тем з Yb зміна ступеня орбітального виродження доповнюється новим станом "резонансу" з повним виродженням флукутуючих конфігурацій (Yb^{2+} , Yb^{3+}).

3. Домінуючим механізмом впливу на валентний стан РЗЕ в сполуках типу KM_n , KM_nX_m є ефективна обмінна взаємодія, яка визначається головним чином глибиною залягання "невзаємодіючого" f-рівня в зоні провідності. Зміна одноелектронної андерсонівської гібридизації та кулонівської міжцентрової взаємодії не є визначальною при формуванні станів ВН РЗЕ.

4. Основні фізичні властивості систем з ВН РЗЕ в режимі некогерентних спинових (зарядових) флукутацій можна описати в одночастинковій моделі енергетичного спектру утворенням в ПОЕС стійкої КТС густини станів лоренцівської форми. При цьому коефіцієнт диференціальної термо-в.р.с. є одним з найбільш чутливих характеристик локальних кореляцій на f-центрі і може бути покладений в основу класифікації таких систем.

5. Умовою прояву ефектів кореляцій в f-електронних системах чисто локального характеру є велике кулонівське відтовхування на f-центрі (U_{ff}), яке значно перевищує глибину залягання "невзаємодіючого" f-рівня в зоні провідності (ϵ_f) та енергію андерсонівської гібридизації f-станів з зонами (Γ_f), причому $U_{ff} \gg \epsilon_f \gg \Gamma_f$.

Практична та наукова цінність дисертаційної роботи визначається сукупністю експериментальних та теоретичних даних, одержаних при комплексному дослідженні локальних міжелектронних кореляцій в ККС та СПВ церів (ітербію). Одержані дані мають принципове значення для розробки проблеми "нестійкого" магнетизму СПВ та ККС, застосовності класичних модельних уявлень фізики твердого тіла до опису міжчастинкових ефектів і сприяють становленню фізики сильно корельованих f-електронних систем як окремого розділу сучасної фізики твердого тіла. Запропонована в даній роботі класифікаційна схема f-електронних систем може бути використана для пошуку нових матеріалів з прогнозованими особливостями в ПОЕС та відповідними їм фізичними властивостями.

На основі проведених досліджень показана можливість одержання матеріалів з особливо низьким температурним коефіцієнтом опору ($\sim 10^{-6}$ град $^{-1}$) та високою термоелектричною чутливістю ($\Delta S/\Delta T \sim 1,5$ мкВ/К 2) в області температур $T < 150$ К. На окремі матеріали одержано 2 авторських свідоцтва на винахід.

Особистий внесок автора. В роботах, що лягли в основу дисертації, автору належить постановка задачі, участь в її реалізації

та аналізі результатів досліджень. Автором особисто побудовані фізичні моделі електронних фазових переходів зі зміною валентності РЗЕ, явищ переносу, розроблені методи визначення основних характеристичних параметрів ВН РЗЕ та теоретичного дослідження енергетичного спектру, проведені окремі чисельні розрахунки.

Апробація роботи. Основні положення та результати дисертації доповідались і обговорювались на наступних конференціях:

1. III-V Всесоюзних наукових конференціях з фізики і хімії рідкісноземельних напівпровідників: Тбілісі, 1983; Новосибірськ, 1987; Саратов, 1990.

2. XVIII Всесоюзній конференції з фізики магнітних явищ. Калінін, 1988.

3. III Всесоюзній конференції "Квантова хімія і спектроскопія твердого тіла". Свердловськ, 1989.

4. Конференції з фізики низьких температур. Казань, 1992.

5. III-V Всесоюзних конференціях з кристалохімії інтерметалічних сполук: Львів, 1978; 1983; 1989.

6. I Всесоюзній конференції з високотемпературної надпровідності. Харків, 1988.

7. IV Всесоюзній нараді "Сплави рідкісних металів з особливими фізичними властивостями". Москва, 1980.

8. Уральській школі "Рентгенівські і електронні спектри та хімічний зв'язок". Свердловськ, 1990.

9. VII Уральській школі-83 з магнітних рідкісноземельних напівпровідників. Свердловськ, 1983.

10. X Всесоюзному симпозиумі з електронної будови та фізико-хімічних властивостей тугоплавких сполук і сплавів. Львів, 1983.

11. Всесоюзній школі-семінарі по проблемі проміжної валентності. Шацьк, 1985.

12. XIII та XIV Всесоюзних нарадах з рентгенівської та електронної спектроскопії. Львів, 1981; Ленінград, 1988.

13. III Всесоюзній нараді з високотемпературної надпровідності. Харків, 1981.

14. VIII Всесоюзному симпозиумі з актуальних проблем фізики та хімії рідкісноземельних сполук. Апатити, 1991.

15. III Польсько-російсько-українському семінарі "f-електронні матеріали". Львів, 1992.

16. Міжнародній конференції з фізики перехідних металів. Дармштадт (Німеччина), 1992.

17. I Міжнародному конгресі "Україна-Франція" з фізики кон-

дэнсованих систем. Львів, 1993.

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 80 друкованих праць, одержано 2 авторських свідоцтва. Список основних публікацій подано в кінці автореферату.

Структура і об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, двох додатків, висновків, списку цитованої літератури і містить 280 сторінок, включаючи 68 рисунків, 16 таблиць та список літератури з 310 посилань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтована актуальність теми, мета роботи, показані наукова новизна результатів, та їх практична цінність, сформульовані основні наукові положення, що виносяться на захист, дана коротка анотація змісту дисертаційної роботи та основних результатів.

В першому розділі роботи коротко розглянуто питання електронних фазових переходів і стабілізації станів з проміжною валентністю РЗЕ в сполуках. Показано, що основні труднощі у виборі модельного підходу при описі даних явищ пов'язані з необхідністю врахування ряду взаємодій зі співмірними енергіями та недостатньою точністю визначення деяких характеристичних параметрів, зокрема заселеності f -станів (n_f). З аналізу існуючих методів експериментального визначення заселеності f -станів зроблено висновок про перспективність поєднання магнітних та спектральних характеристик РЗЕ, які відносяться до методів з різним рівнем збурення досліджуваної системи.

Проведений детальний аналіз стану теоретичних досліджень рентгенівських RL_{III} -абсорбційних спектрів (РАС) ВН РЗЕ, особливостей кількісного опису інтенсивності L_{III} -края при знаходженні n_f . Показано, що розкид значень n_f , знайдених в експериментальних L_{III} -РАС, для одного і того ж стану ВН РЗЕ може досягати $\pm 20\pm 30\%$, що значно перевищує теоретично можливу похибку ($\sim 5\%$). На цій основі запропонована методика обробки L_{III} -РАС, яка дала можливість суттєво зменшити існуючий розкид експериментальних значень заселеностей f -станів Ce та Yb в металоподібних сполуках. В припущенні визначального впливу на форму ліній L_{III} -РАС часу релаксації фтоелектрона в 5d-зоні та ідентичності двох змішуваних конфігурацій РЗЕ в початковому і кінцевому станах матричних елементів ймовірності 2p-5d-переходів, інтенсивність поглинання описувалась

двома лініями лоренцівської форми з відповідними $agstg$ -подібними складовими країв поглинання зонними станами (без врахування фонового поглинання). Характерні параметри такого розкладу L_{III} -РАС, одержаних на дифрактометрі ДРС-2М при $T=300$ К, для ряду сполук наведені в табл. 1 (параметри Γ_{eff} , ΔE , δ_1 , δ_2 позначають відпо-

Таблиця 1.

Результати розкладу на складові L_{III} -РАС і за-селеності $4f$ -станів церів (n_f) та ітербій (n_f^+) в металоподобних сполуках.

Сполука	Γ_{eff}, eB	$\Delta E, eB$	δ_1, eB	δ_2, eB	$n_f (n_f^+)$
CeNi ₅	10.5	8.2	4.8	3.8	0.70±0.02
CeFe ₄ Al ₈	9.0	8.0	5.0	2.0	0.77±0.02
CeNi ₂ Si ₂	8.4	8.4	4.2	4.2	0.75±0.05
CeCoGa	8.0	8.3	4.5	4.5	0.85±0.02
CeNiAl	8.0	8.3	5.5	5.5	0.89±0.03
CeCu ₂ Si ₂	8.2	-	3.5	-	1.00±0.05
YbNiCe ₃	9.0	6.8	5.0	3.5	0.55±0.02
YbNiIn ₄	9.0	7.2	2.0	3.5	0.48±0.02
YbCu ₄ Al ₈	9.4	6.7	2.5	2.5	0.59±0.05
YbCu ₄ In	9.0	6.9	5.5	5.5	0.90±0.02
YbNi ₄ In	9.5	-	7.0	-	1.00±0.02

відно ширину двох лоренцівських ліній, різницю енергій між ними та зсуви $agstg$ -подібних країв поглинання зонними станами відносно їх центрів мас (рис. 1)).

Дані розкладу вказують на відносну стійкість різниці енергій між станами змішуваних $[4f^{n+1}]$ та $[4f^n]$ конфігурацій для різних СПВ Ce та Yb. При цьому Γ_{eff} для сполук з Ce якісно корелює з валентним станом ($\Gamma_{eff} \sim n_f^{-1}$), у випадку сполук з Yb $\Gamma_{eff} = const$, що свідчить про відмінність в механізмах формування СПВ Ce та Yb. Визначення n_f (n_f^+) з точністю $\leq 5\%$ досягається для сполук з слабким кристалічним полем, коли ширина незаселеної частини $5d$ -зони ($W_{5d} \leq 2$ eB) є дещо меншою ширини $2p_{3/2}$ -рівня ($\Gamma_{2p} \sim 3$ eB), збуреного часом життя основної дірки. Поява значної доли ковалентності міжатомних зв'язків в сполуках типу Rm_2Si_2 приводить до збільшення W_{5d} , що викликає слабе розщеплення ліній $2p$ - $5d$ -переходу і, як наслідок, збільшення похибки визначення n_f .

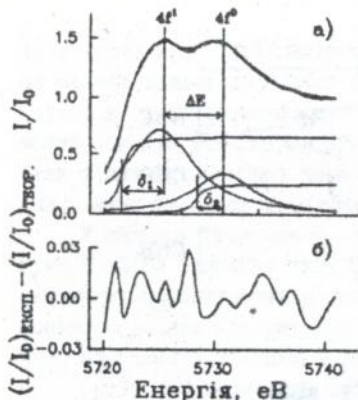


Рис.1. Розклад Ce L_{III} -спектру поглинання в $CeNi_3$ на складові (а) та крива відхилень теоретичних нормованих інтенсивностей від експериментальних (б).

2.). Кожній області значень n_f (n_f^+) можна поставити у відповідність характерну поведінку електрофізичних, теплофізичних та магнітних властивостей, за якою металоподібні сполуки з ВП Ce та Yb слід класифікувати як ККС, СПВ, СНВ та резонансом флукутуючих конфігурацій (СРФК). В роботі вперше виявлені і описані характерні ознаки окремого класу сполук СНВ Ce та СРФК Yb.

В кінці розділу проведений якісний аналіз температурної стабільності заселеності f-станів РЗЕ. В сполуках з Ce температурна чутливість заселеності корелює з її значенням ($dn_f/dT-n_f$), при цьому максимум dn_f/dT спостерігається в сполуках з характеристичною температурою спінових флукуцій (T_{sf}), близькою до температури Дебая (θ_D) ($T_{sf} \approx \theta_D \approx 2 \cdot 10^2$ K). У випадку сполук з Yb такої кореляції не спостерігається.

З сукупності проведених досліджень зроблено висновок, що при формуванні валентних станів Ce та Yb важливими є як атомні характеристики РЗЕ, так і параметри зонної структури кристалічної матриці f-системи. Порушення електрон-діркової "симетрії" явища ВП n

В режимі стабілізації станів цілочисельної валентності (n_f , $n_f^+ + 1.0$) їх ідентифікація проводилась на основі вимірювань магнітної сприйнятливості (метод Фарадея, температурний інтервал вимірювань 4.2 - 500 K^m).

На основі систематичних досліджень заселеності f-станів РЗЕ в сполуках типу Rm_n , $Rm_n X_m$ та сумісного їх аналізу з аналогічними результатами для сполук з участю 4d- та 5d-елементів було виявлено певне групування валентних станів біля значень $n_f = 0.95 \pm 0.05$, 0.85 ± 0.05 та 0.65 ± 0.05 для сполук з Ce та $n_f^+ = 0.90 \pm 0.05$, 0.50 ± 0.05 та 0.15 ± 0.05 для сполук з Yb (рис.

* Низькотемпературні вимірювання (T < 80 K) проводились на кафедрі фізики металів Київського держуніверситету ім. Т. Шевченка.

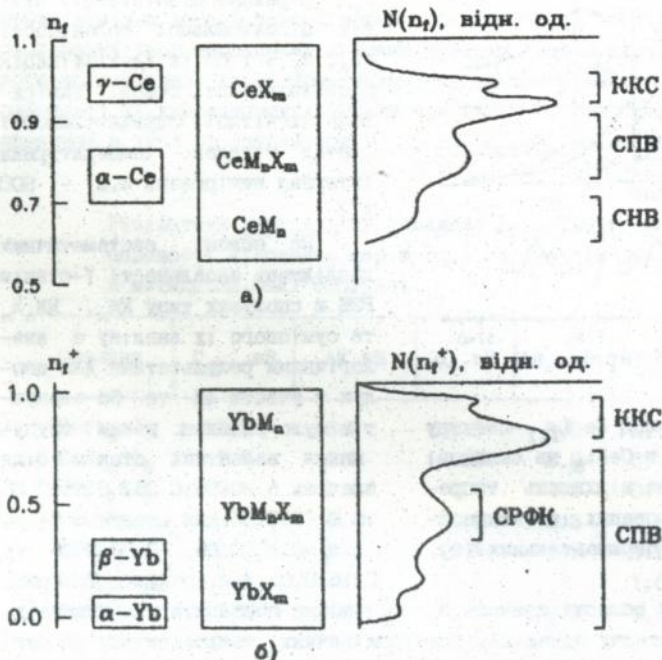


Рис. 2. Области значень заселностей 4f-станів Ce (n_f) (а) та Yb (n_f^+) (б) в чистому металі і сполуках та гістограми густин їх розподілу (N). Справа позначені області значень n_f і n_f^+ , які властиві концентрованим кондо-системам (ККС), системам з проміжнов (СПВ), насиченов (СНВ) валентністю та з "резонансом" флукутуючих конфігурацій (СРФК).

сполуках з Ce та Yb слід пов'язувати з суттєвою відмінністю параметра α -f-гібридизації для відповідних елементів та деякою орбітальною нестабільністю f-станів Ce.

В другому розділі наведені результати систематичних досліджень впливу валентно-нестабільних іонів Ce(Yb) на ПОЕС широкого класу сполук, в яких реалізується весь спектр можливих станів підгратки РЗЕ (магнітні і немагнітні ККС, СПВ, СНВ та СРФК). На основі вимірювань в інтервалі температур 4.2-500 К електроспорту

(ρ), термо-е.р.с. (S) та магнітної сприйнятливості (χ) показовно, що ефекти впливу локальних кореляцій в металоподібних системах з Ce(Yb) в одночастинковому представленні енергетичного спектру можна описати утворенням КТС густини станів $g_f(E)$, закріпленої біля рівня E_f . Основні параметри такої структури визначаються в опису явищ переносу в моделі вузьких зон.

У випадку групування заселеності 4f-оболонки Ce біля значень $n_f \approx 0.95 \pm 0.05$ (сполуки типу CeX_m , CeM_nX_m) можна виділити ряд характерних особливостей в формуванні КТС $g_f(E)$, за якими запропоновано поділяти церієві ККС на групи з різним ступенем орбітального виродження основного стану кондо-центра.

Групу ККС з низьким орбітальним виродженням складають системи з малими T_K^{LT} та сильними кристалічними полями (КП) ($kT_K^{LT}/\Delta_{CF1} \ll 0.1$, де T_K^{LT} - температура Кондо основного дублету, Δ_{CF1} - енергія 1-го збуреного КП 4f-підрівня). Для даної групи ККС властивий прояв переважно двох екстремумів $\rho(T)$ (чи його магнітної складової) і $S(T)$ в області температур $T > T_{coh} \approx T_K^{LT}/N_f$ (T_{coh} - температура когерентності спінових флуктуацій, N_f - ступінь орбітального виродження основного стану). В моделі вузьких зон залежності $\rho(T)$ і $S(T)$ добре описуються в припущенні утворення в ПООС двох піків КТС $g_{f_{1,2}}(E)$ лоренцівської форми і незалежного на них розсіювання носіїв заряду (правила Маттієса та Гортера-Нордгейма). При цьому КТС $g_{f_1}(E)$ може бути викликана розсіюванням носіїв з переворотом спіна на основному дублеті $|0\rangle$ (пік розташований вище рівня Фермі, $\tilde{\epsilon}_{f_1} > 0$) або на хаотично розподілених взаємодіючих спінових парах (пік нижче рівня Фермі, $\tilde{\epsilon}_{f_1} < 0$). КТС $g_{f_2}(E)$ викликана непружним розсіюванням з переворотом спіна на переходах $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ та $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$ ($|1\rangle$, $|2\rangle$ - перший та другий збурений КП 4f-підрівень) і завжди розташована над E_f ($\tilde{\epsilon}_{f_2} > 0$). Встановлено, що існує критичне значення віддалі між кондівськими f-центрами ($d(Ce-Ce)_{cr} \approx 4.6 \text{ \AA}$), при перевищенні якої ефекти першої взаємодії не проявляються. Локальна КТС в ПООС визначається сумісною дією кондівської обмінної взаємодії (J_{sf}), КП та першої взаємодії кондівських центрів. В окремих випадках, коли чітко виділена одно- чи двопікова структура ρ і S , з явищ переносу можна одержати наближені кількісні оцінки Δ_{CF1} ($\Delta_{CF1} \sim (1+3)T_{S_{max2}} \approx T_{S_{max2}}$ - температурне положення S_{max} , викликаного $g_{f_2}(E)$), кондівської взаємодії основного дублету Ce^{3+} ($T_K^{LT} \approx T_{S_{max1}}/2$, $T_{S_{max1}}$ - температурне положення S_{max} , викликаного КТС $g_{f_1}(E)$). Аналіз групи добре вивчених ККС даного типу доповнений оригінальними дослідженнями

ККС CeCu_4Al_8 з чітко вираженим розділенням внесків в ρ і S основного та збуреного КП дублетів f -рівня.

Групу ККС Ce з середнім орбітальним виродженням утворить система з $0.1 < k_{\text{K}}^{\text{LT}} / \Delta_{\text{CF}1} < 0.2$. В роботі виявлено і вперше досліджено ряд нових ККС ромбічної структури (CeNiCa_2 , CeCo_2Al_8 , CeCoGa_4), в яких дане співвідношення виконується завдяки аномально низьким $\Delta_{\text{CF}1} / k$ (< 50 K). Характерною рисою таких ККС є:

- особливо низькі значення T_{coh} (< 10 K), що ідентифікуються фермі-рідинною ділянкою $\rho(T)$ ($\rho = \rho_0 + AT^2$ для $T < T_{\text{coh}}$);
- наявність на залежності магнітної складової електроопору $\rho_m(\ln T)$ двох лінійних ділянок з відношенням коефіцієнтів їх нахилів ≈ 2.3 , яке, згідно домішкової моделі Кокблена-Шриффера, відповідає температурній зміні кратності виродження кондоцентра з $N_f = 4$ до $N_f = 6$ при $T \gg \Delta_{\text{CFmax}} / k$;
- відповідність термо-е.р.с. залежності $S(T) \approx (kT/|e|)(2\pi^2/3) \cdot \tilde{e}_f / ((\pi^2/3) \cdot T^2 + \tilde{e}_f^2 + \tilde{\Gamma}_f^2)$ з $T_{\text{Smax}} = (\sqrt{3}/\pi)(\tilde{\Gamma}_f^2 + \tilde{e}_f^2)^{1/2} \approx (0.3 + 1.0)\Delta_{\text{CF}1} / k$ ($\tilde{\Gamma}_f$, \tilde{e}_f - ширина і положення відносно рівня Фермі піка КТС $\mathcal{G}_f(E)$);
- відповідність залежності $\chi(T)$ закону Кюрі-Вейса при $T > \Delta_{\text{CFmax}} / k$ з ЛММ на f -центрі $\mu_{\text{eff}} \approx 2.5 \mu_B$ та ЛММ основного стану при $T < \Delta_{\text{CFmax}} / k$;
- стійкість T_{Smax} до атомних заміщень в підґратці Ce.

Високе орбітальне виродження f -станів Ce реалізується в ККС в температурами $T_{\text{K}}^{\text{LT}} = T_{\text{K}}^{\text{HT}} = T_{\text{K}} > \Delta_{\text{CFmax}} / k$, яким відповідає часткова зарядова нестабільність f -станів ($n_f < 1.0$). Слід виділити наступні характерні особливості даних ККС:

- підґратка Ce є завжди немагнітною при $T > 0$ і з ростом температури спостерігається стабілізація магнітного стану Ce^{3+} ;
- наявність екстремумів на залежностях $\rho(T)$, $S(T)$ та $\chi(T)$, які можна описати в моделі вузької зони введенням в ПОЕС піка КТС $\mathcal{G}_f(E)$ в параметрах $\tilde{\Gamma}_f \approx (\tilde{\Gamma}_f^2 + \tilde{e}_f^2)^{1/2}$, $\tilde{e}_f = T_{\text{K}}$ та $\tilde{e}_f = \tilde{\Gamma}_f \text{ctg}(\pi n_f / 6)$;
- висока чутливість температурного положення максимумів ($T_{\rho\text{max}} \approx T_{\text{Smax}} \approx T_{\chi\text{max}}$) до атомних заміщень в підґратках Ce, M- та X-елементів, при яких характерна екстремальна поведінка температурної залежності зберігається тільки у випадку $S(T)$;
- температурне положення максимуму термо-е.р.с. визначає характеристичну температуру ККС ($T_{\text{K}} \approx 2T_{\text{Smax}}$).

Групу сильно вироджених ККС утворить сполуки CeNi , CeSn_3 , CePd_3 та ін. В роботі наведені результати досліджень нових ККС

типу CeFe_2X_8 ($\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}$) (орторомбічна структура, власний структурний тип) з ефектами співіснування магнітної (Fe) та кондівської (Ce) підґраток, які доповнюють дану групу. Співмірність температури магнітного впорядкування Fe-підґратки ($T_N \approx 60$ K) з високочутливим до складу T_K ($\sim 10^2$ K) дає можливість розглядати ККС CeFe_2X_8 як важливі модельні об'єкти. Запропонована модель взаємодіючих підґраток, які являють собою одновірні ланцюжки з адитивним впливом на ПОЕС ФП зі змінюваною валентності Ce та магнітного порядку в підґратках Fe.

На прикладі досліджень явищ переносу в сполуках типу CeM_n з послідовним збільшенням ефективної валентності Ce аж до насичення показано, що для СПВ Ce зберігаються характерні ознаки ККС з високим орбітальним виродженням ($T_K \approx 2T_{\text{Sm} \times} n_f^{-1}$). Стани насиченої валентності характеризуються $T_K \approx (1.5+2.0) \cdot 10^3$ K і особливою температурною стабільністю n_f . Вплив КТС $g_f(E)$ на явище переносу в СПВ може бути співмірним із зонними ефектами кристалічної матриці. Це викликано тим, що ріст валентності Ce в CeM_n супроводжується зростанням густини зонних станів ($N(E_f) \sim n_f^{-1}$) і явище СПВ співіснує зі спіновими флуктуаціями в 3d-зоні.

Серед нових СПВ Ce, виявлених в ході досліджень сполук системи Ce-M-X, особливої уваги привертють сполуки CeCoX ($\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}$, власний структурний тип) з магнітною підґраткою Co ($\mu_{\text{eff}} \approx 1.7 \mu_B$). На відміну від ККС CeFe_2X_8 , в яких Ce- та Fe-підґратки суттєво "екрановані" X-атомами, в CeCoX спостерігається сильна взаємодія Ce- та Co-підґраток (довжина зв'язків Ce-Co становить $\sim 2.5 \text{ \AA}$, що значно менше суми металічних радіусів Ce та Co ($\sim 3.1 \text{ \AA}$)), яка приводить до розмивання КТС $g_f(E)$ і на явищах переносу не проявляються ефекти СПВ Ce. На даний час CeCoX є єдиним прикладом системи, в якій можливе спостереження ефектів обмеження спінової складової s-f-переходів в режимі СПВ Ce.

В кінці розділу проведений аналіз результатів досліджень особливостей утворення КТС $g_f(E)$ в сполуках, що містять Yb. В зв'язку з низькими КП в металоподібних системах (найбільш типові значення $\Lambda_{\text{CFmax}}/k \lesssim 50$ K), більшості вивчених ККС Yb властивий стан високого орбітального виродження ($N_f=8$) вже при $T_K \sim 10$ K. Залежності $S(T)$ добре описуються в зонній моделі одним піком $g_f(E)$ лоренцівської форми, розташованим нижче рівня E_f . Оцінка параметрів КТС за даними $S(T)$ добре узгоджується з оцінками в моделі локальної фермі-рідини. Однією з суттєвих відмінностей між системами з Ce та Yb є можливість досягнути режиму флуктуацій f-дірки з

$n_f^* \approx 0.5$ (СРФК).

Вперше показово, що в СРФК КТС $g_f(E)$ повністю розвивається і залежності $\rho(T)$ та $S(T)$ є подібними до спостережуваних в класичних металах. Виявлені СРФК YbCu_4Al_8 та YbNiIn_4 , для яких $\rho(T)$ відповідає закону Блоха-Грінайзена з аномально низьким залишковим опором ($\rho(0) \ll 2$ мкОм·см) та $S \approx 0$ в широкому інтервалі температур. Властивості СРФК вказують на спінову природу КТС густини станів в ККС $\text{Ce}(\text{Yb})$, яка утворюється внаслідок непружних s-f-переходів з перевертанням спіна.

Третій розділ присвячений систематичному вивченню впливу атомних заміщень на КТС густини станів в ПОЕС систем з Ce та Yb . З метою контрольованої зміни енергетичного спектру кристалічної матриці f-електронної системи використовували ізоелектронні, електронно- та дірко-подібні типи атомних заміщень. При ізоелектронних заміщеннях типу $\text{Ce} \leftrightarrow \text{La}$, $\text{Al} \leftrightarrow \text{Ga}$, $\text{Si} \leftrightarrow \text{Ge}$ основним ефектом є зміна об'єму елементарної комірки. Це приводить переважно до зміни андерсонівської $s(d)$ -f-гібридизації при незмінній густині зонних станів $N(E_f)$. Замищеннями типу $\text{Ni} \leftrightarrow \text{Cu}$, $\text{Al} \leftrightarrow \text{Si}$, $\text{Ce} \leftrightarrow \text{Ge}$ змінюється ефективна електронна концентрація, що дозволяє варіювати положенням E_f і величиною $N(E_f)$, якщо є значна крутизна енергетичної залежності $N(E)$ в області рівня E_f . При замищеннях типу $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Co}$, $\text{Co} \leftrightarrow \text{Ni}$ 3d-елемент меншого порядкового номера виступає як "дірковий" аналог до заміщуваного елемента більшого порядкового номера. В залежності від режиму ВН Ce та типу атомних заміщень в досліджуваних системах можна ініціювати $\text{d} \rightarrow \text{f}$ зміною валентного стану варіюванням різних параметрів енергетичного спектру кристалічної матриці.

На прикладі ККС CeNi_2 вивчена чутливість $T_{S_{\text{max}}}$ та характеру поведінки $\rho_m(T)$ до атомних заміщень. Виявлено, що в $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_2$, $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_2$ чутливість $T_{S_{\text{max}}}$ висока в області складів з $n_f < 1.0$ і $T_{S_{\text{max}}}(x) = \text{const}$ при $n_f = 1.0$, що відповідає чисто кондівському стану Ce^{3+} (напр., для $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_2$ $dT_{S_{\text{max}}}/dx \approx -15$ К/вт.%) ($0 < x < 0.4$) і -0 К/вт.%) ($x > 0.4$). При цьому зміна тангенса кута нахилу ($\Delta\rho_m/\Delta(\ln T)$) лінійної ділянки $\rho_m(\ln T)$ з ростом x вказує на зменшення кондівської взаємодії на f-центрі через параметр $|J_{df} \cdot N(E_f)|$. Вільш швидка стабілізація стану Ce^{3+} спостерігається при заміщенні Ni елементами більшої валентності (для $\text{Ce}(\text{Al}_x\text{Ni}_{1-x})_2$ $dT_{S_{\text{max}}}/dx \approx -40$ К/вт.%) при $x < 0.1$). Внаслідок відмінності валентностей ($e_{\text{Al}} - e_{\text{Ni}} \approx 3.0$) зменшення $T_{S_{\text{max}}}$ слід пов'язувати зі зсувом рівня Фермі (E_{Ff}) та, відповідно, змінюю глибини заля-

гання f -рівня в зоні провідності (ϵ_f). Використовувачі дані вимірювань коефіцієнта теплоємності γ для сполук-аналогів з La в наближенні жорсткої смуги проводились оцінки збурень енергетичного спектру кристалічної метриці f -системи (δE_f , $\delta N(E_f)$, $\delta \epsilon_f$). Подібні дослідження впливу атомних заміщень на η_f та КТС $g_f(E)$ були проведені для сполук CeNi_2Si_2 та CeM_2Al_8 . З аналізу одержаних результатів зроблено висновок, що для систем з груповою заселеністю $\eta_f = 0.85 + 0.90$ ФП до стану з $\eta_f = 1.0$ ініціюються всіма типами атомних заміщень з характерною високою чутливістю $T_{S_{\max}}$ до зміни η_f . Стан Ce з $\eta_f = 1.0$ фіксується стабілізацією $T_{S_{\max}}$, появою логарифмічних ділянок $\rho(T)$ типу кондо-домішки і кріп-взявиської поведінки $\chi(T)$. ФП зі змінюв η_f завершується при $T_K \approx T_f^L < \Delta_{CF1}$, тобто при переході від високого до середнього ступеня виродження. Виявлена кореляція $T_{S_{\max}}$ з заселеністю $4f$ -оболонки в області значень $\eta_f = 1.0$ є однією з найбільш високочутливих методик ідентифікації ККС з чисто спиновими флуктуаціями ($\eta_f = 1.0$, $T_K^L < \Delta_{CF1}/k$) та слабкою зарядовою нестабільністю ($\eta_f < 0.9$, $T_K > \Delta_{CF_{\max}}$), чого не вдається одержати з допомогою L_{TII} -РАС досліджень.

Дослідженням твердих розчинів на основі CeNi_5 з заміщеннями (в межах структурного типу CaCu_5) $\text{Ce} \leftrightarrow \text{La}$, $\text{Ni} \leftrightarrow \text{Cu}$, $\text{Ni} \rightarrow \text{X}$ ($\text{X} = \text{Al}$, Ga , Si , Ge) виявлено певну стійкість η_f в СНВ при наявності суттєвих зсувів $T_{S_{\max}}$ (~ 200 K). У випадку твердих розчинів $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}$ та $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_2$ перехід Ce в кондівський стан проявляється вже для $x \geq 0.2$. Для твердого розчину $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_5$ кондівські ділянки росту не з'являються у всій досліджуваній області складів $0 < x \leq 0.9$. Оцінка по періодах ґратки збільшення об'єму першої координаційної сфери $\Delta\omega$ в $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_5$ при $\Delta x = 0.4$ становить $\sim 10^{-4} \text{ \AA}^3$, що перевищує подібні зміни $\Delta\omega$ в $(\text{Ce}, \text{La})\text{Ni}$ та $(\text{Ce}, \text{La})\text{Ni}_2$ ($\Delta\omega \sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^3$ та $\sim 6 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^3$ відповідно). Стійкість η_f при зміні густини зонних станів $N(E_f)$ та положення E_f чітко виражена в $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ (рис. 3а). Якщо розглядати зміну паулівського перемангнетизму $\text{La}(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ ($\chi(300 \text{ K})$) зі складом як характеристику поведінки $N(E_f, x)$ в $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_5$, то видно ясну кореляцію, властиву СНВ Ce ($\phi_{\text{Ce}} - T_{S_{\max}} - N(E_f)$), але тільки для складів $x > 0.2$. Заміщення Ni на X-елементи виявляють звязність швидкості зсуву $T_{S_{\max}}$ від валентності X-елемента. Відмінність при цьому в розмірах ізовалентних елементів на значеннях $dT_{S_{\max}}/dx$ не проявляється (рис. 3б).

З проведених досліджень зроблено висновок, що підвищена стабільність СНВ Ce викликана переходом f -оболонки в стан особливо високого ступеня виродження з $N_f = 14$, зумовленого співмірністю T_K

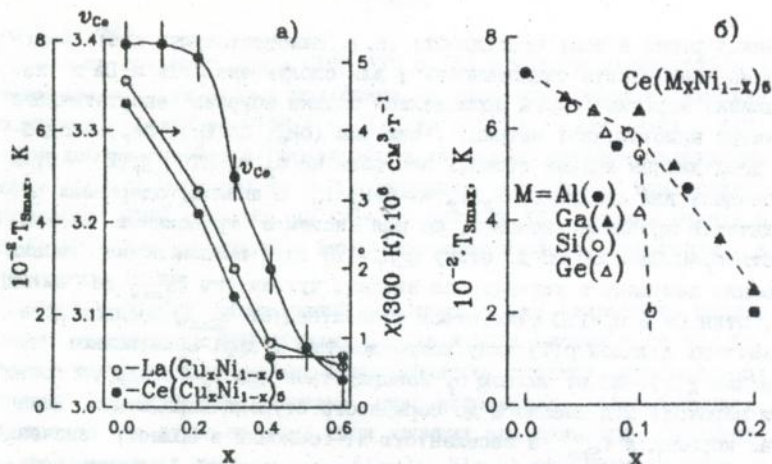


Рис. 3. Залежності температурного положення максимуму термо-в.р.с. (T_{Smax}) для твердого розчину $\text{Ce}(\text{M}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ (в, б), валентного стану Ce (ν_{Ce}) в $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ та магнітної сприйнятливості (χ) при $T=300 \text{ K}$ для аналога $\text{La}(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ від складу (в).

в енергію 1-го збуреного мультиплету $J=7/2$ ($T_K \sim \Delta_{SO} \approx 0.2 \text{ eV}$). Це викликає додаткові канали s(d)-f-гібридизації і суттєво збільшує енергію зв'язку f-станів Ce з зонними.

Розділ закінчується аналізом особливостей ФП зі зміною валентності Yb на прикладі ККС YbInCu_4 (кубична структура типу MgSnCu_4) з різким ФП, індукованим температурою. На основі вимірювань $\rho(T)$, $S(T)$ та $\chi(T)$ вперше показано, що даний ФП в просторово неоднорідним і ККС YbInCu_4 при $T < 40 \text{ K}$ можна розглядати як сукупність кондівських f-центрів двох типів з $T_{K1} \ll \Delta_{CFmax}$ і $T_{K2} \gg \Delta_{CFmax}$.

Четвертий розділ присвячений вивченню особливостей утворення енергетичного спектру валентних електронів в сполуках типу CeM_n та CeM_nSi_m ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) методами рентгенівської емісійної (РЕС) та фотоелектронної спектроскопії (ФЕС)¹⁰, а також з використанням теоретичних досліджень модифікованим методом ЛКАО. З метою встановлення ролі недозаповнених 3d-оболонки M-елемента в формуванні ВН станів Ce особлива увага приділена сполукам типу CeNi_n

¹⁰Вимірювання проводились в Інституті металознавства АН України.

та $CeM_{2,3}Si_2$.

За даними вимірювань $K_{\beta_{2,3}}$, $L_{\alpha_{1,2}}$ та $M_{2,3}$ -емісійних смуг Ni в сполуках $CeNi_n$ з $n=1, 2, 3, 3.5$ та 5 валентна зона має переважно d(s)-характер, подібно до металічного Ni, і її ширина ($W_d \approx 5.5+6$ eВ) майже не залежить від складу (n). Проті ширина 3d-смуги в $CeNi_n$ є чутливою до n ($W_{3d} \approx 5, 4$ та 3 eВ відповідно для сполук з $n=5, 2$ та 1) при незмінній глибині залягання центра її ваги у валентній смузі (~ 2 eВ). Це викликає таке зменшення іоску 3d-станів в загальну густину станів на рівні Фермі $N(E_F)$, яке теж зменшується. Якісні зміни $N(E_F)$ в $CeNi_n$ добре корелюють з експериментальними значеннями коефіцієнта γ електронної складової теплоємності для відповідних аналогів з La. Виявлені зміщення емісійних смуг Ni та їх кореляція з вмістом Ni в сполуках вказують на деяке перенесення електронної густини від Ce до Ni, яке зростає з ростом n.

В зв'язку з можливим домінуючим впливом ефективного переносу заряду AQ (Ce+Ni) на формування станів ВН Ce важливо прослідкувати за поведінкою рентгенівських емісійних смуг на прикладі псевдобінарної системи $Ce(Ni_{1-x}Cu_x)_5$, в якій наявність Cu з заповненими 3d-станами мала б суттєво впливати на такий переніс. Дійсно, спостережувані зміщення $K_{\beta_{2,3}}$, $L_{\alpha_{1,2}}$ та $M_{2,3}$ -смуг Ni в $Ce(Ni_{1-x}Cu_x)_5$ аналогічні знізденням в $CeNi_n$. Однак, подібні зміщення властиві також емісійним смугам Cu, що вказує на більш складний перерозподіл електронної густини між атомами, ніж прямий переніс заряду. Це підтверджується даними ФЕС основних рівнів, згідно яких енергія зв'язку Cu $2p_{3/2}$ -рівня зростає по мірі збільшення вмісту Cu в $Ce(Ni_{1-x}Cu_x)_5$ при постійній енергії зв'язку Ni $2p_{3/2}$ -рівня.

З метою детальнішого вивчення залежності основних параметрів енергетичного спектру валентних електронів $Ce(Ni_{1-x}Cu_x)_5$ від складу були проведені зонні обчислення енергетичного спектру вихідних сполук-аналогів $LaNi_5$ та $LaCu_5$ модифікованим методом ЛКАО. На рис. 4 наведені дисперсії зон, повні та парціальні густини станів $LaNi_5$. Розв'язування секулярної задачі здійснювалось в 225 рівномірно розподілених точках $1/24$ частини зони Бріллюена. При побудові кристалічного поля враховувалось екранування потенціалів псевдостомів $V_{eff}(r)$ в кристалі найбільш дифузними зовнішніми станами s-типу. Кількість екрануючих ns-електронів визначалась з умови самоугодження вихідних атомних конфігурацій з розрахунковими (узгодження одержано для конфігурацій $La(5d^{1,2}6s^{0,2})$,

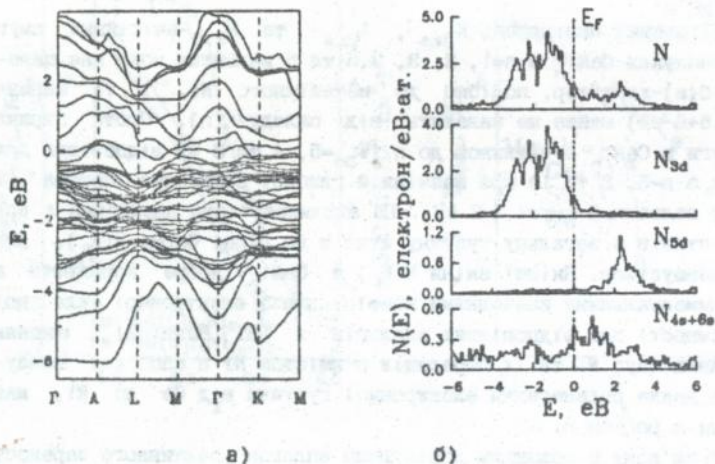


Рис. 4. Енергетичні зони (а), повна та парціальні густини станів LaNi_5 .

$\text{Ni}(3d^{9.2}4s^{0.6})$ для LaNi_5 та $\text{La}(5d^{1.5}6s^{0.2})$; $\text{Cu}(3d^{9.8}4s^{1.0})$ у випадку LaCu_5 . Вихідний базис містив $3d(\text{M})$ - і $5d(\text{La})$ -атомні функції (АФ), в якості яких використовувались хартрі-фокиєвські АФ вільного атома та "виправлені" $4s(\text{M})$ -, $6s(\text{La})$ -АФ, знайдені з розв'язку рівняння Шредингера для екранованого псевдоатома. Поправки недіагональних матричних елементів ефективного гамільтоніану на неортогональність валентних АФ до основних враховувались для $3s(\text{M})$ -, $3p(\text{M})$ -, $5s(\text{La})$ -, $5p(\text{La})$ -станів. Основні характеристики зонної структури для LaM_5 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$) наведені в табл. 2. Одержані параметри спектру (заселеності атомних станів ($n_{3d(5d)}$), ширина $3d$ -смуги (W_{3d}), розташування центрів ваги $3d(5d)$ -смуг відносно рівня Фермі ($E_{3d}^0 - E_F$, $E_F - E_{3d}^0$), ефективний переніс заряду $\text{La} \rightarrow \text{M}$ (ΔQ)) добре узгоджуються з даними ПЕС, ФЕС та значеннями γ . З наведених даних видно, що при заміні $\text{Ni} \rightarrow \text{Cu}$ в структурі LaM_5 має місце зсув $3d$ -станів в глибину валентної смуги (-1 еВ), який приводить до зменшення їх внеску в $N(E_F)$. Це супроводжується зменшенням повної густини станів $N(E_F)$, ростом енергії E_F та, відповідно, внеску $5d$ -станів в заселену частину валентної смуги, що викликає помітне зменшення ΔQ .

З проведених досліджень видно, що псевдобінарна система

Таблиця 2.

Характеристичні параметри енергетичного спектру сполук
 LaM_5 ($M=\text{Ni}, \text{Cu}$).

Параметри	LaNi_5	LaCu_5
E_F , eВ	-4.0	-3.1
$N(E_F)$, eВ ⁻¹ ·eТ ⁻¹	1.37	0.55
$N(E_F)_{3d}$, eВ ⁻¹ ·eТ ⁻¹	0.92	0.10
$N(E_F)_{5d}$, eВ ⁻¹ ·eТ ⁻¹	0.37	0.40
n_{3d} , ел.·eТ ⁻¹	9.23	9.80
n_{5d} , ел.·eТ ⁻¹	1.18	1.5
w_{3d}^{theor} , eВ	-3.5	-2
w_{3d}^{exp} , eВ	(3.5±4.0) ^{**}	—
$(E_{3d}^0 - E_F)_{\text{theor}}$, eВ	2.2	-0.8
$(E_{3d}^0 - E_F)_{\text{exp}}$, eВ	2.0 ^{**}	—
$(E_F - E_{3d}^0)_{\text{theor}}$, eВ	2.0	-3.0
$(E_F - E_{3d}^0)_{\text{exp}}$, eВ	2.0 ^{**}	—
γ_{theor} , мДж·К ⁻² ·моль ⁻¹	39	16
γ_{exp} , мДж·К ⁻² ·моль ⁻¹	34	—
ΔQ , електр.	-1.7	-1.1

^{**} - дані PES та ФЕС.

$\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ та її аналог з La є особливо зручним модельним об'єктом для вивчення явищ ВН, так як дозволяє верішвати в широких межах параметрами енергетичного спектру, які є вихідними в більшості моделей ВН РЗЕ.

Результати систематичних рентгеноспектральних досліджень сполук систем Ce-M-Si (M=Fe, Co, Ni, Cu) показали, що їх енергетичний спектр має ряд характерних особливостей, які не чутливі до структурного типу чи складу сполуки. Це стосується ширини валентної зони ($w_{VS} \approx 15$ eВ), в якій можна виділити три смуги. В область енергій -1÷+4 eВ вносять переважно вклади Zр(Si)- та 3d(M)-станів з деякою дованкою станів 3s(Si)-симетрії. Низькоенергетична область (-7÷-12 eВ) формується головним чином станами 3s(Si)-симетрії, які частково гібридизовані з Zр(Si)- та 3d(M)-станами. Середня область енергетичного спектру з енергіями -5÷0 eВ характеризується домінуючим внеском Zр-станів Si з деякою домішкою 4p-станів M-елемента. Склад чи тип M-елемента в сполуках CeM_xX_m визначає головним чином ступінь гібридизації між станами

різної симетрії (підсилення ковалентного типу взаємодії Si-Si зі зростанням вмісту Si в рядах сполук $CeFeSi$ - $CeFe_2Si_2$ - $CeFeSi_2$ та $CeCoSi$ - $CeCo_2Si_2$ - $CeCoSi_2$, ріст $s(p)$ - d -взаємодії зі зменшенням порядкового номера M-елемента).

Особливу увагу в досліджуваних системах привертють сполуки типу CeM_2Si_2 , які виявляють виняткову стійкість до атомних заміщень по всіх трьох компонентах. На основі досліджень магнітних та електрофізичних властивостей даних сполук відомо, що послідовна демagnetизація M-елемента по мірі заповнення d-оболонки в ряді $Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni \rightarrow Cu$ супроводжується стабілізацією станів Ce^{3+} з утворенням особливо різкої KTC у випадку Cu, що відповідає ознакам СВФ.

На рис. 5 наведені емісійні спектри M-елемента та Si сполук

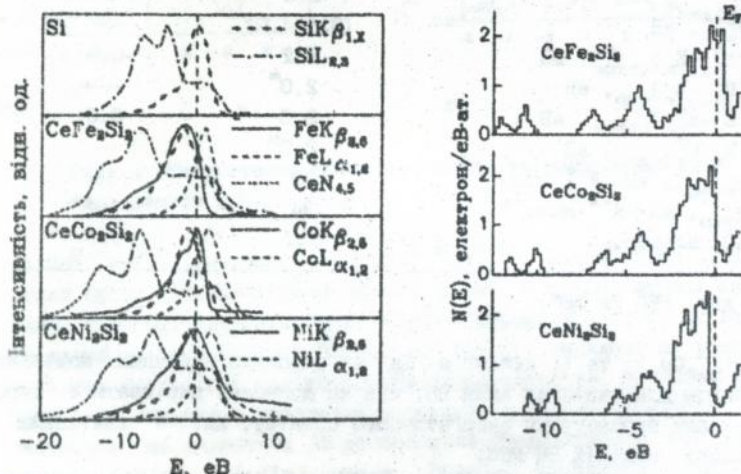


Рис. 5. Рентгенівські емісійні спектри M-елементів та Si в сполуках типу CeM_2Si_2 .

Рис. 6. Повні густини станів сполук CeM_2Si_2 .

типу CeM_2Si_2 ($M=Fe, Co, Ni$), суміщені в єдиній енергетичній шкалі за енергіями $2s$ -, $2p$ -рівнів Si та $2p_{3/2}$ -рівня M-елемента. З порівняння спектрів видно, що основи зміни енергетичного спектру в ряді сполук відобразяться зміною інтенсивності нахилів на $SiK_{\beta_{1,x}}$ - та $MK_{\beta_{2,5}}$ -смугах. Валентна смуга для всіх сполук однаково структурована і виявляє закономірні зміни ПОЕС в важко. Однак, по основних максимумах інтенсивностей $SiK_{\beta_{1,x}}$ -, $SiL_{2,3}$ - та

$ML_{Ca,2}$ -смуг з задовільною точністю можна визначити взв'язав розташування центрів мас заселеної частини густини станів Zr -, Zs - та Zd -симетрії і використати їх значення при розрахунку енергетичного спектру в наближенні ЛКАО. Тоді варіаційними параметрами в матричних елементах гамільтоніану доцільно розглядати орбітальні потенціали іонізації та сферичну складову інтегралів кристалічного поля, які визначають головним чином взв'язав розташування окремих смуг. На рис. 6 представлені повні гістограми густини станів сполук CeM_2Si_2 , одержані на основі розв'язування секулярної задачі в 123 рівномірно розподілених точках $1/2$ частини зони Бріллюе. Крім загальних особливостей енергетичного спектру, спостережуваних з вимірювань емісійних спектрів, розрахунок виявляє значну зміну локалізації Zd -станів в ряді сполук та відповідну їй зміну густини зонних станів на рівні E_F (в межах значень $-0.5+2$ еВ./еВ.ат.). Узгодження розрахунку з даними PEC досягається при ефективних конфігураціях $M(Zd^{n+1}4s^1)$ та $Si(3s^13p^3)$, що свідчить про відсутність помітного міжатомного переносу заряду.

З сукупності проведених досліджень видно, що сполукам типу CeM_3 та CeM_2Si_2 властиві суттєві відмінності при формуванні енергетичного спектру валентних електронів. Присутність р-елемента приводить до значного розширення (~ 5 еВ) валентної смуги, чіткого її структурування, появи сильних ковалентних зв'язків, які суттєво активізують Zd -стани М-елемента, не викликаючи помітних ефективних переносів заряду. На відміну від псевдобінарної системи $Ce(Cu_xNi_{1-x})_3$, зміна $N(E_F)$ в CeM_2Si_2 не супроводжується суттєвим енергетичним зсувом E_F і переносом електронної густини в околі f-центрів.

В п'ятому розділі детально розглянутий взаємозв'язок параметрів локальної КТС густини станів, вигликованої ВН РЗЕ, з параметрами енергетичного спектру валентних електронів на прикладі модельних об'єктів типу CeM_3 та CeM_2Si_2 .

Аналіз можливостей зонних методів при описі енергетичного спектру з участю 4f-станів показує, що розходження в оцінках $g(E_F)$ з експериментом є принциповим, особливо при стабілізації станів Ce^{3+} , коли можуть проявитися ефекти СВФ. З метов вивчення механізму формування КТС $g_f(E)$ було розглянуто в рамках зонного підходу вплив М-елементів на 4f-стани Се. На рис. 7 представлені гістограми густини станів $CeNi_3$, обчислені модифікованим методом ЛКАО з врахуванням 4f-станів. При побудові кристалічного потенціалу використовувались екрановані потенціали псевдодатомів, знайде-

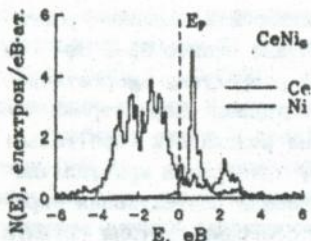


Рис.7. Густина станів CeNi_5 .

ні нехтування ренормалізацією його положення завдяки кореляційним ефектам), закріплення його біля рівня E_F не проводилось, а заселеність обмежувалась значенням $n_f \approx 1.0$. Завдяки гібридизації $4s$ -, $3d$ - та $4f$ -станів на рівні E_F утворюється пік густини станів ($N(E_F) \approx 1.4$ ел./eV.ev), для якого оцінка коефіцієнта γ добре узгоджується з експериментальним значенням ($\gamma_{\text{exp}}/\gamma_{\text{theor}} = 0.95$). Ширина f -смуги ($\Gamma_f \approx 0.3 \pm 0.4$ eV) відповідає її оцінці з даних ФЕС основних рівнів. Заміна $\text{Ni} + \text{Cu}$ приводить до деякого зменшення Γ_f (-0.1 ± 0.2 eV для CeCu_5) при помітному зсуві f -рівня в низькоенергетичну область (~ 2 eV). З аналізу матричних елементів взаємодії з участю f -станів в CeM_3 видно, що ширина f -смуги Γ_f визначається переважно гібридизацією s - f -типу (взаємодія f - d -типу складає ~ 20 % від взаємодії s - f -типу). У випадку сполук CeM_2Si_2 загальний внесок $3d$ -станів в гібридизаційне розширення f -станів в нехтуваче малим ($\sim 2 \pm 3$ % від внеску $3p$ -станів Si).

З метою вивчення можливості кореляційного впливу d -станів атомів найближчого оточення на f - s -гібридизацію проводились оцінки f - d -кулонівської міжцентрової взаємодії (U_{fd}). Для цього припускали, що екранування f -дірки здійснюється "надлишковим" d -електроном, утвореним при переходах $4f^1(5d^m 3d^n) \rightarrow 4f^0(5d^{m+1} 3d^n)$ чи $4f^0(5d^m 3d^{n+1})$ і параметр U_{fd} розглядався, як енергія кулонівської взаємодії f -дірки з сферично усередненим потенціалом такого d -електрона. Для сполук CeM_3 та CeM_2Si_2 оцінки дають $U_{fd} \approx 2 \pm 4$ eV та -1 ± 2 eV відповідно. При врахуванні екранування кулонівської взаємодії зонними s -станами у випадку CeM_3 U_{fd} становить $\sim 0.2 \pm 0.5$ eV, що може свідчити про незначний вплив кулонівської f - d -взаємодії на значення Γ_f .

ні для сполуки аналога LaNi_5 . Враховуючи значну гібридизацію $4f$ -станів з атомними станами ближнього оточення, яка перевищує їх збурення кристалічним полем ($\Delta_{CF\text{max}} \sim (2+3) \cdot 10^{-2}$ eV) та енергій спин-орбітальної взаємодії ($\Delta_{SO} \approx 0.2$ eV для першого збуреного мультиплету), обчислення матричних елементів взаємодії проводили з використанням сферично усереднених $4f$ -АФ. Щоб одержати енергетичне положення "невзаємодіючого" $4f$ -рівня (в розумінні

Із сукупності проведених досліджень зроблено висновок, що зонні оцінки дають значення ефективної ширини f -смуги в кристалах ($-0.2+0.4$ еВ), які є слабо чутливими до локальної структури енергетичного спектру кристалічної матриці і якісно узгоджуються з відомими даними ФЕС.

На основі проведених оцінок показано, що зв'язок КТС густини станів в зонних параметрах кристалічної матриці f -системи кількісно описується в рамках домішкової моделі Андерсона (ДМА) в наближенні сильного орбітального виродження ($N_f \rightarrow \infty$) та значного кулонівського відштовхування на f -центрі ($U_{ff} \gg \Gamma_f$). При цьому виявлено, що домінуючий вплив на формування КТС $g_f(E)$ має глибина залягання "невзаємодіючого" f -рівня в зоні провідності (ϵ_f) та ступінь його виродження. Оцінки в наближенні ДМА параметра ϵ_f дають значення в межах $-1.0+2.0$ еВ ($\epsilon_f \approx -1.2$ та -2.0 еВ для CeNi_3 та CeCu_2 відповідно), що відповідає більшості даних ФЕС для такого типу систем. Спостережувані зміни ϵ_f в сполуках типу CeM_n , CeM_nX_m визначаються переважно ефективним переносом заряду $\Delta Q(\text{Ce-M})$ між d -оболонками Ce та M-елементом. Узгодження в рамках ДМА параметрів КТС ($T_K \approx (\tilde{\Gamma}_f^2 + \tilde{\epsilon}_f^2) / \tilde{\epsilon}_f \approx \tilde{\Gamma}_f$) з зонними характеристиками енергетичного спектру (Γ_f , ϵ_f) у випадку псевдобінарних систем $\text{Ce}(M, \text{Ni})_3$ вимагало зміни орбітального виродження f -рівня від $N_f=6$ до $N_f=14$ в області переходу $\text{Ce}^{IV} \rightarrow \text{Ce}^{III}$. На цій основі запропонована методика виявлення ініційованих складом ФП Ce зі зміною ступеня виродження f -рівня, яка полягає в побудові залежності $\ln T_K$ від складу (x) і зв'язування відповідності кута нахилу прямої $\ln T_K(x)$ відношенням $\tilde{\epsilon}_f / N_f \Gamma_f$ до та після переходу в стан нащиченої валентності.

В кінці розділу на основі систематизації досліджень заселеності f -станів РЗЕ та КТС густини станів запропонована нова мо-

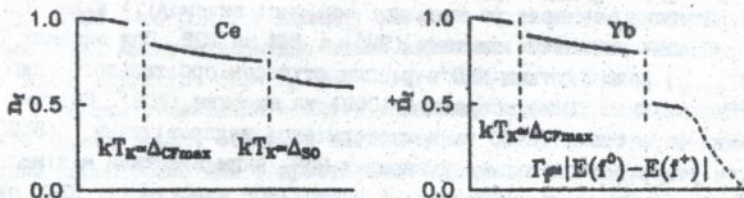


Рис. 8. Схеми ФП зі зміною валентності Ce та Yb в металоподібних сполуках.

дель ФП зі зміною валентності РЗЕ (рис. 8). Згідно даної моделі для цярівних металоподібних систем характерні два ФП I-роду зі зміною ступеня орбітального виродження при $T_K \sim \Delta_{CFmax}/k$ та $T_K \sim \Delta_{SO}/k$. ФП мають в основному спінову природу і легко ідентифікуються на основі вимірювань $\rho(T)$, $S(T)$ та $\chi(T)$. Зростання спінового "ступеня вільності" f-електрона при мізонних s-f-переходах викликає стрибкоподібне зростання T_K в області ФП. У випадку сполук з Yb електрон-діркова симетрія явища ВН порушується і реалізується новий стан - СРФК. В режимі СРФК температура T_K трансформується в характеристику гібридизаційної ширини f-рівня, яка в співмірна з різницею енергій між двома флукутуючими конфігураціями ($kT_K \sim \Gamma_f \sim |E(f^0) - E(f^+)|$). При цьому КТО повністю розмивається і поведінка коефіцієнтів переносу відповідає класичному металу.

Спостережувані зміни ρ_f (ρ_f^*) з ростом T_K можна якісно узгодити з описом ФП в безспінових ДМА з додатковим врахуванням локальної кулонівської s-f-взаємодії. Певним підбором вхідних параметрів моделі можна одержати подібні ФП при зміні глибини залягання f-рівня в зоні провідності. Таке узгодження зумовлене тим, що екситонні ефекти в ДМА і зміну орбітального виродження в даному випадку можна розглядати як додаткову ефективну гібридизацію.

Побудована якісно нова класифікаційна схема f-електронних систем з ефектами локальних міжелектронних кореляцій (рис. 9). В основу класифікації покладена локальність кореляцій, які в області некогерентності спінових (зарядових) флукуцій відображаються утворенням КТО $g_f(E)$ лоренцівської форми і легко ідентифікуються експериментально характером поведінки $\rho(T)$, $S(T)$ та $\chi(T)$. Схема побудована за принципом групування заселеності f-станів та співвідношенням між основними локальними характеристичними параметрами (T_K , Δ_{CF1} , Δ_{CFmax} , Δ_{SO}). Співвідношення $T_K \ll T_{RKKY}$ (T_{RKKY} - характеристична температура непрямої обмінної взаємодії) відповідають звичайні металічні системи (ЗМС) з ЛММ на РЗЕ. При високих T_K ($T_K \gg T_{RKKY}$) реалізуються ККО з різним ступенем орбітального виродження: низьким (НОВ), середнім (СОВ) та високим (ВОВ). Системи з важкими ферміонами (СВФ) та важкоферміонні надпровідники (ВФНП) можуть утворюватися тільки у випадку НОВ, яким властива мінімальна спінова свобода f-електрона. В режимі ВОВ властивості ККО визначаються співвідношенням між параметрами T_K , Δ_{CFmax} , Δ_{SO} . При $T_K \sim \Delta_{CFmax}$ в ККО легко ініціюється ФП I-го роду зі зміною валентності, спостерігається висока температурна чутливість ρ_f . Системам з $T_K \gg \Delta_{CFmax}$, які відомі під назвою СПВ, властиві шльвні ФП і

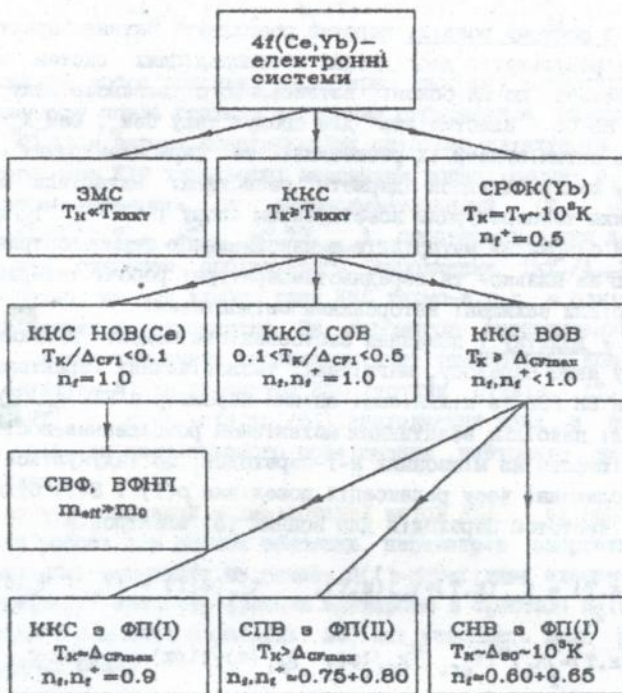


Рис. 9. Класифікаційна схема для систем з валентно нестабільними РЗЕ (Ce, Yb).

певна температурна стабільність n_f . В режимі СНВ спостерігається висока температурна стабільність n_f , перехід до СПВ здійснюється шляхом ФП I-го роду. У випадку систем в Yb може реалізуватися режим СРФК, якому відповідає повне зникнення спінових збурень ПООС і тонка структура біля E_f має зміст "чистого" f-рівня.

Умовою виникнення ефектів локальних кореляцій, що формують КТО лоренцівської форми, в цілком певне співвідношення між основними параметрами ДМА з орбітальним виродженням ($U_{ff} \gg E_f \gg \Gamma_f$), яке виділяє f-електронні системи на основі РЗЕ в окремий клас з групи сильно корельованих металоподібних систем.

В шостому розділі коротко розглянуті питання практичної цінності результатів дослідження металоподібних систем з ВН РЗЕ. Відзначено, що на основі встановленого взаємозв'язку "склад - стан ВН Се - властивість" для сполук типу SeM_n , SeM_nX_m є можливість оптимізувати їх резистивні та термоелектричні параметри. Таким шляхом вдалося одержати резистивні матеріали з рекордно низьким температурним коефіцієнтом опору ($\sim 10^{-6} K^{-1}$) та виявити умови одержання матеріалів з максимальною термоелектричною чутливістю на низько- та середньотемпературні робочі інтервали. Окремі матеріали захищені авторськими свідоцтвами.

У додатку 1 показана застосовність моделі вузьких зон для опису явищ переносу, магнітних, теплофізичних характеристик систем з ВН РЗЕ та кількісної оцінки параметрів КТС $\mathcal{G}_{r1}(E)$. В такій моделі найбільш ефективним механізмом розсіювання носіїв заряду в розсіювання на міжзонних s-f-переходах, що індукуються фононами. В наближенні часу релаксації поведінка $\rho(T)$ і $S(T)$ буде визначатися частотою переходів для зонних (s) електронів

$$\tau_s^{-1}(E, T) = \tau_{ss}^{-1}(E, T) + \tau_{sf}^{-1}(E, T), \quad \tau_{ss}^{-1}(E, T) = |V_{ss}|^2 N_s(E) (\alpha + bT),$$

$$\tau_{sf}^{-1}(E, T) = \sum_l A_l T^n |V_{sfl}|^2 \mathcal{G}_{r1}(E), \quad \mathcal{G}_{r1}(E) = (1/\pi) \cdot \tilde{\Gamma}_{f1} / ((E - \tilde{E}_{f1})^2 + \tilde{\Gamma}_{f1}^2),$$

де $N_s(E)$ - густина зонних станів, V_{ss} , V_{sfl} - матричні елементи ймовірності переходів між відповідними станами. Коефіцієнти α , b враховують наявність залишкового опору та внеску в загальний опір пружного електрон-фононного розсіювання в s-зоні, A_l - електрон-фононне ($n=1$) та електрон-електронне ($n=2$) розсіювання при s-f-переходах. В роботі показано, що вибір лоренцівської форми КТС $\mathcal{G}_{r1}(E)$ з шириною $\tilde{\Gamma}_{f1}$ та положенням \tilde{E}_{f1} відносно E_F дає можливість описати характерні особливості поведінки ρ , S , χ та електронної складової теплоємності C_e . Для $S(T)$ і $\rho(T)$ аналітичні залежності вдається одержати в моделі одного або двох (в припущенні незалежності розсіювання носіїв заряду в $\mathcal{G}_{r1}(E)$ - стани) піків КТС при $\tau_{ss} \gg \tau_{sf}$

$$S(T) = \frac{k_B T}{|e|} \frac{2\pi^2}{3} \frac{A_1 \tilde{E}_{f1} K_2(T) K_1^{-1}(T) + A_2 \tilde{E}_{f2} K_1(T) K_2^{-1}(T)}{A_1 K_2(T) + A_2 K_1(T)},$$

$$\rho(T) = \frac{n_s T}{\rho_0 e} \cdot [A_1 \cdot K_1^{-1}(T) + A_2 \cdot K_2^{-1}(T)], \quad K_i(T) = (\pi^2/3) T^2 + \tilde{E}_{F1}^2 + \tilde{E}_{F2}^2 \quad (i=1,2).$$

Дані залежності добре описують характерну двогорбу структуру $\rho(T)$ і $S(T)$, властиву кондо-граткам з низьким орбітальним виродженням ($k_K^{1T}/\Delta_{CF1} \ll 0.1$) в режимі некогерентних спинових флуктуацій. У випадку одного піка КТС характерні максимуми розрахункових ρ , S , χ та C_e добре корелюють з експериментальними ($T_{\text{rmax}} \sim T_{\text{Smax}} \sim (\sqrt{3}/\pi) (\tilde{E}_f^2 + \tilde{E}_f^2)^{1/2}$; $T_{\text{Smax}} \sim T_{\chi\text{max}} \sim 0.7 C_{\text{Smax}}$), спостережуваними для ККС Се з високим ступенем орбітального виродження ($k_K/\Delta_{CF} > 0.2$). Вперше показано, що для такого типу ККС термо-е.р.с. в однієї з найбільш важливих характеристик. За допомогою експериментальних даних T_{Smax} можна визначити характеристичну температуру Кондо (чи спинових флуктуацій) та параметри КТС густини станів ($T_K(T_{\text{gr}}) = (\tilde{E}_f^2 + \tilde{E}_f^2)/\tilde{E}_f \approx 2T_{\text{Smax}}$, $\tilde{E}_f = \tilde{E}_f \cdot \text{ctg}(\pi\rho/6)$), знаходження яких в вимірювань $\chi(T)$, $C(T)$ чи квазіпружного розсіювання нейтронів викликає значні труднощі.

У додатку 2 описаний модифікований метод ЛКАО, запропонований в даній роботі для оцінок основних параметрів енергетичного спектру складних кристалів на основі d(f)-перехідних елементів. В даній модифікації хвильову функцію електрона в кристалі $\Phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ шукали у вигляді лінійної комбінації $\Delta\Phi$, які утворять деяко розширений вихідний базис

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\mu} c_{1\mu}(\vec{k}) b_{1\mu}(\vec{k}, \vec{r}), \quad b_{1\mu}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\nu} \exp(i\vec{k}\vec{R}_{\nu}) \cdot \Phi_1(\vec{r} - \vec{R}_{\nu} - \vec{r}_{\mu}),$$

де $\Phi_1(\vec{r} - \vec{R}_{\nu} - \vec{r}_{\mu})$ - $\Delta\Phi$, центрована на μ -у атомі в ν -ій елементарній комірці. Коефіцієнт i пробігає як валентні ($b_{1\mu}^v$) так і основні ($b_{1\mu}^c$) стани. При обчисленнях матричних елементів секулярної задачі перекриттям основних станів нехтували, а валентні стани ортогоналізували до основних і формували новий базис хвильових функцій, який містив тільки валентні стани

$$\tilde{b}_{1\mu}^v(\vec{k}, \vec{r}) = b_{1\mu}^v(\vec{k}, \vec{r}) + \sum_{j_1} a_{1\mu, j_1} b_{j_1}^c(\vec{k}, \vec{r}), \quad a_{1\mu, j_1} = -\langle b_{1\mu}^v(\vec{k}, \vec{r}) | b_{j_1}^c(\vec{k}, \vec{r}) \rangle.$$

Для обчислень матричних елементів взаємодії $\tilde{H}_{\mu\mu}^{(1)}$ та неортогональності $\tilde{S}_{\mu\mu}^{(1)}$ використовували хартрі-фоковські розрахунки атомних станів. Представлення $\Delta\Phi$ і атомних потенціалів у вигляді розкладу по сферичеських функціях дало змогу звести обчислення всіх інтегралів в $\tilde{H}_{\mu\mu}^{(1)}$ та $\tilde{S}_{\mu\mu}^{(1)}$ до інтегралів одного типу. При цьому криста-

лічний потенціал розглядався як суперпозиція локальних потенціалів $V_{1sc}(r)$ нейтральних псевдотомів, які знаходили з умови екранування ефективного іона $V_1(r)$ в однорідному електронному газі, утвореному з найбільш дифузних атомних станів s-типу

$$V_{1sc}(r) = \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_0^\infty V_1(q) \cdot \frac{\exp(i\vec{q}\vec{r})}{\epsilon(q)} \cdot dq, \quad V_1(q) = \frac{1}{\Omega_0} \int_0^\infty V_1(r) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r}.$$

Діелектрична проникність електронного газу враховувалась за Хартрі у вигляді

$$\epsilon(q) = \epsilon_H(q) = 1 + (\lambda_{TF}^2 / q^2) \cdot p(q) \cdot \chi_L(q/2k_F).$$

де $\lambda_{TF} = 2e \cdot \pi^{1/2} n^{-1} (Z_{ns} / \Omega_0)^{1/3}$ - обернена довжина екранування Тома-са-Фермі; $p(q)$ - обмінно-кореляційна поправка; $\chi_L(q/2k_F) \approx \chi_L(x) = 1/2(1 + 1/2x(1-x^2) \ln|(1+x)/(1-x)|)$ - функція Ліндхарда; $k_F = (3\pi^2 Z_{ns} / \Omega_0)^{1/3}$ - хвильовий вектор Фермі; Z_{ns} - кількість електронів s-типу на елементарну комірку, яка визначається вибором ефективною для даного кристалу електронної конфігурації атома або може розглядатися як варіаційний параметр.

Показано, що при нахуванні логарифмічних особливостей $\chi_L(q)$ та заданій аналітичній формі представлення $V_1(r)$ вираз для екранованого потенціалу $V_{1sc}(r)$ можна представити через коефіцієнти розкладу на слетерівські функції вихідного потенціалу $V_1(r)$. Це дає можливість вивчити особливості поведінки $V_{1sc}(r)$ в кристалах і знайти умови побудови кристалічного потенціалу, близького до самоузгодженого, вже на першому етапі розрахунку енергетичного спектру. На основі знайдених $V_{1sc}(r)$ знаходились "виправлені" АФ s-типу у вигляді одноекспоненціальних слетерівських функцій, які відображали ефекти локалізації вихідних АФ в результаті екранування. Запропонована в даній роботі модифікація методу ЛКАО є особливо ефективною для складних кристалів, енергетичний спектр яких формується переважно дифузними пс- та локалізованими d(f)-атомними станами.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Вперше проведені систематичні дослідження впливу валентно-нестабільних іонів церію та ітербію (R) на електронну будову та фізичні властивості сполук систем R-M, R-M-X (M - перехідний 3d-елемент; X - p-елементи III та IV груп); показана можливість використання ряду одержаних нових матеріалів для розв'язання важливих фундаментальних завдань фізики твердого тіла та окремих прикладних питань сучасного матеріалознавства.

2. На основі спектральних та магнітних методів дослідження показано, що при зміні вмісту та типу X- чи M-компоненти в сполуках складу RM_n , RM_nX_m електронна (діркова) заселеність 4f-оболонки іонів Ce (Yb) виявляє ефекти групування біля значень $n_f = 0.95 \pm 0.05$, 0.85 ± 0.05 , 0.65 ± 0.05 для ВН Ce і $n_f^+ = 0.90 \pm 0.05$, 0.50 ± 0.05 , 0.15 ± 0.05 у випадку ВН Yb, викликані зміною ступеня орбітального виродження основної конфігурації (Ce) чи взаємним виродженням флукутуючих конфігурацій (Yb).

3. Показано, що при всіх режимах некогерентних спінових (зарядових) флукутацій, які можуть реалізуватися в металоподібних системах з ВН Ce та Yb, основні їх фізичні характеристики можна описати в одночастинковій моделі енергетичного спектру утворенням в прифермієвській області тонкої структури густини станів $g_f(E)$ лоренцієвської форми. При цьому кожному групованому значенню заселеності f-оболонки Ce та Yb відповідають цілком визначені параметри $g_f(E)$. За особливостями утворення структури $g_f(E)$ запропоновано поділяти металоподібні системи з ВН РЗЕ на КНС з низьким, середнім та високим ступенем орбітального виродження. В сполуках з Yb може виникати якісно новий стан резонансу флукутуючих конфігурацій ($n_f^+ \approx 0.5$), при якому структура $g_f(E)$ спінової природи повністю розмивається.

4. Виявлено, що властивості систем з ВН Ce, які визначаються низькоенергетичними збуреннями основного стану, в області некогерентності флукутацій характеризуються одним масштабним параметром (температура Кондо, T_K) при заселеності f-рівня $n_f < 0.9$ і трьома параметрами (температура Кондо основного дублету, $T_K^{L,T}$; енергія першого збуреного кристалічним полем f-підрівня, A_{CF1} ; міжатомна віддаль в підгрупі церію) при $n_f \approx 1.0$.

5. Вперше показано, що стабілізація станів насиченої валентності іонів Ce є результатом фазового переходу в стан з особливо високим ступенем орбітального виродження ($N_f = 14$), який виникає

внаслідок співмірності кондівської енергії ($k_B T_K$) з енергією збудженого мультиплету (Δ_{SO}) конфігурації Ce^{3+} ($J=7/2$), а саме при $k_B T_K \approx 0.5 \Delta_{SO}$.

6. Вперше встановлені характерні особливості систем з валентно-нестабільним Yb в режимі резонансу флуктуючих конфігурацій ($n_f \approx 0.5$). Показано, що такому стану Yb відповідає повне розмивання структури $g_f(E)$ і температурні залежності коефіцієнтів переносу виявляють поведінку, властиву класичним металам з зномально низьким залишковим опором ($\ll 2$ мкОм·см), малими абсолютними значеннями термо-е.р.с. (≈ 0 мкВ/К) при підсиленому паулівському парамагнетизмі системи ($\chi \approx 10^{-5}$ см³/г).

7. Шляхом досліджень явищ переносу та магнітних властивостей знайдені нові концентровані кондо-системи типу CeM та CeM_2X_8 , характерною особливістю яких є співіснування в єдиній кристалічній ґратці підґратки кондівських центрів (Ce) з магнітоактивною M-підґраткою. Вперше виявлено ефект подавлення спінових флуктуацій на f-центрах магнітоактивними M-елементами.

8. Розроблена нова ефективна методика дослідження енергетичного спектру валентних електронів складних сполук на основі f- та d- елементів в наближенні ЛКАО. Запропонована модифікація ЛКАО з врахуванням при побудові кристалічного потенціалу екранування потенціалів псевдоатомів найбільш дифузними станами s-типу та ортогоналізацією базису валентних атомних станів до основних дозволила принципово покращити застосовність методу для такого типу кристалів без значного ускладнення розрахункової схеми.

9. На основі рентгеноспектральних досліджень електронної будови та розрахунків енергетичного спектру валентних електронів сполук типу CeM_n , CeM_2Si_2 встановлені основні механізми формування ВН станів Ce. Виявлено, що при зміні режиму валентної нестабільності в найбільш широких межах ($0.6 \ll n_f \ll 1.0$) гібридизаційна широчина f-рівня (Γ_f) приймає значення $\approx 0.1 + 0.4$ еВ. При цьому внесок в Γ_f гібридизації s-d-типу може бути нехтуєчно малим і роль d-елемента при встановленні валентного стану Ce зводиться переважно до зміни глибини залягання "невзаємодіючого" f-рівня в зоні провідності (ϵ_f).

10. Показана ефективність використання феноменологічного опису явищ переносу в системах з ВН станами Ce та Yb в моделі вузьких зон, "закріплених" в прифермієвській області енергетичного спектру. При цьому виявлено, що коефіцієнт диференціальної термо-е.р.с. є одним з найбільш чутливих характеристик режиму

локальних кореляцій і може бути покладений в основу класифікації таких систем.

11. Запропонована нова класифікаційна схема f -електронних систем, в основу якої покладені особливості формування локальної кореляційної структури біля рівня Фермі. За такою класифікацією явища локальних кореляцій в досліджуваних системах характеризуються піками густини станів лоренцівської форми, локальність яких визначається певним співвідношенням між основними параметрами в домішкової моделі Андерсона з врахуванням орбітального виродження локалізованих станів ($U_{ff}, \epsilon_f, \Gamma_f$). За своїм проявом в прифермієвській області енергетичного спектру локальні кореляції в системах з ВН РЗЕ в близьких до ефектів конфігураційної нестабільності іонів Cu в високотемпературних надпровідниках; важкоферміонні системи на основі 5f-елементів утворюють окрему групу сильно корелюваних матеріалів з більш вираженими просторовими флуктуаціями.

12. Показано, що досліджувані металоподібні системи з ефектами ВН РЗЕ являють собою нову групу перспективних резистивних та термоелектричних матеріалів.

ОСНОВНИ МАТЕРІАЛИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ
В НАСТУПНИХ РОБОТАХ:

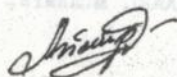
1. Котерлин М.Д., Векслер Р.Н., Луцив Р.В. Некоторые электрофизические свойства монокристаллов CaAl_2Si_2 // Физ. электр. Респ. научн.-техн. сб. Львов.-1977.-N15.-С.68-71.
2. Котерлин М.Д., Луцив Р.В. Об электронном состоянии атомов железа в соединении NdFe_2Si_2 // Физ. электр. Респ. межвед. научн.-техн. сб. Львов. 1978.-N14.-С.18-21.
3. Левин Е.М., Котерлин М.Д., Луцив Р.В. и др. Ферромагнитный резонанс в пленках на основе тройного интерметаллида CeFe_2Si_2 // Вест. Льв. ун-та. Сер. физ. 1979.-N14.-С.62-66.
4. Котерлин М.Д. Об одном полумпирическом приближении метода сильной связи // Физ. электр. Респ. межвед. научн.-техн. сб. Львов. 1980.-N20.-С.12-16.
5. Котерлин М.Д., Щерба И.Д., Луцив Р.В., Ясницкий Р.И. О состоянии атомов Fe в соединении CeFe_2Si_2 // Уфн.-1980.- Т.25, N2.-С.197-200.
6. Котерлин М.Д., Немошкальнико В.В., Нагорный В.Я. и др. Структура электронных полос CeM_2Si_2 (M-Mn, Fe, Co, Ni) // Докл. АН УССР. Сер. А.-1981.-N5.-С.69-72.

7. Котерлин М.Д., Левин Е.М., Ясницкий Р.И., Влияние 3d-элемента на состояние церия в соединениях CeM_2Si_2 ($M=Fe, Co, Ni$) // УФЖ.-1981.-Т.26, N11.-С.1917-1919.
8. Неможкаленко В.В., Нагорный В.Я., Мамко Б.П., Николжк П.К., Гель П.В., Луция Р.В., Котерлин М.Д. Электронная структура тройных интерметаллических соединений типа RAI_2Si_2 // УФЖ.-1981.-Т.26, N11.-С.1831-1834.
9. Котерлин М.Д., Луция Р.В. Исследование влияния переходного элемента на образование структуры электронных полос соединений CeM_2Si_2 ($M=Mn, Fe, Co, Ni$) // Препринт АН УССР. Ин-т теорет. физики, К.-1981.-N30.- 33 с.
10. Луция Р.В., Котерлин М.Д. О природе аномального поведения коэффициента термо-э.д.с. в соединениях с промежуточной валентностью церия // ФТТ.-1983.-Т.25, N8.- С.2484-2486.
11. Луция Р.В., Котерлин М.Д., Бабич О.И. Влияние состояний промежуточной валентности церия на термо-э.д.с. соединений системы Ce-Ni // ФТТ.-1984.-Т.26, N6.-С.1781-1785.
12. Луция Р.В., Котерлин М.Д., Бабич О.И., Бодак О.И. Влияние электронного перехода $Ce^{3+}-Ce^{4+}$ на коэффициент термо-э.д.с. в соединениях $Ce(Cu_xNi_{1-x})_2$ // ФТТ.-1984.-Т.26, N4.-С.1182-1184.
13. Котерлин М.Д., Луция Р.В., Ясницкий Р.И. Особенности поведения термо-э.р.с. в системе $Ce_xR_{1-x}Ni_2Si_2$ ($R=La, Nd$) с промежуточной валентностью Ce // УФЖ.-1984.-Т.29, N10.-С.1587-1589.
14. Нагорный В.Я., Николжк П.К., Котерлин М.Д. Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное исследование электронной структуры соединений систем Ce-M-Si // Препринт АН УССР. Ин-т металлофизики, К.-1984.-N3.-33 с.
15. Неможкаленко В.В., Николжк П.К., Нагорный В.Я., Яценко В.А., Мамко Б.П., Сенкевич А.И., Гель П.В., Котерлин М.Д., Луция Р.В. Электронная структура соединений типа CeM_2Si_2 и $CeMSi$ // Докл. АН УССР. А.-1984.-N11.-С.60-63.
16. Неможкаленко В.В., Николжк П.К., Нагорный В.Я., Мамко Б.П., Яценко В.А., Сенкевич А.И., Гель П.В., Котерлин М.Д., Луция Р.В. Электронная структура интерметаллических соединений типа RN'_2Si_2 ($R=La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd$) // УФЖ.-1984.-Т.29, N12.-С.1813-1820.
17. Щербя И.Д., Котерлин М.Д. Рентгеновские спектры, электронное строение и физические свойства соединений структурного типа $CeCa_2Al_9$ / В кн.: Переходные металлы и их соединения, электронная структура и свойства. Под ред. М.М. Ристача, Белград,

- 1985.-С.-119-136.
18. Неможкаленко В.В., Нагорный В.Я., Николжик П.К., Яценко В.А., Гель П.В., Котерлин М.Д., Луцив Р.В. Электронная структура интерметаллических соединений типа RAl_2Si_2 // *Металлофизика*.-1985.-Т.7, №3.-С.22-26.
 19. Неможкаленко В.В., Нагорный В.Я., Николжик П.К., Мамко В.П., Яценко В.А., Сенкевич А.И., Гель П.В., Котерлин М.Д. Электронная структура тройных интерметаллических соединений $Ce-Fe-Si$ // *Металлофизика*.-1985.-Т.7, №1.-С.23-29.
 20. Грошев М.Н., Котерлин М.Д., Левин Е.М. и др. Состояние промежуточной валентности серия и иттербия в интерметаллических соединениях RM_2X_2 ($M= Mn, Co, Ni, Cu$ и $X= Si, Ge$) // *ФТТ*.-1986.-Т.28, №9.-С.2711-2716.
 21. Котерлин М.Д., Бабич О.И., Луцив Р.В. и др. Влияние валентно-нестабильных ионов церия на кинетические свойства соединений систем $Ce-M$ ($M= Fe, Co, Ni, Cu$) // *Препринт АН УССР. Ин-т металлофизики*, К.-1986.-№11.-24С.
 22. Котерлин М.Д., Бабич О.И., Морохивский В.С. и др. Особенности влияния валентно-нестабильного состояния церия на термод.с. систем $Ce(Ni_xCo_{1-x})_2$ и $Ce(Ga_yNi_{1-y})_3$ // *ФТТ*.-1987.-Т.29, №3.-Р.943-946.
 23. Котерлин М.Д., Бабич О.И., Морохивский В.С. и др. Устойчивость спектра фермиевских возбуждений зоны проводимости соединений типа CeM_x с промежуточной валентностью церия // *Препринт АН УССР. Ин-т металлофизики*. К.-1987.-29 с.
 24. Котерлин М.Д., Бабич О.И., Морохивский В.С. и др. Фермиевские возбуждения зоны проводимости в соединениях типа $CeNi_x$ с промежуточной валентностью церия // *ФТТ*.-1988.-Т.30, №5.-С.1512-1515.
 25. Котерлин М.Д., Морохивский В.С., Гринь Д.М., Сичевич О.М. Нові кондо-гратки церів в сполуках системи $Ce-Ni(Co)-Ga(Al)$ // *Доп. АН УРСР*. А.-1988.-№11.-С.70-73.
 26. Котерлин М.Д., Морохивский В.С., Гринь Д.Н. Новая кондорешетка $CeNiCa_2$ с сильным орбитальным вырождением // *ФТТ*.-1988.-Т.30, №3.-С.893-894.
 27. Сичевич О.М., Гринь Д.М., Ярмолик Я.П., Котерлин М.Д., Морохивский В.С. Кристаллическая структура и электрические свойства соединений $RCeCa_4$ ($R=Ce, Pr, Nd$) // *Металлофизика*.-1988.-Т.10, №3.-С.116-117.
 28. Неможкаленко В.В., Николзев Л.И., Щенко А.В., Гель П.В.,

- Сенкевич А.И., Котерлин М.Д., Кравченко И.И. Исследование электронной структуры соединений системы Ce-Ni методами рентгеновской и электронной спектроскопии // *Металлофизика.*-1988.-Т.10, N5.-С.3-7.
29. Немошкаленко В.В., Николаев Л.И., Пшечко А.В., Гель П.В., Сенкевич А.И., Котерлин М.Д., Кравченко И.И. Электронная структура псевдобинарных соединений $Ce(Ni_{1-x}Cu_x)_2$ // *Металлофизика.*-1988.-Т.10, N4.-С.3-9.
30. Котерлин М.Д., Морохивский В.С., Лапунова Р.В., Сичевич О.М. Новые кондо-решетки типа CeM_2X_8 (M=Fe,Co; X=Al,Ga) // *ФТТ.*-1989.-Т.31, N10.-С.297-299.
31. Немошкаленко В.В., Касияненко В.Х., Николаев Л.И., Гель П.В., Котерлин М.Д. L_{III} -спектры поглощения Ce в соединениях системы Ce-Co-Al // *Металлофизика.*-1989.-Т.11, N5.- С.127-128.
32. Немошкаленко В.В., Николаев Л.И., Касияненко В.Х., Котерлин М.Д., Гель П.В. Ультрамягкие рентгеновские спектры в соединениях Ce-Co-Al // *Металлофизика.*-1990.-Т.12, N3.-С.116-118.
33. Щерба И.Д., Кравченко И.И., Сенкевич А.И., Силишко В.Г., Добрянская Л.О., Котур Б.Я., Котерлин М.Д. Рентгеновские спектры и электронная структура соединений ScM_2Si_2 (M=Ce, Cu) // *Металлофизика.*-1990.-Т.12, N5.-С.115-117.
34. Котерлин М.Д., Луцив Р.В. Фермиовские возбуждения зоны проводимости в системах с промежуточной валентностью цезия // *Физика и химия редкоземельных полупроводников.* Новосибирск: Наука, 1990. С.18-23.
35. Котерлин М.Д., Морохивский В.С., Щерба И.Д. та ін. Особливості міжелектронних кореляцій в металічних системах з валентно нестабільним ітербієм // *Доп. АН УРСР.*-1991.-N5.-С.65-67.
36. Koterlyn M.D., Morokhivski B.S., Shcherba I.D. et al. New Ce Kondo lattices in compounds of the systems Ce-Ni(Co)-Ga(Al) // *J. Serb. Chem. Soc.*-1991.-V.56, N12.-P.733-737.
37. Сичевич О.М., Гринь Ю.М., Щерба И.Д., Терлецкая Е.Э., Котерлин М.Д. Структура и физические свойства соединения $EuCo_{0.6}Ga_{2.4}$ // *ФММ.*-1992.-Т.71, N6.-С.156-157.
38. Котерлин М.Д., Морохивский В.С., Сыса Л.В. и др. Особенности электронного фазового перехода с изменением валентности Yb в $YbInCu_4$ // *ФТТ.*-1992.-Т.34, N9.-С.2940-2942.
39. Koterlyn M.D., Morokhivski B.S., Babych N.G., Grin Yu.M. New dence-kondo compounds CeM_2X_8 (M=Fe,Co; X=Al,Ga) with magnetic M-sublattice // В кн. "Internat. conf. on the physics of

- transition metals" Germany, Darmstadt, 1992, С.16.
40. Немощкаленко В.В., Щерба И.Д., Кравченко І.І., Котерлин М.Д., Шпак А.П., Яресько О.М. Електронно-енергетична структура сполук RCu_2Si_2 (R=Se, Y, Ce) // Доп. АН України.-1992.-№8.-С.80-83.
 41. Щерба И.Д., Кравченко И.И., Котерлин М.Д. и др. Валентное состояние ионов церия и иттербия в соединениях со структурой $ThMn_{12}$ // Металлофизика.- 1992.-Т.14, №6.-С.3-6.
 42. Котерлин М.Д., Морохівський В.С., Щерба І.Д., Герман Н.В. Електронні стани Ce та Yb і явища переносу в сполуках типу RM_4Al_8 (M= Mn, Fe, Cu) // УФЖ.-1993.-Т.38, №2.-С.262-267.
 43. Koterlyn M.D., Morokhivskiy B.S., Shcherba I.D., Kutjanski R.R. Some specific elementary excitation spectra in system with valence instability state Ce and Yb. В кн. "Ukrainian - French symposium. Condensed matter: Science Industry. Abstracts". Lviv, February 20-27.-1993.-P.154.
 44. Котерлин М.Д., Морохивский В.С., Вабич Н.Г. и др. О сосуществовании магнитных и кондовских подрешеток в соединениях $CeMX$ (M=Co, Ni; X=Al, Ga) // ФТТ.-1994.-Т.36, №3.-С.842-845.
 45. Котерлин М.Д., Морохівський В.С., Вабич М.Г. та ін. Ефекти кристалічного поля в новій кондо-гратці $CeNiGa_2$ // УФЖ.-1994.-Т.39., №2.-С.168-174.
 46. Котерлин М.Д., Морохивский В.С., Вабич Н.Г., Захаренко Н.И. Особенности магнитных свойств новой кондо-решетки $CeFe_2Al_8$ // ФТТ.-1994.-Т.36, №4.-С.1162-1165.
 47. Котерлин М.Д., Вабич О.И., Кутянский Р.Р. Новая модификация метода линейной комбинации атомных орбиталей для кристаллов на основе d-переходных элементов // ФТТ.-1994.- Т.36, №6.-С.1756-1759.
 48. Koterlyn M., Morokhivskiy B., Kutjanskiy R. Effects of co-existence of magnetic (M) and Kondo (Ce) sublattices in $CeMX$ and CeM_2X_8 (M=Fe, Co, Ni; X=Al, Ga) compounds / В кн: "Intern. Conf. on Magn. Abstr." Warsaw. 1994.-С.484.
 49. Вабич О.И., Котерлин М.Д., Луцив Р.В. и др. Резистивный сплав на основе никеля / Авт. свид. СССР N1431351 от 29.10.86.
 50. Вабич О.И., Гринь Ю.Н., Котерлин М.Д. и др. Сплав на основе галлия / Авт. свид. СССР N1535051 от 08.09.89.



Підписано до друку 12.07.94 Формат 60x84/16 Друк.офсет. Папір
д/мас. вид. Умов.друк. арк.2,1 Умов. фарбо-відб.2,34 Обл.-вид.
арк. 1,8 Тираж 80 прим. Зам. 2805.

Обласна книжкова друкарня 290000, м.Львів, вул. Стефаніка, 11

458092

AB 30.836

AB 30.836