

541.50

ПРОБЛЕМА ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Д. И. Хомский

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	443
2. Условия появления состояний с промежуточной валентностью и их качественная картина	445
3. Электронные фазовые переходы с изменением валентности	447
а) Экспериментальная ситуация (447). 1) Церий (447); 2) Халькогениды редкоземельных металлов (449); 3) Переходы при изменении состава соединения (450). б) Теоретическое рассмотрение электронных фазовых переходов (452). 1) Формулировка проблемы (452); 2) Электрон-электронные взаимодействия (модель Фаликова — Кимбэлла) (453); 3) Выход за рамки приближения самосогласованного поля и учет экзитонных корреляций (457); 4) Общее рассмотрение электронной системы (459); 5) Электрон-решеточное взаимодействие (459); 6) Фазовые диаграммы (463); 7) Электронные фазовые переходы и стабилизация фаз с промежуточной валентностью (464).	
4. Состояния с промежуточной валентностью	465
а) Общая картина состояний с промежуточной валентностью (465). б) Свойства соединений с промежуточной валентностью и их интерпретация (466). 1) Решеточные свойства (466). 2) Магнитные свойства. Связь с эффектом Кондо (467). 3) «Медленные» и «быстрые» измерения. Оценка характерной энергии межконфигурационных флуктуаций (472). 4) Кинетические свойства (474).	
5. Заключение. Основные проблемы	476
Цитированная литература	481

1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, состояния электронов в твердом теле описываются двумя предельными картинами. Обычная зонная схема, хорошо применимая для большинства нормальных металлов и полупроводников, исходит из представления о почти свободных электронах, движущихся в периодическом поле решетки. Соответствующие состояния (блоховские волны) оказываются локализованными; взаимодействие между электронами учитывается обычно в приближении Хартри — Фока и не нарушает одноделокализованных картин.

С другой стороны, в ряде случаев более адекватным является описание электронов на языке локализованных состояний (в теории молекул этому соответствует приближение Гайтлера — Лондона). Этот подход применим при сильной межэлектронной корреляции; реально таким образом должны описываться электроны внутренних оболочек. Для заполненных оболочек оба подхода полностью эквивалентны, однако это не так для частично заполненных оболочек. Таковыми, в частности, являются частично заполненные d - и f -состояния в переходных и редкоземельных металлах и в актинидах и их соединениях. Вследствие локализации электронов соот-

ветствующие вещества, как правило, оказывается магнитными; с этим связано часто и то, что в противоположность предсказаниям зонной теории, многие подобные соединения оказываются диэлектриками (моттовские диэлектрики) ^{1,2}.

В соединениях переходных металлов и актинидов ситуация при этом часто оказывается промежуточной между чисто локализованными и коллективизированными состояниями электронов, с чем связана особая трудность их теоретического описания. В редкоземельных же металлах и соединениях, изучавшихся до недавнего времени, для $4f$ -электронов всегда реализовался случай предельной локализации. Действительно, соответствующие электронные оболочки ведут себя обычно в точности подобно атомным: обладают такими же свойствами, характеризуются теми же квантовыми числами L, S, J , что и состояния соответствующего изолированного иона. В самое последнее время, однако, обнаружен и привлек широкое внимание класс редкоземельных соединений, где наряду с сохранением во многом своего атомоподобного характера, $4f$ -оболочка тем не менее теряет свою стабильность. Такие вещества характеризуются тем, что в них близкими по энергии оказываются состояния с разным числом f -электронов на центре (например, состояния $4f^n$ и $4f^{n-1} +$ электрон в зоне проводимости). В силу такого резонанса возможными становятся переходы между различными конфигурациями, f -электроны приобретают частично зонный характер, среднее число f -электронов на центр (валентность иона) становится нецелым и т. д. Соединения такого типа получили название соединений с промежуточной валентностью *).

Состояния с промежуточной валентностью (СПВ) обладают целым рядом уникальных свойств. При изменении внешних условий (температуры, давления, состава) в них часто происходят фазовые переходы, имеющие чисто электронную природу и связанные с изменением заполнения электронных уровней. Эти переходы, как правило, оказываются изоморфными (не сопровождаются изменением симметрии решетки); в ряде случаев они являются переходами диэлектрик — металл. Одновременно обычно резко меняются и магнитные свойства (исчезают локализованные магнитные моменты), т. е. эти переходы являются переходами типа «магнитное — немагнитное состояние». Состояния с промежуточной валентностью проявляют резкие аномалии практически в любой экспериментально измеряемой характеристике: в решеточных свойствах (аномальная сжимаемость), в теплопроводности (аномально большой коэффициент линейной теплопроводности), в магнитной восприимчивости, в кинетических характеристиках, особенно в электропроводности.

Основная принципиальная проблема, которую можно надеяться понять с помощью исследования этого класса веществ, помимо их самостоятельного интереса — это соотношение между описанием электронов на языке локализованных и коллективизированных состояний: в каких случаях пригодна та или иная картина, как происходит переход между ними, какие особенности в поведении системы сопровождают этот переход. При этом, в силу того, что f -электроны все же во многом сохраняют свой атомоподобный характер, по крайней мере в некоторых отношениях соответствующие вещества кажутся, на первый взгляд, более простыми по сравнению с соединениями d -металлов и актинидов, где вообще все характерные параметры оказываются порядка единицы; можно надеяться, что понимание ситуации

*) Терминология в этой области пока полностью не устоялась. Соответствующие состояния называют состояниями со смешанной валентностью (mixed valence, MV), с промежуточной валентностью (intermediate valence), состояниями с межконфигурационными флуктуациями (interconfigurational fluctuations, ICF).

с СПВ может помочь разобраться и со свойствами переходных металлов и их соединений.

Настоящий обзор посвящен общему рассмотрению проблемы ПВ. В нем не будет сделана попытка подробно осветить все детали этой бурно выросшей области, все многообразие исследованных веществ, свойств, применяемых методов; задача обзора скорее в том, чтобы сформулировать основные проблемы, которые ставит исследование систем с ПВ (большой конкретный материал содержится в обзорных статьях^{3-8,11} и в трудах конференций^{9,10}).

Помимо общего принципиального интереса, который представляют вещества с ПВ, они могут оказаться важными и практически. Уже делаются попытки использовать фазовый переход в SmS для целей оптической записи и хранения информации³; по-видимому, эти соединения могут оказаться перспективными и в других областях. Однако, вероятно, наиболее важным является тот факт, что, как отметил Андерсон¹⁶⁴, большинство хороших катализаторов — это именно вещества с промежуточной валентностью (включая сюда и аналогичные соединения переходных металлов). Это может привлечь к данным материалам дополнительное внимание, причем не только физиков, но и химиков, технологов, специалистов по катализу.

2. УСЛОВИЯ ПОЯВЛЕНИЯ СОСТОЯНИЙ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ И ИХ КАЧЕСТВЕННАЯ КАРТИНА

Как уже отмечалось, основные особенности фаз с ПВ связаны с тем, что в них близкими по энергии оказываются состояния с разным заполнением электронных орбиталей, например, состояния $4f^n$ и $4f^{n-1} + (sd)$ (ушедший с f -уровня электрон занимает одно из состояний в зоне проводимости, имеющих обычно d -характер). Возможность такого резонанса обусловлена по существу самим характером $4f$ -электронов, энергетические уровни которых в атоме оказываются близкими к $5d$ - и $6s$ -уровням. Точный резонанс в изолированном атоме или ионе, конечно, весьма маловероятен. В твердом теле, однако, где внешние $5d$ - и $6s$ -уровни размыаются в достаточно широкие зоны, условия для этого существенно облегчаются. К настоящему времени известно уже довольно много соединений, в которых реализуется подобная ситуация (см. табл. II, с. 478).

Рассмотрим прежде всего, в каких случаях возникает СПВ. Обычно редкоземельные элементы как в чистых металлах, так и в соединениях оказываются трехвалентными (т. е. их ионный остов есть R^{3+}). Однако ряд из них может обладать аномальной валентностью (2 или 4). Это связано с особой устойчивостью полностью заполненных или пустых, а также наполовину заполненных атомных оболочек. В силу этого аномальную валентность проявляют элементы в начале (Ce), в середине (Sm, Eu) и в конце (Tm, Yb) $4f$ -периода. Электронные конфигурации соответствующих ионов приведены в табл. I.

Действительно, например, в ряде соединений церий оказывается четырехвалентным (в этом состоянии у него пустая $4f$ -оболочка). Более того, чистый металлический церий под действием давления и при добавлении, например, тория испытывает электронный фазовый переход из состояния Ce^{3+} в состояние с большей валентностью (меньшим числом f -электронов на центр)¹². Переход, однако, происходит не в состояние Ce^{4+} ($4f^0$), а в состояние с ПВ ($\sim Ce^{+3,?}$). При этом ионы Ce^{3+} имеют магнитный момент ($S = 1/2, J = 5/2$), а ион Ce^{4+} является немагнитным. Аналогичный переход магнитный — немагнитный Ce наблюдается, например, под давлением

для примесей Ce в La⁵² и в ряде других матриц. СПВ с аномальными свойствами обнаружены во многих сплавах и соединениях церия (см. табл. II).

Аналогичная ситуация имеет место и во многих соединениях других редкоземельных элементов на краях и в середине периода. Проиллюстрировать сказанное можно на примере халькогенидов РЗМ. На рис. 1 показаны параметры решетки ряда таких соединений. Видно, что в соединениях

Таблица I

Конфигурации ионов, образующих соединения с промежуточной валентностью

Ион	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Sm ²⁺	Sm ³⁺	Eu ²⁺	Eu ³⁺	Tm ²⁺	Tm ³⁺	Yb ²⁺	Yb ³⁺
Заполнение оболочки	$4f^0$	$4f^1$	$4f^6$	$4f^5$	$4f^7$	$4f^8$	$4f^{13}$	$4f^{12}$	$4f^{14}$	$4f^{13}$
Терм	1S_0	$^2F_{5/2}$	7F_0	$^6H_{5/2}$	$^8S_{7/2}$	7F_0	$^2F_{7/2}$	3H_6	1S_0	$^2F_{7/2}$

типа R^{3+X}, на фоне плавного изменения параметров решетки («лантаноидное сжатие») халькогениды Eu, Sm, Yb и частично Tm имеют аномально большое межатомное расстояние. Объясняется это именно тем,

что в них ионы РЗМ находятся в состоянии R²⁺ (или близком к нему); соответствующий ион имеет больший ионный радиус, что и проявляется в увеличении параметра решетки. Сразу же скажем, что измерения параметра решетки и служат обычно простейшим методом определения средней валентности соединения и обнаружения СПВ: возникновение состояния с параметром решетки, промежуточным между значениями, характерным для веществ с целой валентностью, свидетельствует о появлении СПВ, а само среднее число f -электронов на центр определяется по параметру решетки с помощью линейной интерполяции.

Возвращаясь к энергетической картины, можно представить появление СПВ на следующей схеме (рис. 2). Здесь показана обычная зона проводимости, и на том же рисунке изображен уровень

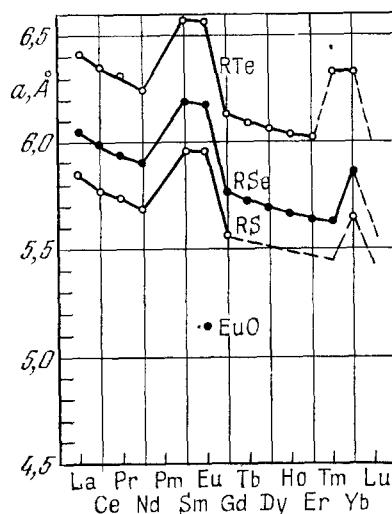


Рис. 1. Параметры решетки халькогенидов редкоземельных металлов.

одного (внешнего) f -электрона *) (для простоты пренебрегаем расщеплением уровней, соответствующим разным термам L, S, J , и расщеплением их кристаллическим полем). Состояние рис. 2, a соответствует исходной целой валентности (пусть это состояние R²⁺). При приложении, скажем, внешнего давления относительное расположение термов меняется (напри-

*) Строго говоря, соответствующий уровень является многоэлектронным, и его изображение на одноэлектронной энергетической схеме не очень корректно. Тем не менее, этой картиной можно пользоваться, помня, однако, что состояния, соответствующие f -уровню, являются локализованными, в их энергию существенный вклад вносит сильное кулоновское отталкивание f -электронов, вследствие чего на подобный уровень может быть помещен только один электрон, а не два, как на обычный уровень в зоне ².

мер, за счет расширения d -зоны или увеличения расщепления e_g и t_{2g} -подзон d -зоны), и возможен переход в состояние типа рис. 2, б, а затем и 2, в. При этом слева рис. 2, б и соответствует фаза с ПВ; рис. 2, в описывает уже состояние с целой валентностью, R^{3+} . Переходы между этими состояниями могут быть как непрерывными, так и скачкообразными (подробнее см. гл. 3). Таким образом, СПВ соответствует расположению f -уровня вблизи уровня Ферми E_F ; именно с наличием чрезвычайно узкого резонансного уровня непосредственно на поверхности Ферми и связаны основные аномальные свойства этих состояний.

О самом электронном фазовом переходе (ЭФП) можно при этом говорить на нескольких эквивалентных языках. Можно говорить о переходе между различными электронными конфигурациями, вызванном пересечением соответствующих энергетических уровней. Можно трактовать его и как переход электрона с локализованного f -уровня в зону проводимости; этот же переход соответствует одновременно изменению числа f -электронов на ионе, т. е. изменению валентности. Различные используемые термины, о которых упоминалось во Введении, связаны с этими различными подходами и подчеркивают ту или иную сторону рассматриваемого явления.

Сразу же обсудим качественно еще один аспект. Возможность переходов между конфигурациями $4f^n$ и $4f^{n-1} + (sd)$ приводит к тому, что точные волновые функции оказываются суперпозицией f - и (sd) -состояний, т. е. f -электроны как бы становятся частично делокализованными (для изолированной РЗ примеси в металле это приводит к конечной ширине f -уровня Γ ^{53,54}). Качественно ясно, что СПВ реализуются при выполнении условия

$$|E_{\text{ex}}| = |E^n - E^{n-1, \text{sd}}| \ll \Gamma. \quad (1)$$

Наличие конечной ширины (или затухания) f -уровней во многом определяет поведение и свойства системы в фазе СПВ. Прежде чем переходить к их обсуждению, однако, мы рассмотрим, как происходит сам переход с изменением валентности.

3. ЭЛЕКТРОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ С ИЗМЕНЕНИЕМ ВАЛЕНТНОСТИ

a) Экспериментальная ситуация

Изоморфные фазовые переходы, вызванные изменением электронной структуры, обнаружены в ряде соединений РЗМ. Наиболее хорошо исследованы переходы в церии и в халькогенидах самария.

1) Церий. В Се установлено существование ряда фаз (рис. 3)¹². Для нас представляют интерес γ - α - и α' -фазы. γ - и α -фазы имеют ГЦК структуру; при комнатной температуре между ними происходит переход I рода при давлении $P = 7,5$ кбар, со значительным гистерезисом. В γ -фазе церий практически трехвалентен, что следует из значения параметра решетки (рис. 4) и из магнитной восприимчивости (наличие магнитного момента, соответствующего терму $4f^1 2F_{5/2}$). Фазовый переход сопровождается скачкообразным изменением объема \sim на 15%; при этом резко меня-

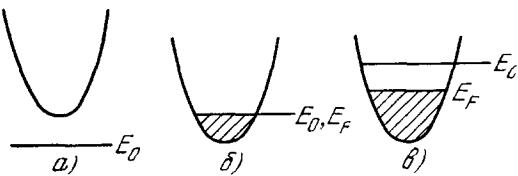


Рис. 2. Схематический вид энергетической диаграммы состояний с целой (а, в) и с промежуточной (б) валентностью.

ются магнитные свойства, сопротивление, термо-э. д. с. и т. д.⁵⁵. α -фаза, однако, не соответствует целой валентности; из параметра решетки и из других данных найдено, что непосредственно вблизи перехода валентность Ce в α -фазе составляет $\sim 3,67$. Заполнение f -уровня продолжает падать с дальнейшим ростом давления до значения $\sim 3,85$ и затем при $P \approx 40$ кбар вновь происходит фазовый переход в новую фазу α' , обладающую уже валентностью ≈ 4 . В α -фазе, несмотря на номинальное наличие некоторого числа f -электронов, нет локализованных магнитных моментов и не найдено никакого магнитного упорядочения при $T \rightarrow 0$.

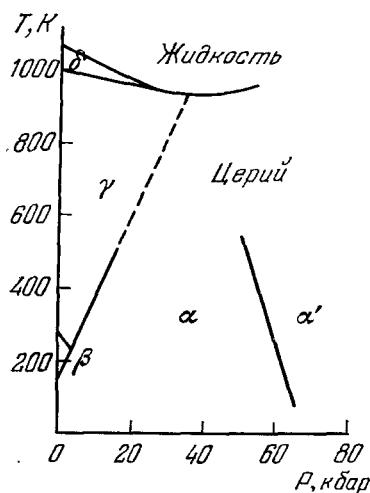


Рис. 3. Фазовая диаграмма церия¹².

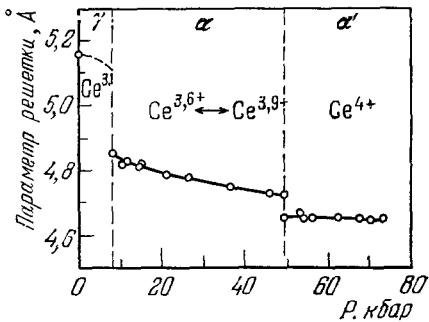


Рис. 4. Зависимость параметра решетки Ce от давления⁵⁶.

Вблизи границы $\alpha - \alpha'$ -перехода α -фаза оказывается сверхпроводящей, однако с чрезвычайно низкими значениями критической температуры $T_c \approx 20 - 40 \text{ мК}$ ⁴⁴; α' -фаза является сверхпроводящей с $T_c \approx 1,5 - 2 \text{ К}$ ⁴⁴. Насчет ее кристаллической структуры в литературе имеются противоречивые данные: первые публикации сообщали, что α' -фаза, как и γ - и α -фазы, имеет ГЦК

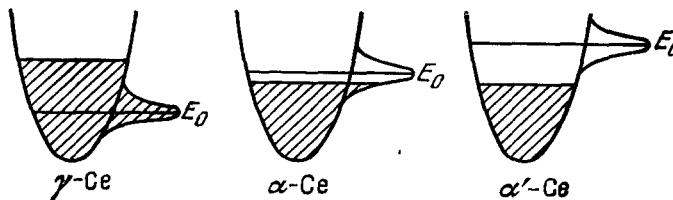


Рис. 5. Схематический вид энергетического спектра Ce в разных фазах. Занятые состояния заштрихованы.

структурную⁵⁶, однако позже ее структура определялась как искаженная ГПУ или как структура α -U⁵⁷; при этом при $P \geq 51$ кбар наблюдалось существование разных фаз. В любом случае, однако, отклонение от ГЦК структуры невелико.

Линия фазового равновесия $\gamma - \alpha$ имеет положительный наклон и оканчивается в критической точке $T^* = 550 \text{ К}, P^* = 18 \text{ кбар}$ ^{58,51}. При больших температурах она экстраполируется в область минимума на кривой плавления, само наличие которого, видимо, связано с электронной перестройкой, которая, вероятно, имеет место и в жидкой фазе⁵¹. Относительно характера линии фазового равновесия $\alpha - \alpha'$ известно

очень мало; по-видимому, она тоже экстраполируется в район минимума кривой плавления, однако точно это не установлено, как и то, имеется ли на ней критическая точка.

Церий является металлом уже в γ -фазе, его энергетическая диаграмма схематически показана на рис. 5 (где изображен f -уровень с конечной шириной). Поэтому ЭФП в Се является переходом металл — металл. Электронная структура другого подробно исследованного класса соединений — халькогенидов самария — аналогична показанной на рис. 2, и соответствующий переход в них является одновременно переходом диэлектрик — металл.

2) Халькогениды редкоземельных металлов в^{3,6,8}. Сульфид самария SmS при нормальных условиях представляет собой полупроводник с малой запрещенной зоной $E_g \approx 0,06 - 0,25$ эВ, в котором самарий двухвалентен (ср. рис. 1). При давлении 6,5 кбар в нем происходит переход I рода со скачком объема, при сохранении структуры типа NaCl. Проводимость при переходе возрастает в 7—10 раз (рис. 6); как следует из данных по эффекту Холла, подвижность электронов при переходе падает приблизительно в 20 раз, так что фактически концентрация носителей возрастает при переходе примерно в 10^2 раз и становится порядка 10^{22} см^{-3} ⁶⁰.

Наиболее ярко переход проявляется в оптических свойствах (появление плазменного края в отражении), что видно непосредственно по изменению цвета образца (переход от черной полупроводниковой модификации к блестящей, «золотой» металлической).

Аналогично случаю Се, линия фазового равновесия в SmS при высоких температурах также имеет положительный наклон и, по-видимому, оканчивается в критической точке с координатами $T^* = 1000$ К, $P^* = 7$ кбар⁴⁶. Наклон линии фазового равновесия при низких температурах точно не известен; есть указания, что в этой области $dT_c/dP < 0$ ^{61,62,76}.

Переходы диэлектрик — металл наблюдаются также в SmSe, SmTe (см. рис. 6); наиболее ярко они тоже проявляются в оптических свойствах. При комнатных температурах, при которых производились измерения, переходы в этих веществах оказываются непрерывными. В настоящее время не ясно, свойственно ли это вообще этим соединениям, или в них при достаточно низких температурах переход все же будет переходом I рода, но с низко лежащей критической точкой, так что комнатная температура оказывается для них уже надкритической.

Переходы в халькогенидах самария вызваны изменением валентности Sm и частичным переходом f -электрона в зону проводимости. За переходом эти соединения также оказываются в фазе ПВ; в SmS валентность Sm вблизи перехода равна $\sim +2,7$ и плавно растет с дальнейшим ростом давления. Фаза эта, как и α -фаза Се, обладает целым рядом аномальных свойств, которые будут рассмотрены в гл. 4. В последнее время появились указания⁴⁰, что, возможно, в SmS, как и в Се, при высоких давлениях

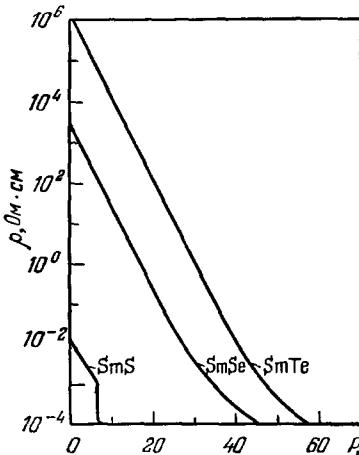


Рис. 6. Зависимость проводимости халькогенидов самария от давления ($T = 300$ К)⁶.

($P \geq 20$ кбар) имеется еще одна фаза; вопрос о полном виде фазовой диаграммы для SmS, таким образом, пока открыт.

Кратко рассмотрим еще несколько примеров соединений, в которых обнаружены ЭФП. Двухвалентное состояние европия оказывается более стабильным, чем у самария, однако при достаточно больших давлениях и в соединениях Eu возможен переход с изменением валентности. Обнаружен соответствующий переход пока только в EuO при давлении $P \approx \approx 150$ кбар⁴⁷. Аналогичная ситуация имеет место в халькогенидах иттербия (см. табл. II).

В халькогенидах туния, где двухвалентное состояние менее устойчиво, оказывается, что при нормальном давлении Tm двухвалентен в TmTe, трехвалентен в TmS и имеет ПВ в TmSe (см., например,²⁹). При этом валентность как в TmSe, так и в TmTe меняется под давлением⁴⁸.

Соединения туния отличаются от всех остальных веществ с ПВ в том отношении, что Tm в обеих конфигурациях оказывается (в пренебрежении возможной ролью кристаллического поля) магнитным, см. табл. I, поэтому в них при низких температурах наблюдается магнитное упорядочение, обнаружены интересные эффекты под действием магнитного поля и т. д.⁷⁷⁻⁷⁹.

3) Переходы при изменении состава соединения. Помимо давления и температуры, существует еще возможность изменения валентности и индуцирования перехода путем изменения состава соединения. Так, линию фазового перехода $\gamma - \alpha$ в Ce (см. рис. 3)

можно свинуть влево при добавлении тория; в сплаве $Ce_{1-x}Th_x$ при значении $x^* = 0,265$ критическая точка лежит в области $P^* = 0$, $T^* = 148$ К³⁵, что существенно облегчает исследование критического поведения этой системы. Такое исследование, проведенное группой Паркса, дало ряд интересных результатов^{35, 69}.

Аналогично, переход с изменением валентности может быть индуцирован в SmS добавлением в него многих редкоземельных ионов (Y, Gd, Nd и др.) и Th⁶. Соответствующая фазовая диаграмма для системы $Sm_{1-x}Gd_xS$ приведена на рис. 7³⁶.

При рассмотрении подобных систем возникает ряд вопросов. Основной из них связан с механизмом влияния примесей. Первоначально считалось, что переход вызывается такими примесями, которые имеют меньший радиус, чем радиус иона Sm^{2+} ; в этом случае их действие просто эквивалентно действию внешнего давления («внутреннее сжатие»). Однако ряд данных заставил изменить эту точку зрения. Если судить по параметру решетки, оптическим свойствам, сопротивлению, в системах $Sm_{1-x}Yb_xS$ и $Sm_{1-x}Ca_xS$ не происходит переход с изменением валентности ни при каких значениях x ⁶, несмотря на то, что ионы Yb^{2+} и Ca^{2+} имеют значительно меньший ионный радиус, чем Sm^{2+} . Исходя из этого был сделан вывод, что основным фактором, влияющим на переход, является электронная структура: если мы добавляем к SmS, например, GdS, вещество, имеющее само по себе металлический характер и содержащее ионы Gd^{3+} , то соответствующие переходы f -электронов в зону проводимости индуцируются и в ионах Sm. В сплавах же типа $Sm_{1-x}R_xS$, где само соединение

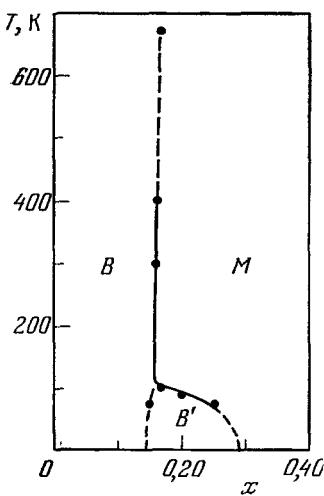


Рис. 7. Фазовая диаграмма $Sm_{1-x}Gd_xS$ ³⁶.

дит по параметру решетки, оптическим свойствам, сопротивлению, в системах $Sm_{1-x}Yb_xS$ и $Sm_{1-x}Ca_xS$ не происходит переход с изменением валентности ни при каких значениях x ⁶, несмотря на то, что ионы Yb^{2+} и Ca^{2+} имеют значительно меньший ионный радиус, чем Sm^{2+} . Исходя из этого был сделан вывод, что основным фактором, влияющим на переход, является электронная структура: если мы добавляем к SmS, например, GdS, вещество, имеющее само по себе металлический характер и содержащее ионы Gd^{3+} , то соответствующие переходы f -электронов в зону проводимости индуцируются и в ионах Sm. В сплавах же типа $Sm_{1-x}R_xS$, где само соединение

$R^{2+}S$ (CaS, YbS) — полупроводник с достаточно большой шириной запрещенной зоны, подобный переход не происходит и сплав остается полупроводниковым при всех x , несмотря на меньший радиус ионов Ca^{2+} , Yb^{2+} по сравнению с радиусом Sm^{2+} .

Есть, однако, экспериментальные данные, противоречащие такой картине. При исследовании подобных сплавов путем измерения химических смещений рентгеновских линий⁴, а также рентгеновских спектров поглощения³⁷ (что позволяет непосредственно исследовать электронную конфигурацию иона, т. е. валентность отдельных компонент сплава) было установлено, что и в $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ ^{4,37}, и в $\text{Sm}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}$ ³⁸ с ростом x происходит постепенный переход $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ (рис. 8). Возможное объяснение этого экспериментального противоречия может заключаться в следующем^{4,39}. Можно предположить, что отдельная примесь Sm, скажем, в EuS находится в состоянии Sm^{3+} ; f -электрон с Sm переходит при этом скорее не на d -уровень самого Sm, а на соответствующие уровни (в d -зону) Eu, оставаясь связанным вблизи донора Sm^{3+} . Если концентрация подобных центров невелика, меньше критической концентрации для образования примесной зоны или порога протекания, то вещество останется полупроводником; в то же время методы, которыми непосредственно измеряют электронную конфигурацию отдельных ионов Sm (например, исследование рентгеновских спектров), покажут наличие ионов Sm^{3+} . Простые оценки³⁹, исходящие из такой картины, дают разумное описание изменения валентности Sm в $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ (см. рис. 8). Основным предположением при этом является то, что дно зоны проводимости EuS оказывается ниже f -уровня Sm. Понижение дна t_{2g} -зоны EuS сравнительно с SmS следует из энергетической диаграммы Вильсона⁷⁴; достаточно ли его, чтобы вызвать переход $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$, пока неясно (для этого оно должно составить $\geq 0,2$ эВ). Не до конца ясно также, как объяснить в этой картине рост давления перехода в системах типа $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x^{2+}\text{S}$ сравнительно с SmS⁴⁶ (см. табл. II, в *), а также слабое изменение оптических спектров и ход параметра решетки с x ⁸; в целом, однако, она кажется вполне правдоподобной.

Второй интересный вопрос связан с видом фазовой диаграммы для систем типа $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ (см. рис. 7). Прежде всего, не ясно, является ли фаза B' особой фазой^{36,71} или она тождественна исходной полупровод-

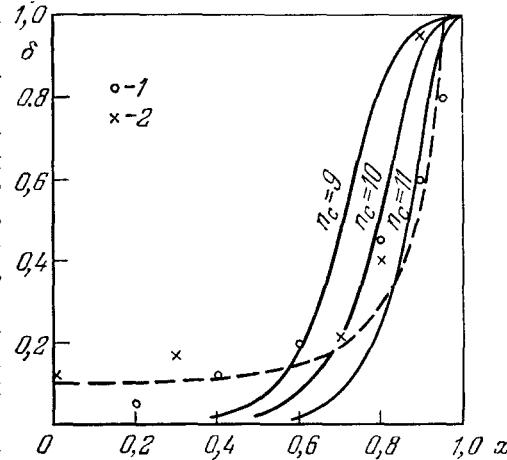


Рис. 8. Средняя валентность $\text{Sm}^{(2+\delta)+}$ (доля ионов Sm^{3+}/Sm) в системе $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$

1 — данные работы³⁷, 2 — данные^{73,4}. Сплошные

линии³⁹ — зависимость $P(x) = \sum_{n=12}^{12} C_{12}^n x^n (1 - n)$

$- x)^{12-n}$, получающаяся в предположении, что ион Sm находится в состоянии Sm^{3+} , если число «чужих» ближайших соседей R^{2+} вокруг него больше некоторого критического, $n > n_c$, и в виде Sm^{2+} при $n < n_c$. Штриховая линия — зависимость средней валентности по формулам (11), (12)³⁹ (значения параметров взяты $V = 0,5$ эВ, $E_g(0) = 0,2$ эВ, масса в зоне проводимости равна массе свободного электрона, f -уровень линейно смещается вверх с x).

*) Частично это может объясняться меньшей сжимаемостью этих соединений сравнительно с SmS⁴⁹.

никовой фазе SmS B ⁷². Если фаза B' — особая фаза, отличающаяся от B , то надо выяснить, в чем именно их различие, почему фаза B' оказывается более низкотемпературной сравнительно с металлической фазой M (наклон линии фазового равновесия $B - M$ положителен), а также почему переход $M - B'$ в $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ оказывается таким резким³⁶. В работе Вильсона⁷⁴ существование B' -фазы связывается с ролью неупорядоченности, а переход $M - B'$ — с переходом Мотта — Андерсона; возможна и важная роль решеточных эффектов в этом переходе⁵. По-видимому, сходный «возвратный» характер имеет и фазовая диаграмма чистого SmS (см. выше). Теоретические соображения относительно вида фазовой диаграммы для систем с ПВ даны в гл. 3, п. 6,6).

Отметим еще раз, что в целом ряде веществ (см. табл. II) СПВ реализуются уже при нормальных условиях и переход с изменением валентности в них не обнаружен.

б) Теоретическое рассмотрение электронных фазовых переходов

1) Формулировка проблемы. При попытке теоретического рассмотрения ЭФП прежде всего возникают такие же вопросы, как и при обсуждении любых других фазовых переходов в твердом теле: какие основные факторы, механизмы ответственны за переход, каким образом они определяют его характеристики, когда переход оказывается скачкообразным, а когда — непрерывным и т. д. Однако в рассматриваемых системах возникает и еще одна, очень специфическая и принципиальная проблема. Как мы видели в п. а), при ЭФП в редкоземельных соединениях вблизи перехода обычно возникает СПВ. Практически это происходит всегда, нет, по-видимому, ни одного примера перехода непосредственно между состояниями с целой валентностью. Почему это имеет место, какие факторы фиксируют f -уровень вблизи уровня Ферми и стабилизируют СПВ — это один из основных вопросов во всей проблеме промежуточной валентности. Излагая ниже различные теоретические подходы к описанию ЭФП, мы будем уделять этому вопросу особое внимание.

Сразу отметим, что СПВ естественно появляются в простейшем приближении невзаимодействующих электронов, даже в пренебрежении уширением f -уровня. Действительно, рассмотрим ситуацию, показанную на рис. 2, *a—b*. Примем за начало отсчета энергии дно зоны проводимости, а положение f -уровня обозначим E_0 . Очевидно, что пока $E_0 < 0$, число f -электронов является целым (мы в дальнейшем везде будем говорить только о заполнении верхнего, последнего f -уровня; соответственно, число f -электронов на центр n_f может меняться от 1 до 0). Когда f -уровень пересечет дно зоны проводимости, часть f -электронов перейдет на состояния в зоне проводимости с энергиями $\epsilon_k < E_0$, пока число таких состояний на центр $n_s < 1$, уровень Ферми автоматически совпадает с положением f -уровня E_0 , и вещество оказывается в фазе с ПВ ($n_s < 1$, $0 < n_f < 1$, $n_s + n_f = 1$). Когда f -уровень поднимется достаточно высоко, так что состояния с $\epsilon_k < E_0$ вместят все f -электроны, E_0 «оторвется» от E_F и валентность снова станет целой, отличающейся на единицу от исходной. Характер зависимости числа f -электронов на центр от положения f -уровня в этом случае показан схематически ниже (см. рис. 10, *a*).

В этом простейшем приближении, однако, ЭФП всегда оказывается непрерывным. Это и не удивительно, поскольку никакие взаимодействия здесь не учитываются. В рассматриваемых системах наиболее существенными оказываются кулоновское взаимодействие электронов (в особенности f -электронов и электронов проводимости — для простоты в дальнейшем

будем называть их s -электронами), а также взаимодействие электронов с решеткой. В соответствии с этим, развивались два подхода для описания ЭФП; к их рассмотрению мы сейчас и переходим.

2) Электрон-электронные взаимодействия (модель Фаликова — Кимбэлла). Одним из первых факторов, привлеченных для описания особенностей ЭФП в редкоземельных соединениях, был учет кулоновского взаимодействия f - и s -электронов^{30,31}. В простейшем варианте, когда это взаимодействие заменялось на короткодействующее, гамильтониан модели имеет вид (для простоты пока пренебрегаем спинами электронов)

$$H = \sum_k \mathbf{e}_k a_k^* a_k + E_0 \sum_m c_m^* c_m + \frac{G}{N} \sum_{k, k', m} a_k^* a_k c_m^* c_m, \quad (2)$$

здесь a_k^* и c_m^* — соответственно, операторы рождения s -электрона с импульсом k и f -электрона на узле m .

В приближении самосогласованного поля (ПСП), представив последний член в (2) в виде $G n_f n_s = G (1 - n_s) n_s$, легко записать энергию системы в зависимости от числа электронов $n_s = 1 - n_f$, перешедших с f -уровня в зону проводимости. Если плотность состояний в s -зоне взять постоянной, $\rho(\varepsilon) = \rho = \text{const}$, то получим

$$\mathcal{E} = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = E_g n_s + \frac{1}{2\rho} n_s^2 - G n_s^2, \quad E_g = G - E_0. \quad (3)$$

Это выражение справедливо для системы типа Се. Для веществ типа SmS, где f -уровень пересекает дно зоны проводимости, более корректно брать $\rho(\varepsilon) \sim W^{-3/2} \sqrt{\varepsilon}$ (W — величина порядка ширины зоны проводимости).

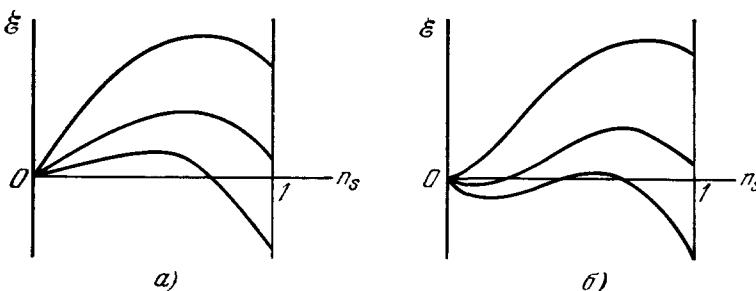


Рис. 9. Зависимость энергии от заполнения f -уровня $n_f = 1 - n_s$ при разных значениях энергии f -уровня E_0 .

а) В соответствии с выражением (3); б) по (4).

В этом случае вклад в энергию от кинетической энергии s -электронов, заполняющих нижние состояния s -зоны, будет иным, и мы получим вместо (3) выражение^{48 *}

$$\mathcal{E} = E_g n_s + C W n_s^{5/3} - G n_s^2 \quad (4)$$

(C — численная константа ~ 1). Качественные выводы от этого меняются несущественно; они состоят в следующем. Как видно из (3), (4), при росте E_0

* Выражения (3), (4) справедливы в простой модели (2); в общем случае в энергии должны содержаться обменный и корреляционный члены (см. ниже, п. 4)).

может произойти либо скачкообразный переход из состояния с $n_s = 0$ ($n_f = 1$) в $n_s = 1$ (при $G > 1/2\rho$ в (3)), либо переход может быть непрерывным (см. рис. 9 а, где показана зависимость энергии \mathcal{E} от числа s -электронов в зоне n_s при $G > 1/2\rho$ и при разных значениях E_g). В случае (4) ситуация несколько сложнее, и возможны в принципе скачкообразные переходы из состояния с $0 < n_s < 1$ в $n_s = 1$ (рис. 9, б). Соответственно, зависимость числа f -электронов от положения f -уровня E_0 показана схематически на рис. 10 (рис. 10, а — случай невзаимодействующих электронов).

Аналогичное рассмотрение можно провести в ПСП и при конечной температуре⁸¹. В результате оказывается, что при росте температуры скачок n_f уменьшается и при некотором критическом значении (T^* , E_0^*)

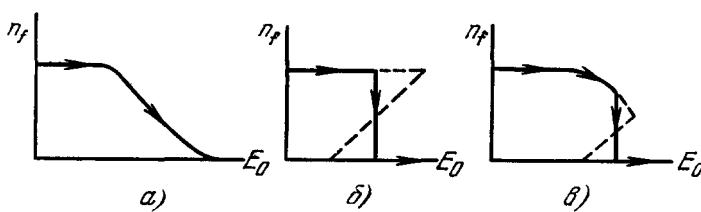


Рис. 10. Зависимость заполнения f -уровня n_f от его положения E_0 в модели Фаликова. а) Невзаимодействующие электроны; б) постоянная плотность состояний ρ , сильное взаимодействие (см. (3)); в) $\rho \propto \sqrt{e}$, сильное взаимодействие (см. (4)).

обращается в нуль, что авторы сопоставляли с критической точкой для $\gamma - \alpha$ -перехода в Се. Наклон кривой фазового равновесия в плоскости $E_0 - T$ в рассмотрении⁸¹ определяется в основном спиновой энтропией соответствующих фаз.

В приведенной форме модель Фаликова, таким образом, может объяснить наличие перехода I рода, оканчивающегося в критической точке, и дает некоторые указания на возможный вид фазовой диаграммы системы. Стоит еще пояснить качественно, почему взаимодействие f - и s -электронов приводит к скачкообразному ЭФП.

Пусть f -уровень лежит ниже уровня Ферми (или дна зоны проводимости), $E_0 < 0$, и является заполненным, $n_f = 1$. Для возбуждения части f -электронов' n_s в зону проводимости необходимо затратить энергию $(-E_0)n_s +$ кинетическая энергия для размещения n_s электронов в зоне проводимости. Этот проигрыш в энергии отражается двумя первыми слагаемыми в (3), (4). При таком возбуждении, однако, мы выигрываем в энергии притяжения s -электронов к f -дыркам; в ПСП, что соответствует тому, что как f -электроны (или f -дырки с концентрацией $1 - n_f = n_s$), так и s -электроны считаются однородно размазанными в пространстве, этот выигрыш оказывается квадратичным по концентрации возбуждений $-Gn_s^2$, он и приводит к выгодности скачкообразного перехода непосредственно в состояние с целой валентностью, $n_s = 1$, $n_f = 0$, начиная с некоторого значения E_0 . Реально же, как мы уже отмечали, после перехода как правило реализуется не такое состояние, а СПВ. В этом состоит один из существенных дефектов исходного рассмотрения работ^{80, 81}.

Одним из первых и наиболее естественных выходов из этого затруднения явился учет гибридизации f - и s -электронов. Он был проделан в работах^{82, 83}; позднее аналогичные результаты были получены также в работах⁸⁴⁻⁸⁶. Полный гамильтониан модели с учетом гибридизации

принимает такой вид *):

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + E_0 \sum_{m\sigma} c_{m\sigma}^+ c_{m\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{m\sigma} c_{m\sigma}^+ c_{m\sigma} c_{m-\sigma}^+ c_{m-\sigma} + \\ + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{km\sigma} (V_{km} a_{k\sigma}^+ c_{m\sigma} + \text{э. с.}) + \frac{1}{N} \sum_{\substack{k k' m \\ \sigma \sigma'}} G_{kk'm} a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma} c_{m\sigma'}^+ c_{m\sigma'}. \quad (5)$$

В этом выражении легко узнатъ модель Андерсона⁸⁸, обобщенную на случай многих f -центров и с добавочным учетом прямого кулоновского взаимодействия f - и s -электронов. Периодичность решетки учитывается при этом выбором матричного элемента гибридизации в виде $V_{km} = V_k e^{ikR_m}$, и аналогично в члене $f - s$ -взаимодействия. Однако часто эффекты периодичности в гамильтониане (5) не учитываютъ. Это эквивалентно тому, что РЗ соединение рассматривается как собрание «РЗ примесей», расположенных во всех узлах решетки, но ведущих себя независимо, некогерентно. Вследствие малого радиуса f -оболочки и сильной межэлектронной корреляции различные f -центры действительно являются некогерентными, кроме самых низких температур. Оказывается, что многие черты явления ПВ можно понять на этой «примесной» модели, которой мы фактически уже пользовались выше при качественном обсуждении (см. по этому поводу также⁸⁹). Проблема установления когерентности в этих системах на самом деле является принципиальной и лежит в центре всей проблемы ПВ, определяя в конечном итоге структуру и свойства основного состояния системы. Эти вопросы будут обсуждены в гл. 4, а пока мы часто будем пользоваться «примесной» моделью; детали выводов, связанные с этим приближением, будут в соответствующих местах отмечаться особо.

Модель (5) легко исследуется в ПСП. Приведем сначала результаты для простейшего случая бесспиновых частиц; этот вариант имитирует случай сильного $f - f$ -взаимодействия, $U \rightarrow \infty$. Рассмотрим «примесную» модель с $V_{km} = V$, $G_{kk'm} = G^{88}$. Легко найти в этом случае выражение для функции Грина f -электронов:

$$G_f(\omega) = \langle \langle c_m | c_m^+ \rangle \rangle = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - E_0 - Gn_s - \Sigma(\omega)}, \quad (6)$$

$$\Sigma(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{V^2}{\omega - \varepsilon_k - Gn_f} \quad (7)$$

Отличие от рассмотрения Андерсона⁸⁸ заключается здесь фактически только в появлении сдвигов уровней Gn_s и Gn_f .

Пренебрегая, как обычно⁸⁸, реальной частью $\Sigma(\omega)$, дающей сдвиг уровня (это справедливо для случая, показанного на рис. 5 и, вообще говоря, неверно для систем типа SmS, где f -уровень лежит вблизи края зоны проводимости), получаем из (6), (7) плотность состояний f -электронов в виде

$$\rho_f(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - E_0 - Gn_s)^2 + \Gamma^2}, \quad (8)$$

$$\Gamma = \text{Im } \Sigma(\omega) = \pi \rho(\omega) V^2, \quad (9)$$

$\rho(\omega)$ — плотность состояний в зоне проводимости. Таким образом, мы получили виртуальный f -уровень с шириной Γ , положение которого определяется самосогласованным образом через числа заполнения f -и

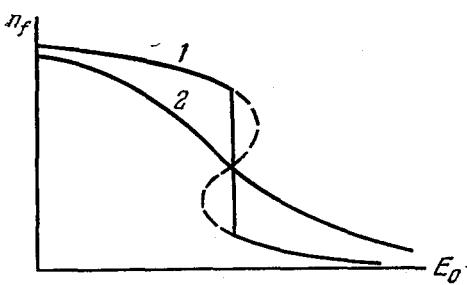
*.) Мы явно включаем в него также кулоновское отталкивание f -электронов на центре, которое в бесспиновой модели не фигурировало; для f -электронов оно велико, $U \approx 5-7$ эВ^{5,87}.

s -уровней n_f и n_s *) уравнением

$$n_f = \int_{-\infty}^{E_F(n_f)} \rho(\omega) d\omega = \frac{1}{\pi} \operatorname{arcctg} \frac{E_0 + Gn_s - E_F(n_f)}{\Gamma} \quad (10)$$

(при постоянной плотности состояний ρ и, соответственно, Γ).

Уравнение (10) является обобщением уравнения самосогласования в модели Фаликова с учетом гибридизации; по форме оно близко к соответствующему уравнению в модели Андерсона. Учтя, что $E_F(n_f) = E_F(1) + (n_s/\rho) - Gn_s$ и $n_f + n_s = 1$, легко проанализировать уравнение (10) и получить, что при росте E_0 число f -электронов, в зависимости



от отношения параметров V (т. е. Γ) и G , меняется либо скачкообразно, либо плавно, рис. 11. Таким образом, как следует из качественных соображений, f — s -гибридизация размывает ЭФП; при этом вблизи перехода уже $n_f \neq 0$ или 1, т. е. появляется промежуточная валентность.

Учет периодичности в расположении центров привел бы в бесспиновой модели к тому, что вместо виртуального уровня (пик в плотности состояний с шириной Γ , см. рис. 5), в спектре появилась бы гибридационная щель; основные качественные выводы относительно характера перехода при этом не изменяются⁹⁰. В полной модели (5) за счет сильных корреляций f -электронов на центре, по-видимому, щель в спектре в любом случае замоется^{90, 91}, а характеристики ЭФП могут стать более сложными⁹⁹.

Для систем типа SmS, где f -уровень выходит из щели в зону проводимости (см. рис. 2, а — е) и где ЭФП одновременно является переходом диэлектрик-металл, необходимо учесть, что плотность состояний $\rho(\varepsilon) = 0$ при $\varepsilon < 0$ и $\rho(\varepsilon) \approx \sqrt{-\varepsilon}$ при $\varepsilon > 0$. Как следует из (4) и рис. 10, ε , в этом случае даже в отсутствие гибридизации число f -электронов перед переходом может быть $n_f < 1$. При наличии гибридизации в (6) — (9) необходимо учесть сдвиг уровней за счет $\operatorname{Re} \Sigma(\omega)$; при этом, даже пока перенормированный уровень лежит ниже дна зоны проводимости, доля f -электронов на нем уже меньше^{192, 93},

$$n_f = \int_{-\infty}^{\mu} \delta(\omega - E_0 - \Sigma(\omega)) d\omega = \left(1 - \frac{d \operatorname{Re} \Sigma}{d\omega} \Big|_{\omega=\tilde{E}_0} \right)^{-1}, \quad (11)$$

где μ — химический потенциал, \tilde{E}_0 — перенормированная энергия f -уровня, даваемая решением уравнения

$$\tilde{E}_0 - E_0 - \operatorname{Re} \Sigma(\tilde{E}_0) = 0. \quad (12)$$

Полная модель (5) с учетом спинов рассматривалась в ПСП как для f — s -, так и для f — f -взаимодействий в работе⁸³; при этом оказались возможными переходы I рода из немагнитного состояния с малыми $n_{f\uparrow} = n_{f\downarrow}$ в магнитное, $n_{f\uparrow} \neq n_{f\downarrow}$, $n_f \approx 1$. Аналогичные результаты были полу-

*) Величины n_f и n_s , по существу, характеризуют здесь вес, с которым соответствующие конфигурации входят в полную гибридизованную волновую функцию.

чены в работе Холдейна^{89, 94}, который свел f — s -взаимодействие к взаимодействию f -электрона с бозонным полем, описывающим флуктуации плотности s -электронов. В работе⁸² f — f -взаимодействие в модели (7) было учтено в приближении Хаббарда⁹⁵. Это качественно не меняет выводов, приводя лишь к некоторой асимметрии в зависимости $n(E_0)$.

Рассмотрение ЭФП с учетом гибридизации можно провести и при конечных температурах⁸⁴, соответствующие результаты близки к приведенным выше для исходной модели Фаликова.

3) Выход за рамки приближения самосогласованного поля и учет экситонных корреляций. Как видно из предыдущего раздела, учет f — s -взаимодействия в ПСП приводит к появлению переходов I рода непосредственно между состояниями с целой валентностью. Однако тенденция к скачку здесь, по-видимому, несколько преувеличивается. Действительно, уже в самом f — s -взаимодействии при выходе за рамки ПСП содержатся факторы, сглаживающие переход и ведущие к стабилизации СПВ. Физически они связаны с важностью учета локальных корреляций f - и s -электронов или s -электронов и f -дырок, т. е. экситонных эффектов. Действительно, сильная тенденция к переходу I рода была связана с квадратичным по n_s членом $-Gn_s^2$ в (3), (4), который возникает именно в ПСП (взаимодействие *всех* f -электронов со *всеми* электронами проводимости). Если же учесть локальные корреляции данного s -электрона с какой-то f -дыркой (важные, по крайней мере, при малой их концентрации), то ясно, что ускоряющее действие этого члена будет ослаблено и фиксация f -уровня вблизи уровня Ферми станет более вероятной.

Первая реализация этой идеи была проведена в работах^{96, 97}. В них было использовано обобщенное приближение Хартри — Фока, учитывающее экситонные корреляции и сходное с приближением, используемым при рассмотрении экситонных изоляторов⁹⁸. А именно, в члене f — s -взаимодействия проводилось наиболее общее расщепление вида

$$\frac{G}{N} \sum_{k, k', m} a_k^+ a_{k'} c_m^+ c_m \rightarrow G n_s \sum_m c_m^+ c_m + G n_f \sum_{k, k'} a_k^+ a_{k'} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k, m} (\Delta a_k^+ c_m + \text{а. с.}), \quad (13)$$

$$\Delta = \frac{G}{\sqrt{N}} \sum_k \langle a_k c^+ \rangle.$$

Аномальное среднее Δ описывает электрон-дырочную корреляцию и определяется самосогласованно. При таком расщеплении, как легко видеть, задача сводится к рассмотренной в п. 2), но с заменой $V \rightarrow \tilde{V} = V + \Delta$.

Как показывает анализ, учет экситонных корреляций рассмотренного типа действительно размывает переход. В частности, в периодической модели Фаликова переход в этом приближении оказывается плавным при любых значениях G ⁷⁰; по-видимому, такова же ситуация и в «примесном» варианте¹⁷³. (В^{96, 97} величина Γ была найдена в приближении слабой связи; при этом скачкообразный переход (или два последовательных перехода) может сохраняться, если есть еще добавочный механизм притяжения электронов, увеличивающий член $-Gn_s^2$ в энергии (3). Таким механизмом, например, может служить электрон-решеточное взаимодействие¹⁷³. В «чистой» же модели Фаликова переход непрерывен.)

Подавление скачкообразного перехода в этом подходе связано с тем, что, как ясно из (10), переход I рода возникает при условии $2G - (1/\rho) >$

$> \pi\Gamma$, сама же величина $\Gamma = \pi\rho V^2$ при расцеплении (13) сильно растет с ростом G . Возможно, учет экситонных корреляций с помощью расцепления (13) приводит даже к излишнему сглаживанию перехода, однако качественно соответствующая тенденция, несомненно, именно такова.

Отметим, что оправдать приближение (13) для узких f -уровней чрезвычайно трудно. Можно показать¹⁶¹, что для изолированной примеси бесспиновая модель Фаликова с гибридизацией (см. (5)) точно эквивалентна модели Кондо

$$\mathcal{H}_K = \frac{1}{2} J_{\perp} (s^z \sigma^z + \text{а. с.}) + J_{||} s^z \sigma^z, \quad (14)$$

причем $J_{\perp} \sim V$, а $J_{||} \sim f(G)$. При $V = 0$ (или, в (14), $J_{\perp} = 0$) модель эта решается точно¹⁰¹, однако, как известно, при $V \rightarrow 0$ она обладает существенной особенностью (см. также⁹⁴). Приближение (13)^{96, 97} напоминает приближение Нагаоки в задаче Кондо¹⁰², которое, как известно, хотя и не отражает многие тонкие черты этого явления, тем не менее качественно описывает ситуацию (при малых, но отличных от нуля J_{\perp}) довольно разумно; можно надеяться, что такова же ситуация и в этом случае. Интересно, что приближенное рассмотрение модели Фаликова без гибридизации с помощью расцепления уравнений движения¹⁰³, которое также учитывает экситонные эффекты и для случая одной примеси является точным¹⁰¹, приводит к результатам, весьма близким к обсуждавшимся выше (различие связано главным образом с выбором в¹⁰³ несимметричной плотности состояний вида $\rho(\epsilon) \sim \sqrt{\epsilon}$ на краю зоны). При этом, по утверждению Швейцера¹⁰³, сохраняется и скачкообразный характер перехода.

В ряде работ при рассмотрении модели Фаликова (без гибридизации) использовалось приближение когерентного потенциала, причем РЗ ионы с разной валентностью считались (статическими) компонентами бинарного сплава. Этот метод также позволяет учесть локальные корреляции s -электронов и f -дырок. Результаты этих работ противоречивы: в работах^{121, 152} в некоторой области значений параметров получен переход I рода, а по утверждениям^{169, 170} он всегда оказывается плавным.

Еще один подход к рассмотрению экситонных эффектов в СПВ был предложен в работах Каплана, Маханти и Барма^{105, 106, 108}. Они исходили из рассмотрения электронов проводимости (d -электронов) как в значительной мере локализованных; для такой трактовки сейчас есть некоторые экспериментальные основания^{69, 107 *}). Ответственным за перемешивание $4f$ - и $5d$ -состояний и за возникающее в результате отличное от нуля среднее $\langle ac^+ \rangle$ в модели Каплана считались не матричные элементы гибридизации или прямое кулоновское взаимодействие f - и s (d)-электронов, а член в гамильтониане вида $\xi_{ij} c_i^+ c_j^+ a_j a_i + \text{а. с.}$, описывающий одновременное возбуждение двух соседних центров, а также аналогичный член вида $\xi_{ij} c_i^+ a_j^+ a_i c_j$. Фактически величина ξ_{ij} есть матричный элемент ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Одним из следствий модели Каплана является наличие в фазе ПВ дипольного момента на центре, с возможным упорядочением их при низких температурах. Сам переход за счет вклю-

*) Фактически эта модель является не двухзонной, а трехзонной (узкие d - и f -уровни и широкая зона проводимости, в которой, по оценке¹⁰⁸, примерно 0,1 электронов в центр). Эта модель может объяснить ряд экспериментально наблюдаемых свойств SmS, однако она, по-видимому, противоречит уже отмечавшемуся обстоятельству, что в металлической фазе SmS, по прямым измерениям³, концентрация электронов проводимости ~ 1 на атом. По-видимому, жесткое разделение d -электронов на локализованные ($\sim 90\%$) и свободные ($\sim 10\%$), делаемое в работах^{105, 106}, несколько условно и все эти электроны обладают неким промежуточным характером.

ченных членов сглаживается, как и за счет прямой гибридизации или экситонных эффектов, рассмотренных выше.

4) Общее рассмотрение электронной системы. До сих пор мы основывали наше рассмотрение на простой модели Фаликова, в которой учитывалось только (короткодействующее) прямое взаимодействие f - и s -электронов, и не учитывались ни дальнодействующие силы, ни, скажем, обменные члены в энергии. Даже в этой простой модели оказалось возможным описать сам фазовый переход, учесть локальные (экситонные) корреляции, получить СПВ. Однако для описания более тонких эффектов, таких как характер самого перехода, детальный тип основного состояния и т. д., аппроксимации, сделанные при формулировке модели и в ее решении, могут оказаться недостаточными.

Несколько иной, достаточно общий подход к рассмотрению этих вопросов может быть основан на изучении полной энергии электронной системы, так, как это делается при исследовании электронного газа в металлах^{109, 110} или электрон-дырочной жидкости в полупроводниках^{111, 112}. В таком подходе энергия системы имеет вид¹¹³ (ср. (4))

$$\mathcal{E} = E_g n - E_{\text{обм}} n^{4/3} + E_{\text{кин}} n^{5/3} - E_{\text{вз}} n^2, \quad (15)$$

здесь $n = n_s$ — концентрация электронов проводимости, второй член — обменная энергия, третий — кинетическая энергия электронов и последний — их взаимодействие. Знаки в (15) выбраны так, что все константы E_i положительны. Важно, что выражение (15) справедливо и в экситонной, т. е. диэлектрической фазе^{*)}¹¹³.

Из выражения (15), даже без детального расчета коэффициентов E_i , сразу можно сделать следующие выводы:

а) При низких температурах ЭФП из состояния с $n = 0$, происходящий при уменьшении E_g (например, под действием внешнего давления) обязан в принципе быть переходом I рода (функция $\mathcal{E}(n)$ (15) имеет при $n \rightarrow 0$ отрицательную кривизну).

б) В зависимости от соотношения констант E_i , входящих в (15), возможны либо: 1) непосредственный переход из фазы с $n = 0$ в фазу с $n = 1$, либо 2) переход I рода из $n = 0$ в СПВ с $0 < n < 1$ и затем еще один скачкообразный переход в фазу с $n = 1$, или же 3) возможен переход I рода из $n = 0$ в СПВ и затем плавный рост n , без скачков. Точный вид отдельных коэффициентов, входящих в (15), найти довольно трудно (см. ¹¹⁴), особенно в пределе малой концентрации; особую сложность может представить учет «тяжелой» f -компоненты, которая при низких температурах, по-видимому, образует какого-то типа фермижидкость^{16, 164}. Однако в принципе такой подход представляется весьма перспективным, не только для исследования характера ЭФП, но и для изучения природы основного состояния, выяснения возможности «кристаллизации» тяжелых f -дырок и т. д.

5) Электрон-решеточное взаимодействие. Другим фактором, который, помимо электрон-электронного взаимодействия, привлекался для объяснения характеристик ЭФП в редкоземельных соединениях, является электрон-решеточное взаимодействие^{93, 97, 113, 116, 117}. Физически важность его связана с уже отмечавшимся фактом, что ионы

^{*)} В такой фазе последний член в (15) имеет смысл экситон-экситонного взаимодействия. Экситонные корреляции, обсуждавшиеся в предыдущем разделе, приводят к тому, что это взаимодействие численно существенно меньше, чем аналогичное взаимодействие в (3); по существу именно за счет этого экситонные эффекты и сглаживают переход.

разной валентности, между которыми происходит переход, имеют сильно различающиеся (на 15—20%) ионные радиусы. Соответственно, ЭФП сопровождается обычно заметным изменением параметра решетки (в системе $\text{Sm}_{1-x} \text{Gd}_x \text{S}$, например, переход может вообще иметь взрывной характер, приводящий к разрушению образца³⁶). С этим же связано также то, что эти переходы довольно легко индуцируются внешним давлением.

При рассмотрении электрон-решеточного взаимодействия целесообразно выделить взаимодействие с однородной деформацией и с фононами при заданной деформации. Мы приведем сначала простейшую феноменологическую схему³⁷, которая показывает, что в приближении само-согласованного поля учет взаимодействия электронов с однородной деформацией приводит качественно к тем же выводам для ЭФП, что и f — s -взаимодействие.

Относительное расположение f -уровня и зоны проводимости, характеризуемое величиной E_0 , зависит фактически от атомного объема v ; учтем эту зависимость в линейном приближении

$$E_0(v) = E_0(v_0) - a(v - v_0), \quad a > 0, \quad (16)$$

где a — феноменологический параметр. Легко записать выражение для энергии системы с учетом зависимости $E_0(v)$ и с включением энергии решетки (ср. (3))

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{эл}} + \mathcal{E}_{\text{реш}} = [G - E_0(v)] n_s + \frac{1}{2\rho} n_s^2 - G n_s^2 + \frac{B_0}{2v_0} (v - v_0)^2, \quad (17)$$

B_0 — исходный модуль всестороннего сжатия. Варьируя энергию (точнее, энтальпию $\mathcal{H} = \mathcal{E} + P(v - v_0)$, P — внешнее давление) по v , получаем

$$\frac{v - v_0}{v_0} = - \frac{P + a n_s}{B_0}, \quad (18)$$

и, подставив (18) в (17), находим

$$\mathcal{H}(n_s) = - \left[E_0(v_0) + \frac{av_0}{B_0} P - G \right] n_s + \frac{1}{2\rho} n_s^2 - \left(G + \frac{a^2 v_0}{2B_0} \right) n_s^2 + \text{const.} \quad (19)$$

Отсюда, во-первых, видно, что эффективное положение f -уровня линейно смещается вверх с давлением, и, во-вторых, учет взаимодействия с деформацией приводит к появлению в энергии члена $-(a^2 v_0 / 2B_0) n_s^2$, по своей структуре и действию в точности аналогичного члену $-G n_s^2$ в (3). Соответственно, все выводы относительно характера фазового перехода под давлением, обсуждавшиеся в п. 2), остаются в силе и в этой модели.

Качественно тенденцию к скачкообразному переходу за счет электрон-решеточного взаимодействия понять легко. Пусть первоначально f -уровень находился ниже дна зоны проводимости (или уровня Ферми) и пусть некоторое число f -электронов возбуждено с него в s -зону. Соответственно, в системе появится n_s ионов большей валентности, имеющих меньший радиус. В ПСП это эквивалентно уменьшению среднего параметра решетки, или атомного объема v , что, в соответствии с (16), вызывает увеличение энергии f -уровня E_0 , т. е. уменьшение энергии активации, необходимой для дальнейшего перехода электронов с f -уровня в зону проводимости. При некоторых условиях эта «обратная связь» становится достаточной для того, чтобы вызвать лавинообразный процесс, с переходом всех f -электронов в s -зону и с соответствующим уменьшением параметра решетки.

Непосредственно в этом рассмотрении, таким образом, как и в модели Фаликова, не удается получить состояний с ПВ после перехода. Одним из факторов, которые привлекались в этой модели для объяснения стабилизации СПВ, является учет нелинейной сжимаемости^{38, 116, 117}. Эмпи-

физически известно, что сжимаемость решетки обычно уменьшается с уменьшением атомного объема. В работе Варма и Хейне⁹³ этот фактор был феноменологически учтен выбором:

$$B_0(v') = B_0(v) \left(\frac{v}{v'} \right)^\gamma, \quad \gamma \approx 1,3. \quad (20)$$

Хирст¹¹⁶ учитывал этот же механизм с помощью уравнения Бёрча, в соответствии с которым упругая энергия деформированной решетки записывается в виде

$$\mathcal{E}_{\text{реш}}(v) = \frac{9}{8} B_0 v_0 \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{4/3} - 2 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{2/3} + 1 \right]. \quad (21)$$

Оба подхода физически эквивалентны и приводят к сходным выводам: можно подобрать феноменологические параметры так, что по мере развития перехода, в процессе сжатия системы, сжимаемость ее падает настолько, что переход затормаживается не завершившись, при некотором промежуточном значении $n_s < 1$, что и соответствует образованию фазы ПВ после перехода.

Есть еще один физический механизм, который может существенно изменить картину и привести к стабилизации СПВ. Можно убедиться, что это имеет место, если наиболее сильным является взаимодействие электронов не с однородной деформацией, а с коротковолновыми оптическими фононами. Проиллюстрируем это на модели с локальными d -электронами. Гамильтониан электрон-фононного взаимодействия, учитывающий относительное изменение энергии f - и d -электронов при изменении атомного объема, после перехода к фононным операторам можно записать в виде (считаем, что вследствие электронейтральности $n_{fi} + n_{di} = 1$)

$$H = \epsilon_0 \sum_k a_k^* a_k + E_0 \sum_m c_m^* c_m + \sum_{q, \alpha} \omega_{q\alpha} b_{q\alpha}^* b_{q\alpha} + \sum_{m, q, \alpha} g_{mq\alpha} c_m^* c_m (b_{q\alpha}^* + b_{-q\alpha}), \quad (22)$$

здесь $b_{q\alpha}$ — операторы фонона моды α с импульсом q .

Непосредственное применение к гамильтониану (22) ПСП по электронам и фононам (т. е. замена $c_m^* c_m$ и $b_{q\alpha}^*$, $b_{q\alpha}$ при $q = 0$ на c -числа) приведет к энергии вида (19).

В этом приближении, однако, не учтены локальные эффекты или, иными словами, не отделено самодействие. Подход, учитывающий эти факторы, состоит в исключении электрон-фононного взаимодействия (последний член в (22)) с помощью преобразования сдвига (см., например,¹⁰⁰)

$$b_{q\alpha} \rightarrow \gamma_{q\alpha} = b_{q\alpha} + \sum_m \frac{g_{mq\alpha}}{\omega_{q\alpha}} c_m^* c_m \quad (23)$$

или эквивалентного канонического преобразования

$$H \rightarrow \tilde{H} = e^{iR} H e^{-iR}, \quad R = i \sum_{m, q, \alpha} \frac{g_{mq\alpha}}{\omega_{q\alpha}} c_m^* c_m (b_{q\alpha}^* - b_{-q\alpha}). \quad (24)$$

Отсюда находим

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \epsilon_0 \sum_k a_k^* a_k + \sum_m \left(E_0 - \sum_{q\alpha} \frac{|g_{mq\alpha}|^2}{\omega_{q\alpha}} \right) c_m^* c_m + \\ & + \sum_{q\alpha} \omega_{q\alpha} \gamma_{q\alpha}^* \gamma_{q\alpha} + \sum_{m \neq m'} J_{mm'} c_m^* c_m c_{m'}^* c_{m'}, \end{aligned} \quad (25)$$

$$J_{mm'} = - \sum_{q\alpha} \frac{g_{mq\alpha} g_{m'q\alpha}^*}{\omega_{q\alpha}} = - \sum_{q\alpha} \frac{|g_{q\alpha}|^2}{\omega_{q\alpha}} e^{iq(m-m')}. \quad (26)$$

Из (25), (26) видно, что, во-первых, здесь выделился член самодействия (постоянный сдвиг f -уровня — фактически полярный сдвиг), и, во-вторых, появилось взаимодействие f -электронов на разных центрах; именно оно и дает квадратичные по n члены в энергии. Величина и знак этого взаимодействия существенно зависят от дисперсии фононов и матричного элемента электрон-фононного взаимодействия; соответствующий вклад его в квадратичные члены энергии оказывается значительно меньшим, чем в ПСП, и может даже отличаться по знаку. Реально, например, в Sm S, помимо взаимодействия с однородной деформацией (которое тоже приводится к виду (25) с $J_{mm'}^{\text{деф.}} = \text{const} < 0$), наиболее существенно взаимодействие f -электронов с полносимметричными колебаниями анионов вблизи иона Sm (мода типа дыхания — «breathing-type mode»), т. е. в основном, с продольными оптическими колебаниями в L -точке на грани зоны Бриллюэна¹²⁴. В результате суммарное взаимодействие f -электронов через эти фононы носит характер отталкивания *), и оно не ускоряет, а наоборот, сглаживает ЭФП и стабилизирует фазу с ПВ. Легко видеть, что с точки зрения этого взаимодействия наиболее выгодная конфигурация соответствовала бы пространственному упорядочению РЗ ионов с разной валентностью **) (такое состояние можно было бы назвать волной валентности — Valence Density Wave¹¹⁹). Качественно это вполне естественно: при взаимодействии с фононами с $q \approx \pi/d$ сжатие оболочки сферы вокруг данного иона Sm (стабилизирующее на нем (sd)-состояние) соответствует растяжению вблизи соседних центров (f -состояние).

Реально пространственное упорядочение в СПВ пока не наблюдалось (возможно, указанием на такое упорядочение служит периодическая модуляция величины магнитного момента, обнаруженная в CeAl₂⁶⁷); скопее всего даже если подобные пространственные корреляции в этих системах и есть, они должны иметь характер ближнего порядка, типа имеющегося в жидкости. «Сбивать» это упорядочение будут $f - s$ -переходы, вызванные гибридизацией, и свободное движение электронов по s -зоне. Одновременный учет этих членов и электрон-фононного взаимодействия довольно сложен даже в рамках простейших моделей. Связано это, в основном, с некоммутативностью операторов $c_m^+ c_m$, входящих в (24), и $a_m^+ c_m$ в члене гибридизации. Вследствие этого, в частности, может произойти уменьшение эффективной гибридизации, $V \rightarrow \tilde{V} \approx V \exp(-g^2/\omega^2)$ ¹¹⁸ (аналогичное полярному сужению зоны); в свою очередь, достаточно большое значение гибридизации и ширины s -зоны может подавить полярные эффекты⁵⁹ и, по-видимому, приблизить ситуацию к описываемой ПСП. Истинная ситуация, видимо, является некоторой промежуточной. Попытка промоделировать ее была сделана в работах^{104, 119} с помощью

*) Андерсон и Чуи¹¹³ привели аргументы, что при учете ангармонических эффектов взаимодействие с однородной деформацией также может привести, вместо притяжения, к отталкиванию f -электронов.

**) Особенно наглядным это становится, если использовать псевдоспиновый формализм. Введя для описания состояния центра операторы псевдоспина $\sigma = 1/2$ ($c_m^+ c_m \rightarrow (1/2) - \sigma_m^z$, $a_m^+ a_m \rightarrow (1/2) + \sigma_m^z$, $a_m^+ c_m \rightarrow \sigma_m^+$, $c_m^+ a_m \rightarrow \sigma_m^-$), можно записать эффективный гамильтониан (25) в виде $\sum_{m \neq m'} J_{mm'} \sigma_m^z \sigma_{m'}^z - h \sum_m \sigma_m^z$, $h = \tilde{E}_0 - \varepsilon_0$.

Отсюда ясно, что в «ферромагнитном» случае ($J(q)$ максимально при $q = 0$, притяжение f -электронов) переход при изменении h (росте E_0) будет скачкообразным переходом между состояниями с целой (при $T = 0$) валентностью, $n_f = 1 \rightarrow 0$. В случае же отталкивания f -электронов («антиферромагнитный» случай, $J(q)$ максимально при $q = \pi/d$) состояние «ферромагнитное» ($\sigma^z = -1/2$, т. е. $n_f = 1$) при $h < h_c \approx J_{\max}$ (глубокий f -уровень), «антиферромагнитно» при $-h_c < h < h_c$ (передаются центры с $n_f = 0$ и $n_f = 1$; СПВ!), и $n_f = 0$ при $h > h_c$. Таким образом, здесь с ростом E_0 произойдут два последовательных перехода с пространственно-упорядоченной фазой ПВ между ними.

вариационного метода. Волновая функция центра искалась в виде $|\Psi_m\rangle = ua_m^+|0\rangle\langle\beta_a| + vc_m^+|0\rangle\langle\beta_f|$, т. е. разные электронные компоненты входили каждая со своей деформацией $\langle\beta_i|\rangle$ ($b^+\langle\beta_i|\rangle = \beta_i\langle\beta_i|\rangle$); параметры u , v , β_a и β_f искались из условия минимума энергии. В силу «гибридного» характера использованного приближения результаты оказались промежуточными между выводами ПСП и случаем предельных полярочных корреляций. Выяснилось, что, действительно, учет локальных эффектов сглаживает переход; при этом степень их проявления (в частности, степень подавления гибридизации) зависит не только от соотношения констант V , g , ω , но и от положения f -уровня относительно зоны проводимости.

6) Фазовые диаграммы. Примеры фазовых диаграмм при ЭФП с изменением валентности приведены на рис. 3 и 7. При обсуждении факторов, определяющих характер фазового перехода и вид фазовых диаграмм, возникает ряд вопросов.

Первый вопрос касается рода перехода. ЭПФ, как правило, являются изоморфными и не сопровождаются изменением симметрии решетки. В таком случае переход может быть либо непрерывным (размытым), либо переходом I рода. Из общих соображений раздела б), 4) следует, что, по-видимому, при достаточно низких температурах переход должен быть переходом I рода. Именно так обстоит дело в Ce и SmS. Всегда ли это верно — в настоящее время не ясно. С этой точки зрения весьма желательно исследовать при низких температурах ЭФП в SmSe и SmTe, в которых при комнатной температуре переход непрерывен.

Второй вопрос — это являются ли переходы с изменением валентности «одиночными» или «двойными». Обычно наблюдаются переходы из состояния с целой (или почти целой) валентностью (f -уровень лежит под уровнем Ферми) в СПВ ($E_0 \approx E_F$). При дальнейшем изменении параметров, например, увеличении давления, возможен в принципе второй переход, из СПВ снова в фазу с целой валентностью, где $E_0 > E_F$. Такова ситуация в Ce (изменение симметрии решетки при $\alpha - \alpha'$ -переходе может быть вторичным эффектом), а также, видимо, в SmS⁴⁰. Существование трех различных фаз обнаружено также в Tm Te⁴⁹ *). Является ли такая ситуация общей и в каких случаях второй переход будет переходом I рода, а когда — плавным, в настоящее время до конца не ясно. (С этой точки зрения очень интересным было бы исследование свойств SmS в районе 20 кбар при низких температурах).

Тесно связан с этим вопросом и вопрос об асимметрии перехода: как правило, если переход один, СПВ реализуется *после* перехода. Простейшие теоретические рассмотрения, однако, дают обычно переход симметричный относительно $n = 1/2$, а иногда даже приводят к обратной ситуации (см. рис. 9, б и 10, в). Возможные причины наблюдаемой асимметрии обсуждаются в следующем разделе.

И, наконец, важный вопрос — это выяснение факторов, определяющих характер перехода при изменении температуры, в частности, наклон линии фазового равновесия. Здесь можно высказать следующие соображения (см. также 5, 108, 123).

При достаточно низких температурах в фазах с ПВ электроны, по-видимому, образуют ферми-жидкость с «тяжелой» массой, низкой температурой вырождения ($T_F \approx \Gamma$) и большой плотностью состояний на поверх-

*). Изоморфный переход I рода при 26 кбар из фазы с ПВ обнаружен недавно в $\text{Sm}_4\text{Bi}_3^{115}$; является ли он переходом в фазу с Sm^{3+} , или в другую фазу с ПВ, пока неясно.

ности Ферми. Ее энтропия определяется известным выражением $^{122} S_{\text{Фж}} = -(\pi^2/3) N(0) T$. Решеточная энтропия при низких температурах $\sim T^3$ и ее вклад несущественен. В силу этого можно ждать, что при росте температуры произойдет переход в фазу с большей плотностью состояний $N(0)$; такой фазой является фаза с ПВ, поэтому при росте температуры должен происходить переход из фазы с целой валентностью ($n_f \approx 0, n_f \approx 1$) в фазу с ПВ. Это рассуждение справедливо, конечно, если в одной из граничащих фаз нет какого-либо другого упорядочения (магнитного, сверхпроводящего).

При дальнейшем росте температуры в игру вступают спиновая и решеточная энтропии; в то же время при $T \geq \Gamma$ электронная энтропия уже не играет существенной роли. Спиновая энтропия ведет к тому, что высокотемпературной оказывается фаза с (неупорядоченными) локализованными магнитными моментами ⁸¹. Решеточный вклад стремится вызвать переход в фазу с более низкочастотными фононами. Обычно это фаза с большим удельным объемом (см. (20), (21)), т. е. решеточный механизм перехода дает $dT_c/dP > 0$. Однако фононы могут быть дополнительно смягчены в фазе с ПВ, в таком случае при росте температуры стабилизировалось бы это состояние. В ряде случаев необходимо также учесть энтропию, связанную с детальной мультиплетной структурой термов соответствующих ионов ¹³³. Она существенна, если электроны имеют локализованный характер. Этот вклад в энтропию не является таким универсальным, как рассмотренные выше, однако в определенных конкретных случаях он может быть весьма важным.

Дополнительным фактором, влияющим на вид фазовой диаграммы и специфичным для фаз с ПВ, могут также быть экситонные корреляции, уменьшающие энтропию этой фазы ⁹⁶⁻⁹⁸. Этот механизм привел бы к стабилизации СПВ при низких температурах.

В целом ситуация с термодинамикой ЭФП и фазовыми диаграммами все еще неопределенна; требуются дополнительные эксперименты для выяснения относительной роли различных факторов в определении характера фазовых переходов и вида фазовой диаграммы в тех или иных конкретных системах.

7) Электронные фазовые переходы и стабилизация фаз с промежуточной валентностью. Итак, подводя итог этой главы, надо сказать, что развитые теории, описывая в общих чертах особенности ЭФП в рассматриваемых соединениях, тем не менее в настоящий момент не могут ответить на ряд вопросов. Неясна относительная роль различных физических механизмов в переходе, неясен до конца вопрос о виде фазовой диаграммы. Неизвестно, могут ли в принципе такие переходы быть переходами II рода или же при достаточно низких температурах они всегда являются переходами I рода, а непрерывные переходы соответствуют надкритическим условиям. Однако основной вопрос — это почему при этих переходах всегда возникает фаза с ПВ, причем обычно после перехода. Перечислим еще раз некоторые механизмы, которые привлекались для объяснения этого.

А. f -уровень закрепляется на E_F , если кинетическая энергия, необходимая для размещения электронов в зоне проводимости, больше выигрыша энергии при этом. Переменная плотность состояний (напр., $\rho(\epsilon) \sim \sqrt{\epsilon}$) приводит к асимметрии перехода.

Б. Фаза с ПВ может стабилизироваться за счет увеличения ширины уровня $\Gamma = \pi \rho V^2$. В разделе б), п. 3), обсуждался такой механизм возникновения СПВ при экситонном уширении уровня, однако возможно и увели-

чение Г просто за счет увеличения матричного элемента гибридизации. Действительно, гибридизация вызвана перекрытием f -орбиталей на центре с d -орбиталями *соседних* центров⁵, и оно должно расти при сжатии. Прямым экспериментальным указанием на важность этого механизма может служить увеличение характерной энергии спиновых флуктуаций от 20 МэВ до > 70 МэВ при $\gamma - \alpha$ -переходе в $\text{Ce}_{0.74} \text{Th}_{0.26}$ ⁶⁹.

В. Третий фактор, стабилизирующий СПВ — это уменьшение сжимаемости при переходе, останавливающее ЭПФ «на полдороге»; этот фактор, по-видимому, является достаточно общим.

Г. Наконец, способствуют образованию ПВ локальные эффекты (эккисионные, поляронные). Сами по себе они не приводят к асимметрии перехода; их роль, по-видимому, состоит прежде всего в ослаблении самой тенденции к скачкообразному переходу.

Пока трудно сказать, какие из перечисленных факторов оказываются наиболее существенными; возможно, некоторые из них действуют совместно. В целом окончательного ответа на вопрос о причинах стабилизации СПВ пока нет. По существу, этот вопрос тесно связан с вопросом о том, что же представляет собой само состояние ПВ, и настоящий ответ на него можно надеяться получить только вместе с пониманием структуры и свойств этого состояния.

4. СОСТОЯНИЯ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

а) Общая картина состояний с промежуточной валентностью

Перейдем теперь к рассмотрению наиболее интересного круга вопросов — к свойствам самого состояния с ПВ. Следует сказать, что качественная картина явления ПВ, по крайней мере, на уровне, удовлетворяющем первые запросы экспериментаторов, к настоящему времени уже выкисталлизовалась; однако по существу до полного понимания соответствующих явлений пока еще далеко. Одной из целей настоящей главы является, в частности, по возможности четкая формулировка нерешенных вопросов.

Прежде чем переходить к обсуждению экспериментальных свойств соединений с ПВ, рассмотрим, как в принципе могло бы быть «устроено» такое состояние. Здесь возможны разные ситуации.

Прежде всего, возможно, что ионы разной валентности существуют статически и занимают неэквивалентные положения в кристаллической решетке. Такова, например, ситуация в Eu_3O_4 . Этот случай не очень интересен.

Далее, возможна ситуация, когда ионы разной валентности занимают эквивалентные положения, но обмен электронами между ними оказывается относительно медленным и связан с термически активированными перескоками. Этот случай получил название неоднородной ПВ. Объекты такого типа также известны: к ним принадлежат соединения Eu_3S_4 , Sm_3S_4 и ряд других. Фактически, к этому же классу относится и ряд хорошо известных соединений переходных металлов, например магнетит Fe_3O_4 ¹²⁵; аналогичными свойствами, видимо, обладают так называемые фазы Магнели окислов Ti и V ¹²⁵. При высоких температурах обмен между ионами разной валентности происходит достаточно быстро (характерное время перескоков при этом зависит от температуры экспоненциально, $\tau \approx \tau_0 e^{-\Delta E/kT}$), что проявляется в значительной проводимости этих соединений при высоких температурах. При понижении температуры характерные времена резко растут, и ситуация становится близкой к статической; при этом возможна пространственная дифференциация и упорядочение ионов раз-

ной валентности (явление, аналогичное вигнеровской кристаллизации¹²⁶), она сопровождается обычно и понижением симметрии решетки. Это явление обнаружено в магнетите и в смешанных окислах Ti и V^{125, 127}. Такое же поведение установлено и в Eu₃S₄^{21, 25, 128}, где время перескоков растет от 10⁻¹¹ с при комнатной температуре до > 10⁻⁷ с при $T \approx 150$ К; при 160 К в этой системе, по-видимому, происходит зарядовое упорядочение. Есть указания на подобное же поведение и Sm₃S₄^{20, 21}.

И, наконец, наиболее интересный случай — это случай одиородной ПВ, к которому принадлежит большинство упоминавшихся до сих пор соединений*). Они характеризуются на качественном уровне тем, что в них на каждом центре происходят быстрые переходы между состояниями разной валентности. Эти переходы имеют квантовую природу и вызываются недиагональными матричными элементами гамильтониана типа членов гибридизации $V_{k_m}a_k^+c_m$, а также, возможно, аналогичными членами в кулоновском (и электрон-фононном) взаимодействии. В результате для изолированного центра f -уровень приобретает конечную ширину Г, см. (9) (характерное время перехода $\tau_{1CF} = \hbar/\Gamma$). При этом при достаточно высоких температурах соответствующие флуктуации заряда на разных центрах оказываются некогерентными; в этом случае они могут, например, вносить свой вклад в сопротивление. При $T \rightarrow 0$, однако, должно устанавливаться какое-то когерентное состояние. Каков его характер, начиная с каких температур эта когерентность возникает — это кардинальная проблема во всей физике веществ с ПВ.

Как мы видели в предыдущей главе, состояния с ПВ, как правило, возникают при ЭФП с изменением валентности. Их можно рассматривать как результат фазового перехода, не завершившегося до конца и растянутого на конечную область изменения давления, температуры и т. д.; с этой точки зрения фаза с ПВ — это как бы состояние «внутри» области фазового перехода. Такой подход позволяет естественно понять целый ряд особенностей этой фазы как «растянутых» особенностей фазового перехода; эта картина, хотя и нестрогая, дает правильную общую ориентацию и в некоторых случаях даже может подсказать, какие специфические явления могут наблюдаться в фазе ПВ.

б) Свойства соединений с промежуточной валентностью и их интерпретация

В фазе с ПВ аномальным является поведение почти всех характеристик вещества. Мы начнем с обсуждения решеточных свойств.

1) Решеточные свойства. Поскольку решеточные эффекты играют существенную роль в переходах с изменением валентности, естественно, что многие решеточные характеристики испытывают особенности, связанные с этими переходами и с появлением СПВ. Помимо промежуточного значения самого параметра решетки, аномальным часто оказывается поведение коэффициента теплового расширения. Так, например, в Sm_{1-x}Gd_xS при значениях $x \approx 0,25—0,30$ в металлической фазе, которая является фазой с ПВ, межатомное расстояние растет как при повышении температуры, так и при ее понижении (при подходе к границе перехода $M — B'$, см. рис. 7). Аналогичные аномалии в тепловом расширении наблюдались и в некоторых других веществах.

*). Термин «промежуточная валентность» в обзоре применяется, если это не оговорено особо, именно к соединениям этого класса.

Рядом особенностей обладают упругие свойства и фононные характеристики веществ с ПВ. Как правило, в фазе ПВ сжимаемость оказывается аномально большой^{117, 129}. Понять этот факт легко исходя из соображений, развитых в гл. 3, п. б), 5). В фазе с ПВ, помимо обычной сжимаемости для вещества с фиксированными ионными оставами, объем системы дополнительно уменьшается при сжатии за счет перехода части *f*-электронов в зону проводимости и соответствующего уменьшения ионных радиусов. Из формулы (18) видно, что сжимаемость системы

$$\kappa = -\frac{1}{v} \frac{dv}{dP} = \kappa_0 \left(1 + a \frac{dn_s}{dP} \right), \quad (27)$$

где $\kappa_0 = 1/B_0$ — сжимаемость вещества в нормальной фазе. Фактически большая сжимаемость СПВ тесно связана с большой плотностью состояний на уровне Ферми $N(0) \sim 1/\Gamma$.

Рост сжимаемости в фазе с ПВ можно качественно интерпретировать и на основе отмеченной выше аналогии свойств СПВ с поведением вещества «внутри» фазового перехода. При фазовом переходе описанного типа в области критических флуктуаций сжимаемость аномально растет, соответственно, большая сжимаемость в фазе с ПВ является прямым следствием растянутости фазового перехода на конечную область изменения параметров.

Изучение рамановского рассеяния¹²⁴, а также анализ поведения фактора Дебая — Уоллера¹²⁰ в SmS показали, что, помимо звуковых колебаний, наиболее сильно смягчаются в СПВ продольные оптические фононы, соответствующие однородному сжатию или растяжению ближайшего окружения данного *f*-иона. Более того, в соединении с ПВ Sm_{0,75}Y_{0,25}S обнаружено¹⁷², что практически во всей зоне Бриллюэна частоты продольных оптических фононов меньше, чем поперечных; то же самое имеет место в некоторых направлениях и для акустических колебаний. Изучение фононных спектров в веществах с ПВ только начинается; в частности, интересным могло бы быть исследование затухания фононов, которое может быть чувствительным к флуктуациям валентности и к возможным локальным деформациям, сопровождающим их.

Изучение решеточных свойств соединений с ПВ смыкается с более общим вопросом — о роли *f*-электронов в динамике решетки. Экспериментально оказывается, что модули упругости, фононные частоты, температуры плавления в редкоземельных металлах существенно ниже, чем в соседних переходных металлах, например, Hf⁴⁴. Простейшее объяснение этих фактов может быть связано, прежде всего, с большим удельным объемом РЗ металлов (см. (20), (21)). Возможно, однако, что причина глубже и связана она с большей поляризуемостью ионов при наличии *f*-оболочки. По-видимому, даже относительно малая примесь *f*-состояний или, возможно, виртуальные переходы на *f*-уровни, расположенные выше уровня Ферми, но недалеко от него, также довольно эффективны в увеличении сжимаемости и уменьшении средних фононных частот¹⁶⁷ (такова, видимо, ситуация в La и в ряде соединений с ПВ, в частности, при высоких давлениях).

2) Магнитные свойства. Связь с эффектом Кондо. Одним из первых указаний на существование в некоторых редкоземельных соединениях особых состояний — состояний с однородной ПВ — явилось исследование магнитных свойств SmS¹³⁰. Если бы СПВ существовало в виде статической смеси ионов разной валентности, например, ионов Ce³⁺ и Ce⁴⁺ в α -Ce или Sm²⁺ и Sm³⁺ в SmS, то естественно было бы ждать появления закона Кюри в восприимчивости (соответствующий вклад входил бы

с весом, равным концентрации магнитных ионов, т. е. в данных случаях ионов Ce^{3+} или Sm^{3+}). При низких температурах при этом должно было бы возникнуть магнитное упорядочение того или иного типа.

Реально ситуация иная. При высоких температурах обычно наблюдается слабая температурная зависимость восприимчивости, ее значение

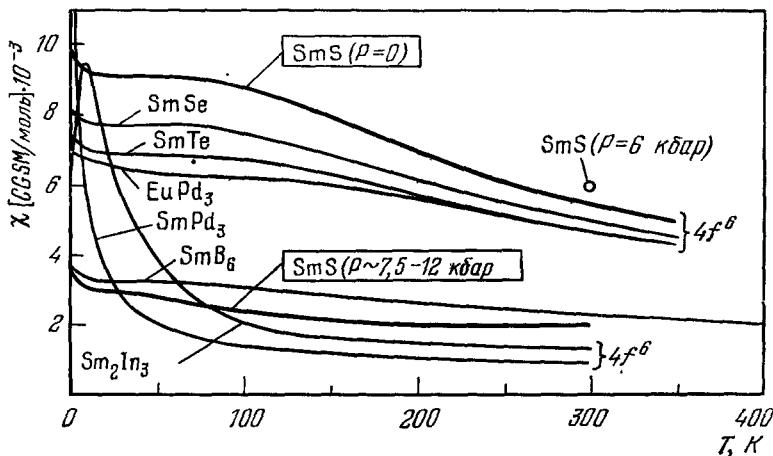


Рис. 12. Магнитная восприимчивость соединений Sm с целой и промежуточной валентностью 130 .

является промежуточным между значениями для соответствующих «чистых» состояний; при $T \rightarrow 0 \chi(T)$ выходит на константу, иногда проходя через максимум при некоторой промежуточной температуре $^{11}, ^{131}$ (рис. 12, 13)

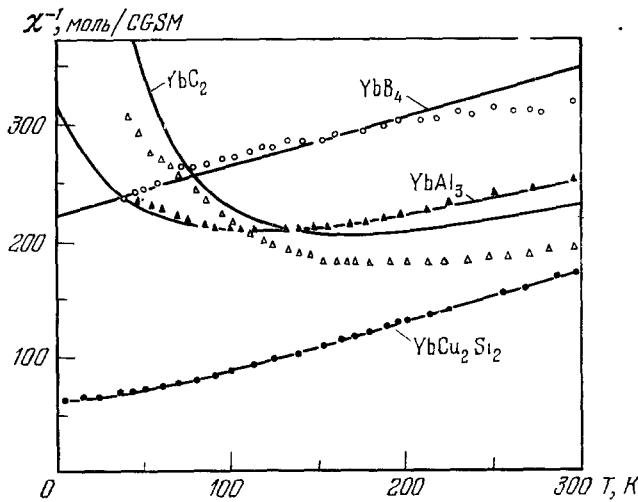


Рис. 13. Магнитная восприимчивость ряда соединений с промежуточной валентностью 131 .

(большое абсолютное значение восприимчивости Sm^{2+} связано с большим ван-Флековским вкладом). Такое поведение означает образование немагнитного состояния при низких температурах.

В противоположность этому вещества с неоднородной ПВ (Eu_3S_4 , Sm_3S_4) ведут себя «нормально»: при достаточно низких температурах

выполняется закон Кюри — Вейсса^{20, 128}, в Eu_3S_4 при 3,1 К наблюдается ферромагнитное упорядочение¹²⁸.

Figure 11 consists of three vertically aligned plots labeled (a), (b), and (c). Each plot shows the magnetic susceptibility \$\chi\$ on the y-axis (ranging from 1/8 to 7/8) versus temperature \$T\$ on the x-axis (ranging from 0 to \$U\$).

- Plot (a):** Labeled with \$E_d^* \gg \Delta\$. The curve starts at a value near 1/4, rises sharply to a peak around \$T = \Delta\$, and then levels off to a plateau. A horizontal arrow above the plot indicates the spin density \$n_d\$ transitions from approximately 0 to \$2/3\$ to approximately 1.
- Plot (b):** Labeled with \$|E_d^*| \lesssim \Delta\$. The curve starts at 1/4, rises more gradually than in (a) to a peak around \$T = \Delta\$, and then levels off to a plateau. A horizontal arrow above the plot indicates the spin density \$n_d\$ transitions from approximately 1 to \$2/3\$ to approximately 1.
- Plot (c):** Labeled with \$E_d^* \gg \Delta\$. The curve starts at 1/4, rises very gradually to a peak around \$T = \Delta\$, and then levels off to a plateau. A horizontal arrow above the plot indicates the spin density \$n_d\$ remains constant at approximately 1.

$$\chi(T) \sim \frac{c}{T + T_{fs}}, \quad T_{fs} \approx \Gamma, \quad (28)$$

так что при температурах $T \leq \Gamma$ $\chi(T) \approx c/\Gamma$.

Можно понять этот результат и иначе. В СПВ плотность состояний на уровне Ферми $N(0) \approx 1/\Gamma$; отсюда для восприимчивости опять получается также, что магнитные свойства магнитное поведение систем с

Феноменологическое описание магнитных свойств состояний с ПВ на основе картины, рассмотренной выше, было дано Сэйлсом и Воллебеном¹³¹. Для магнитной восприимчивости они предложили выражение

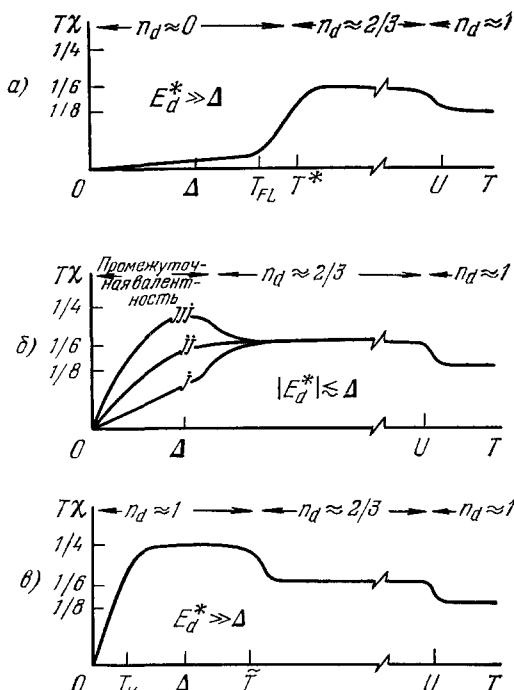


Рис. 14. Схематическое поведение восприимчивости в модели Андерсона¹³⁴.

Виден переход между состояниями с 4-кратным вырождением ($T_X = 1/8$, равновероятное заполнение состояний на f -уровне $|0\rangle, |+\rangle, |-\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$), 3-кратным ($T_X = 1/6$, занятые состояния $|0\rangle, |+\rangle, |-\rangle$), 1-кратным ($T_X = 1/4$, $|+\rangle$ и $|\downarrow\rangle$), в системе есть локализованные магнитные моменты) и синглетным состоянием ($T_X = 0$, ферми-жидкостный режим). Локализованный уровень здесь помечен индексом a .

выражение (28). Из сказанного видно, что рассматриваемых веществ напоминают объектом Кондо (см. ниже).

$$\chi(T) = N \frac{\mu_n^2 v_n(T) + \mu_{n-1}^2 [1 - v_n(T)]}{3k(T + T_{fs})}, \quad (29)$$

где $v_n(T)$ — вероятность заполнения конфигурации $4f^n$, μ_n и μ_{n-1} — магнитные моменты конфигураций $4f^n$ и $4f^{n-1}$. Параметры $E_{\text{ex}} = E_n - E_{n-1} \approx E_0 - E_F$ и T_{fs} считаются независящими от температуры и находятся из наилучшего соответствия с опытом. При этом характерная частота флуктуаций $\omega_{\text{ICF}} = T_{fs}$ оказывается (при $E_{\text{ex}} \ll \Gamma$) порядка Γ , т. е. выражение (29) соответствует оценке (28). Согласно формуле (29), восприимчивость при высоких температурах ($T \gg \max(|E_{\text{ex}}|, \Gamma)$) ведет себя по закону Кюри, а при $T \rightarrow 0$ выходит на константу, проходя через мак-

симум при $T \approx -E_{\text{ex}}$ (при $E_{\text{ex}} > 0$ % максимально при $T = 0$). Сопоставление результатов, полученных по формуле (29), с экспериментальными данными для ряда соединений иттербия с ПВ приведено на рис. 13¹³¹.

Приближенное теоретическое рассмотрение магнитных свойств в состояниях с ПВ дали Варма и Яфет¹³². Оно сильно напоминает первоначальный подход к эффекту Кондо¹³³. Результаты работы¹³² согласуются с развитыми выше качественными соображениями. В случае, когда f -уровень лежит непосредственно вблизи уровня Ферми, восприимчивость дается выражением (28) с $T_{fs} \simeq \Gamma$. Если же f -уровень расположен намного глубже уровня Ферми, T_{fs} переходит в температуру Кондо,

$$T_{fs} \approx T_K \approx E_F \exp \frac{1}{\rho J_{\text{eff}}}, \quad J_{\text{eff}} = \frac{2\Gamma}{\pi\rho} \left(\frac{1}{E_0 - E_F} - \frac{1}{E_0 - E_F + U} \right). \quad (30)$$

С этой точки зрения состояние с ПВ ($E_{\text{ex}} \ll \Gamma$) может быть охарактеризовано как состояние кондловской системы с сильной связью и высоким значением $T_K \sim \Gamma$. Свойства подобных систем в рамках модели Андерсона для изолированной примеси были недавно рассмотрены Холдейном¹³⁴ с помощью ренормгрупповых методов. Он показал, что значение эффективной «температуры Кондо» при $U \gg |E_0 - E_F|$, Γ (U — отталкивание f -электронов на центре) дается выражением

$$\begin{aligned} T_K &\approx \Gamma \exp \frac{\pi E_0^*}{2\Gamma}, \\ E_0^* &= E_0 - E_F + \frac{\Gamma}{\pi} \ln \frac{W_0}{\Gamma}, \end{aligned} \quad (31)$$

где $W_0 = \max \{U, W\}$, W — ширина зоны проводимости. В терминах затравочных параметров при $W > U$

$$T_K \approx \sqrt{W\Gamma} \exp \frac{\pi(E_0 - E_F)}{2\Gamma}. \quad (32)$$

При этом при $T \rightarrow 0$ восприимчивость $\chi \approx c/T_K$. Выражения (31), (32) справедливы при $-E_0^* > \Gamma$. Область $|E_0^*| \leq \Gamma$ соответствует области ПВ; в этом случае при понижении температуры система от поведения, соответствующего равному заполнению состояний $|f\uparrow\rangle$, $|f\downarrow\rangle$ и $|(sd)\rangle$, переходит при $T \simeq \Gamma$ непосредственно в ферми-жидкостный режим с примерно постоянной восприимчивостью $\chi \sim c/\Gamma$ и с флуктуирующими числом заполнения f -уровня n_f (рис. 14). Случай же $-E_0^* > \Gamma$ — это случай обычного эффекта Кондо¹³⁵). Описанные выше результаты подтверждаются также прямыми численными расчетами восприимчивости в асимметричной модели Андерсона с использованием ренормгрупповой техники Вильсона¹³⁶.

Другое отличие систем с ПВ от обычно рассматриваемых в эффекте Кондо — это высокая концентрация кондловских центров (фактически расположенных в каждом узле решетки). В концентрированных системах существенным может быть обменное взаимодействие между магнитными моментами разных центров. Соответственно, общий вид магнитной восприимчивости должен был бы скорее иметь не вид (28), (29), а аналогичную форму со знаменателем типа $(T + T_{fs} + T_{\text{обм}})$. В случае, когда среднее значение обменного взаимодействия $I \approx T_{\text{обм}} > T_{fs}$, в системе произошло бы магнитное упорядочение еще до реализации немагнитного состояния за счет эффекта Кондо и валентных флуктуаций; в обратном предельном случае, как и в эффекте Кондо, при низких температурах

¹³¹) Заметим, что и случай обычного эффекта Кондо можно интерпретировать в терминах возникновения при $T \leq T_K$ узкого резонанса непосредственно на уровне Ферми¹⁶⁸.

происходит компенсация момента, и система оказывается немагнитной. Вопрос о взаимодействии между различными центрами в условиях ПВ и о свойствах подобных систем является принципиальным; в настоящее время он только начинает разрабатываться. Дониах с соавторами^{136, 137} исследовали «кондовскую решетку» — модель периодически расположенных центров с локализованными спинами, обменным образом взаимодействующими с электронами проводимости. В этих работах показано, что, в зависимости от величины f — s -обменного интеграла J , возможно как образование синглетного основного состояния на каждой примеси (поведение типа кондовского) так и магнитное упорядочение. Качественно это можно понять, учитя, что характерное значение энергии Кондо $\epsilon_K \approx T_K \approx \approx We^{-1/J_0}$, а характерная энергия обменного взаимодействия между примесями (взаимодействия Рудермана — Киттеля (RKKY) с константой $I \approx \rho J^2$) есть $\epsilon_{\text{обм}} \approx I \approx \rho J^2 \approx J^2/W$. При малых J $\epsilon_{\text{обм}} > \epsilon_K$, и система оказывается магнитной; при этом обменное поле, действующее на каждый спин со стороны его соседей, подавляет эффект Кондо. Наоборот, если J велико и $\epsilon_K > \epsilon_{\text{обм}}$, то при $T \approx T_K$ эффективный магнитный момент центра начинает уменьшаться, так что в итоге при $T \rightarrow 0$ на каждом центре реализуется синглетное основное состояние типа кондовского. В работе¹³⁷ этот результат получен ренормгрупповым методом и найдено, что критическое значение J есть $J_c \approx 0,4 W$. Поскольку Дониах сразу исходил из модели Кондо, т. е. считал, что локализованный уровень лежит достаточно глубоко под поверхностью Ферми, область ПВ в этом подходе непосредственно не описывается. Можно думать, однако, что качественное поведение системы (смена режима от магнитного к кондовскому при росте J) соответствует ожидаемому и для систем с переменным положением f -уровня: при уменьшении $E_F - E_0$, т. е. при приближении к области ПВ, эффективное обменное взаимодействие J_{eff} (30)¹³⁸ растет, и естественно ждать перехода к немагнитному режиму.

Сходный вывод был также получен в работе Варма¹³⁹, который рассмотрел взаимодействие двух магнитных примесей в зависимости от положения их уровней относительно энергии Ферми и пришел к заключению, что при $E_0 \rightarrow E_F$ антиферромагнитное обменное взаимодействие примесей ослабевает и система становится немагнитной. В целом, однако, эти результаты не дают еще полного решения проблемы многих взаимодействующих центров в условиях ПВ, которая является центральной во всей физике соединений с ПВ.

Экспериментально поведение целого ряда соединений (CeAl_3 , CeAl_2), сейчас относимых к системам с ПВ, весьма близко напоминает поведение типичных кондовских систем. Есть и обратная зависимость: для редкоземельных примесей наличие эффекта Кондо установлено как раз для примесей тех элементов, которые дают соединения с промежуточной валентностью¹⁴⁰ (Ce , Yb , Sm , возможно, Tm и Eu). Скорее всего, это связано просто с тем, что именно в этих системах, где f -уровень лежит вблизи E_F , обмен имеет заметную величину; не исключено, однако, что здесь есть и более глубокая связь.

Выше в основном рассматривался случай, когда одна из конфигураций, между которыми происходят переходы, является немагнитной. К таким системам относится большинство исследованных к настоящему времени соединений с ПВ (см. табл. I, II). Рядом своеобразных особенностей обладают соединения тулия, в которых оба состояния иона, Tm^{2+} и Tm^{3+} , номинально являются магнитными. Свойства этих систем кратко обсуждались в гл. 3, п. а), 2); они даже качественно поняты еще недостаточно, имеются значительные противоречия в интерпретации экспериментальных результатов. Теоретически поведение таких систем также совершенно

не изучено (первые результаты анонсированы в ¹⁴¹), поэтому мы не будем на них останавливаться *).

3) «Медленные» и «быстрые» измерения. Оценка характерной энергии межконфигурационных флуктуаций. Как уже отмечалось выше, в системах с ПВ, характеризуемых шириной Γ или временем флуктуаций $\tau_{ICF} \approx \hbar/\Gamma$, результаты тех или иных экспериментов зависят от соотношения между собственным временем измерения в данном эксперименте τ_m и τ_{ICF} (см., например, ¹⁴⁶). Если τ_m велико по сравнению с τ_{ICF} , то мы видим усредненную картину (соответствующую среднему заполнению f -уровня n_f); если же экспериментальная методика характеризуется коротким собственным временем $\tau_m \ll \tau_{ICF}$ («мгновенная фотография»), то в отклике системы проявляется наличие состояний двух типов, соответствующих, например, ионам в состояниях $4f^n$ и $4f^{n-1} + (sd)$. Одной из задач многих экспериментов и является определение или оценка величин Γ и τ_{ICF} , а также $E_{ex} = E_0 - E_F$.

Наким образом можно найти эти величины из статических экспериментов, было проиллюстрировано в предыдущем разделе, на примере анализа магнитной восприимчивости (см. рис. 13). Другим весьма ярким явлением, также позволяющим оценить Γ , является аномальное поведение теплоемкости в соединениях с ПВ. При низких температурах в веществах с ПВ имеется линейный электронный вклад в теплоемкость c , причем коэффициент γ в законе $c = \gamma T$ оказывается аномально большим. В то время как для типичных металлов значения γ (в мДж/моль·К²) лежат обычно в интервале 1–5 (в Na $\gamma = 1,3$, в Ti — 3,41), в α -фазе Ce $\gamma = 12,8$ ¹⁴², в фазе SmS с ПВ $\gamma = 145$ ¹⁴³, в YbCuAl $\gamma = 260$ ¹⁴⁹. Рекордным является значение γ в CeAl₃, $\gamma = 1620$ ¹⁶¹.

Используя обычные формулы теории ферми-жидкости, можно найти из теплоемкости значение ширины уровня Γ или соответствующей температуры вырождения $T_F \approx \Gamma$. В типичных случаях полученные отсюда значения Γ оказываются порядка 0,01–0,05 эВ; соответствующие характерные времена $\tau_{ICF} \approx 10^{-13}–10^{-14}$ с (в CeAl₃ по теплоемкости $T_F = 25,3$ К¹⁶ **)). Примерно такие же значения Γ , как из теплоемкости, получаются и исходя из значений магнитной восприимчивости при $T = 0$ (в общем случае точного совпадения ждать трудно, поскольку χ меняется за счет обменного усиления, эффектов кристаллического поля и т. д.).

Определение значений Γ и τ_{ICF} из теплоемкости является косвенным и зависит от предположения о применимости к системам с ПВ картины ферми-жидкости. Обсуждение этого вопроса будет дано ниже, сейчас же рассмотрим, какие сведения о свойствах систем с ПВ можно получить из других экспериментов.

Относительно «медленными» (характерные времена измерения $\tau_m \approx 10^{-8}–10^{-10}$ с) являются эксперименты по измерению изомерного сдвига в эффекте Мёссбауэра. Этим методом, в частности, удалось непосредственно увидеть изменение характерного времени флуктуаций с температурой в соединении с неоднородной ПВ Eu₃S₄. На рис. 15, а показана эволюция мёссбауэровских спектров Eu₃S₄ с температурой²⁵. Видно, что

*) Отметим лишь недавний результат работы¹⁸³, в которой было обнаружено, что TmSe_{0,83}Te_{0,17} в фазе с ПВ имеет конечную намагниченность в отсутствие внешнего поля.

**) В работе Хирста¹⁶⁰, исходя из значений теплоемкости для SmS и SmB₆ также получены значения характерной энергии межконфигурационных флуктуаций $\approx 10^{-3}$ эВ; в теории Хирста эта величина отличается от ширины виртуального уровня в модели Фриделя — Андерсона $\Gamma = \rho r V^2$ (см. также¹⁵⁶).

при низких температурах наблюдается почти статическая (на масштабе времен $\tau_m \approx 10^{-9}$ с, характерном для эффекта Мёссбауэра в Eu_3S_4) картина (разнесенные линии для ионов Eu^{2+} и Eu^{3+}), а с ростом температуры время перескоков сильно уменьшается, так что при комнатной температуре $\tau_{\text{ICF}} \ll 10^{-9}$ с и в спектре остается одна линия на некоторой средней частоте. В случае же, когда одна линия в спектре наблюдается вплоть до самых низких температур, делается вывод о наличии в этом соединении состояния с однородной ПВ, с характерным временем $\tau_{\text{ICF}} \lesssim 10^{-9}$ с (рис. 15, б).

С другой стороны, широко применяется к исследованию соединений с ПВ и оказывается весьма информативной методика рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии^{144, 145}. В этом методе исследуется спектр фотоэлектронов, выбитых из вещества рентгеновским или ультрафиолетовым излучением. Соответствующие энергии оказываются

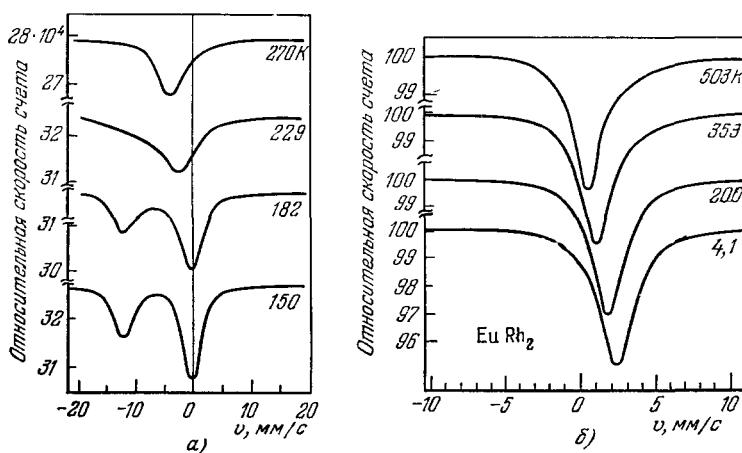


Рис. 15. Изменение мёссбауэровских спектров с температурой.
а) Eu_3S_4 ²³ (неоднородная ПВ); б) EuRh_2 ⁴³ (однородная ПВ).

порядка 100 эВ, т. е. характерные времена этих экспериментов $\tau_m \approx \approx 10^{-16}-10^{-17}$ с. На этом масштабе времен системы с ПВ выглядят как смесь конфигураций $4f^n$ и $4f^{n-1}(sd)$ с соответствующими весами: фотоэлектронные спектры представляют собой суперпозицию спектров таких конфигураций, с обычно хорошо разнесеными пиками^{23, 144, 145}. Из относительных интенсивностей соответствующих компонент находится средняя валентность исследуемого соединения.

Из наличия в фотоэмиссионных спектрах статической картины, в совокупности с данными по эффекту Мёссбауэра, можно сделать вывод, что характерные времена флуктуаций валентности лежат в пределах 10^{-10} с $> > \tau_{\text{ICF}} > 10^{-16}$ с; оценка $\tau_{\text{ICF}} \approx 10^{-13}-10^{-14}$ с, приведенная выше, согласуется с этими ограничениями. Более того, из детального анализа фотоэмиссионных экспериментов удается иногда непосредственно определить значения τ_{ICF} (или Γ) и E_{ex} . Так, в работе²³ для соединения EuRh_2 получены значения $E_{\text{ex}} = 1550$ К, $\tau_{\text{ICF}} = 0,6 \cdot 10^{-44}$ с.

Интерпретация фотоэмиссионных экспериментов требует некоторого пояснения. Состояние с ПВ, по крайней мере при низких температурах, представляет собой квантовую суперпозицию различных конфигураций вида $\alpha |4f^n\rangle + \beta |4f^{n-1}(sd)\rangle$. При исследовании фотоэмиссии, однако, фактически измеряются не непосредственно свойства состояний $4f^n$

и $4f^{n-1}$ (*sd*), находящихся в резонансе; измеряемый спектр характеризует скорее разницу между энергией исходного состояния, содержащего n электронов, и конечного, в котором на один электрон меньше. Конечные же состояния с ($n - 1$) электроном в разных конфигурациях имеют уже разные энергии, вообще говоря далекие от резонанса. Поэтому фотоэлектронные спектры для разных конфигураций и оказываются разрешенными (разнесенными по энергии).

Непосредственно определять среднюю валентность можно также с помощью измерения химических сдвигов рентгеновских линий⁴, а также при исследовании рентгеновских спектров поглощения³⁷. В последнее время началось исследование соединений с ПВ с помощью рассеяния нейtronов^{68, 76, 147}. Этот метод позволяет непосредственно измерить характерную энергию флуктуаций. Полученные значения также лежат обычно в интервале 10^{-1} — 10^{-2} эВ (при интерпретации этих данных, правда, возникает вопрос о соотношении энергий спиновых и зарядовых флуктуаций).

4) Кинетические свойства. Соединения с ПВ считаются обычно металлами, что следует из абсолютных значений сопротивления и особенно наглядно из оптических свойств. Однако поведение сопротивления с температурой в них часто не характерно для нормальных металлов. На рис. 16 показан температурный ход сопротивления «металлической» фазы SmS¹⁴⁸. Ниже температуры ~ 100 К наблюдается заметный рост сопротивления, имитирующий полупроводниковый ход. Аналогично ведет себя сопротивление SmB₆¹⁹.

Типичный ход сопротивления с температурой для другой группы соединений с ПВ представлен на рис. 17, где показано сопротивление CeAl₃¹⁷¹. В этой группе веществ сопротивление в общем имеет металлический характер, однако часто оказывается немонотонным, обладает максимумами и минимумами. В CeAl₃ оно при $T \rightarrow 0$ обращается в нуль по закону $\rho(T) = BT^2$ ¹⁶, характерному для межэлектронного рассеяния или рассеяния на спиновых флуктуациях (парамагнонах). В общей форме аномальное поведение сопротивления в соединениях с ПВ связывают с особыми механизмами рассеяния, присутствующими в этих состояниях — с рассеянием на медленных зарядовых и спиновых флуктуациях. При этом флуктуации заряда (плотности) могут также сопровождаться и заметными изменениями в решетке (полярные эффекты, см. гл. 3, п. 6, 5)). До тех пор, пока эти флуктуации являются некогерентными, они будут давать вклад в сопротивление. Этот механизм, объясняющий рост сопротивления при понижении температуры, по существу тесно связан с механизмом Кондо (напомним, что само значение температуры Кондо в этих системах велико). Установление когерентности при низких температурах приведет к выключению этого механизма рассеяния, что, видимо, и наблюдается в CeAl₃.

Наличие в фазах с ПВ добавочных механизмов рассеяния подтверждается прямыми экспериментами. При переходе диэлектрик — металл в SmS подвижность носителей падает примерно в 20 раз⁶⁰. Более того, в системе Sm_{1-x}Y_xS при переходе с изменением валентности (переход от «черной», полупроводниковой, к «золотой» металлической модификации) проводимость даже падает¹⁵³. Фактически здесь при концентрации, меньшей критической уже имеется проводимость металлического типа, обусловленная, очевидно, протеканием электронов по системе примесей.

Приведенные результаты ставят целый ряд вопросов. Прежде всего, в SmS и SmB₆ вплоть до самых низких исследованных температур сопротивление продолжает расти, так, как будто в электронном спектре имеется

щель. Наличие такой малой щели было предположено Моттом¹⁵⁴, однако кажется противоречащим оптическим свойствам и в особенности линейному ходу теплоемкости; по крайней мере, даже если какого-то типа щель в спектре есть, она не может иметь простого одночастичного характера.

Одним из возможных объяснений подобного поведения SmS и SmB₆ могло бы быть влияние дефектов: в системе с узким (с шириной $\leq 10^2$ К) пиком плотности состояний на E_F и с сильными корреляциями влияние даже относительно слабой неупорядоченности могло бы быть весьма велико

и привести к андерсоновской локализации электронов. Такое объяснение было предложено Касуя¹⁶ применительно к SmB₆, где известно, что в системе имеется обычно много (до 15%) вакансий. Привлекалась для объяснения роста сопротивления с понижением температуры в SmS и SmB₆ и гипотеза о наличии в металлической фазе этих соединений статических ионов («примесей») Sm³⁺, которые могли бы дать такое поведение за счет рассеяния на их магнитном моменте

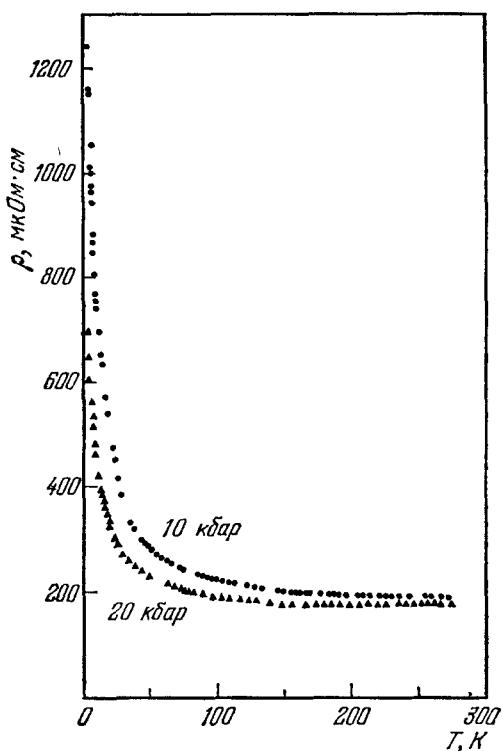


Рис. 16. Температурный ход сопротивления SmS в фазе с промежуточной валентностью¹⁴³.

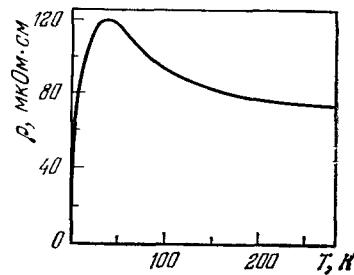


Рис. 17. Зависимость сопротивления от температуры в CeAl₃¹⁷¹.

(эффект Кондо)¹⁵⁵. Чуи¹⁵⁹ объяснял рост сопротивления в SmS и SmB₆ экзитонными эффектами типа рассмотренных в гл. 3. В целом ситуация с этими соединениями остается невыясненной¹⁵⁶.

В системах типа CeAl₃ также возникает ряд вопросов. Оценки температуры Ферми для CeAl₃ исходя из значений электронной теплоемкости и восприимчивости дают значения $T_F = 25,3$ и $15,6$ К; если оценить температуру вырождения из значения коэффициента B в формуле $\rho = BT^2$, то получим $T_F = 2,7$ К¹⁶ — еще более низкое значение. Какого типа когерентное основное состояние реализуется при $T \rightarrow 0$, какими свойствами могла бы обладать подобная ферми-жидкость — пока неясно. Отметим лишь, что в CeAl₃ обнаружены пики в теплоемкости при $T \sim 3-6$ К, в этой области имеются и аномалии некоторых других свойств¹⁵⁸.

Упомянем еще, что интересные эффекты найдены и в ряде других кинетических характеристиках систем с ПВ. Так, в некоторых случаях обнаружено отрицательное магнитосопротивление, иногда значительное¹⁵⁷, обнаружены аномалии при туннелировании в вещества с ПВ (например,

в YbCu_2Si_2 имеется пик при нулевом смещении, с очень большой амплитудой в 77% и с полушириной в 7,5 мэВ⁷), сложным является обычно поведение эффекта Холла³. Все эти данные еще раз показывают, что наличие с системах с ПВ энергетической структуры с характерной энергией порядка 10—100 К ярко проявляется во всех исследуемых свойствах этих веществ в доступной области температур, давлений, магнитных полей и т. д.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Подводя итог рассмотрению свойств состояний с ПВ, обсудим, какие выводы о структуре и свойствах основного состояния этих систем можно сделать на основе известных фактов и какие проблемы ставят они перед дальнейшими исследованиями.

На первом этапе свойства состояний с ПВ изучались в основном на модели изолированной примеси; этот же подход часто использовался и в настоящем обзоре. Сейчас на этом уровне ситуация в достаточной степени прояснилась. Ясно, по крайней мере качественно, что уже одна примесь может обладать свойствами, типичными для СПВ: в случае, когда положение f -уровня E_0 близко к уровню Ферми, заполнение f -уровня оказывается нецелочисленным, появляется большая плотность состояний на поверхности Ферми, система переходит при низких температурах в немагнитное состояние, узкий резонанс непосредственно на поверхности Ферми может обеспечить механизм сильного рассеяния и т. д. Ситуация эта описывается асимметричной моделью Андерсона (возможно, с необходимостью включения других взаимодействий⁹⁴) и обладает многими свойствами, типичными для эффекта Кондо (медленные спиновые флюктуации, сильная связь). Вдобавок, кроме спиновых флюктуаций, в этом случае происходят также и медленные зарядовые флюктуации⁹⁴, по отношению к которым система также ведет себя как кондовская¹⁶¹.

Хотя полного математического исследования задачи одной примеси пока и нет, качественно основные ее свойства все же понятны; центр тяжести проблемы ПВ переместился сейчас в исследование *взаимодействия* центров в условиях ПВ. Все коллективные эффекты, свойства основного состояния, как и сами условия возникновения СПВ, упираются в эту проблему. Главный вопрос — это какого типа основное состояние реализуется в системах с ПВ. Первая возможность — это когерентное состояние типа ферми-жидкости, но с чрезвычайно низкой температурой вырождения и с большой эффективной массой. Свойства ферми-жидкости с такими низкими значениями характерных энергий неясны: казалось бы, при $T_F \sim 10 - 100$ К практически почти все взаимодействия, не учитывавшиеся до сих пор при обсуждении, могут оказаться существенными. В частности, кулоновское взаимодействие f -электронов (или, лучше, f -дырок) на разных центрах могло бы при таком низком значении T_F привести к пространственному упорядочению (типа вигнеровской кристаллизации или типа образования обычного конденсированного состояния — твердого тела или жидкости — из тяжелых положительных ионов и электронов). Подобные соображения выдвигались Л. В. Келдышем (см. также¹¹⁴); сходные возможности упоминаются и в⁵. К аналогичным следствиям могло бы привести и электрон-фононное взаимодействие (см. гл. 3, п. б, 5)). Возможны и другие механизмы, приводящие к подобной структуре (например, от расстояния должно зависеть взаимодействие между двумя кондовскими примесями, хотя априори не ясно, будет ли оно иметь характер притяжения или отталкивания).

Установлению в фазе с ПВ пространственно-периодической структуры типа кристалла из тяжелых f -дырок противодействует f — s -гибридизация, приводящая к конечному времени жизни и к эффективной делокализации f -электронов. Подавляет ли этот фактор пространственную корреляцию полностью и в каких случаях, или же какая-то доля ее сохраняется, и является ли гибридизация единственным механизмом такого рода — не ясно пока ни теоретически, ни экспериментально.

Другой вопрос (фактически связанный с предыдущими) — это какую роль играют в состоянии с ПВ электрон-дырочные корреляции экситонного типа. Вследствие большой массы f -электронов и малой эффективной ширины f -уровня эти эффекты, по-видимому, должны оказаться существенными. Приведут ли они к образованию какого-либо когерентного состояния типа экситонного изолятора, возникает ли при этом щель или псевдощель в спектре — не известно.

Очень интересен вопрос, почему во многих системах с ПВ (SmS , SmB_6 , Tm Se) в проводимости не видно перехода к ферми-жидкостному поведению типа найденного в CeAl_3 , хотя в них также имеется линейная электронная теплоемкость, и по оптическим свойствам они напоминают истинные металлы. Неясно, связано ли это с принципиально другим типом основного состояния или же объясняется какими-то побочными факторами, например, дефектами или кондовскими примесями.

В принципе свойства разных соединений с ПВ действительно могут различаться. Одно из возможных отличий отмечалось в^{11, 156}: в то время как в $\alpha\text{-Ce}$ или CeAl_3 имеется много электронов проводимости, в SmS и SmB_6 все электроны проводимости — это электроны, перешедшие с f -уровней, так что их число равно числу f -дырок. Это может, например, облегчить условия экситонного спаривания; при этом же могут облегчиться и условия вигнеровской кристаллизации. Если это так, то можно думать, например, что YbAl_3 и EuRh_2 будут в этом отношении аналогичны CeAl_3 , а металлические фазы EuO и YbS сходны с SmS .

Другая возможность — это что основное различие между SmS и CeAl_3 связано с различием в электронной структуре соответствующих ионов¹⁶⁰. В Ce в резонансе находятся конфигурации $4f^0$ и $4f^1$, т. е. полностью заполненная оболочка и оболочка с одним f -электроном, в этом случае внутриатомные корреляции типа хундовских и т. п. не играют роли. В Sm же существенны многоэлектронные конфигурации $4f^5$ и $4f^6$, для которых подобные корреляции играют принципиальную роль (как внутриатомное обменное взаимодействие, так и спин-орбитальное оказываются для f -электронов больше, чем ширина f -уровня Γ). Это может как-то оказаться и на типе основного состояния (например, еще уменьшив характерную энергию межконфигурационных флуктуаций ω_{ICF} сравнительно с $\Gamma = \pi V^2$ ¹⁶⁰, после чего, для еще более узкой зоны, облегчаются условия андерсоновской локализации или образования волны плотности валентности). С этой точки зрения можно было бы ждать, что все соединения Yb , включая YbS при больших давлениях, должны быть аналогами Ce (Yb^{2+} имеет заполненную оболочку $4f^{14}$, а Yb^{3+} ($4f^{13}$) — одну дырку в f -оболочке), в то время как все вещества с Eu и Tm , в том числе интерметаллические соединения типа EuRh_2 — будут ближе к SmS и SmB_6 . Это было бы интересно проверить экспериментально.

Интересен также вопрос, случайно или нет, что характерные времена флуктуаций валентности τ_{ICF} совпадают с характерными фононными временами $\tau_{\text{ph}} = \hbar/\omega_{\text{ph}} \approx 10^{-13} — 10^{-14}$ с¹¹⁹. По-видимому, это не случайно. Если бы характерные времена τ_{ICF} оказались много больше фононных, то решетка успевала бы по-разному релаксировать возле центров с разной валентностью; в этом случае могло бы даже реализоваться статическое

Таблица II

Соединения с промежуточной валентностью

а) Состояние с промежуточной валентностью при нормальных условиях

Вещество	Литература	Вещество	Литература	Вещество	Литература
Ce ($T > 100$ K)	12, 55	Sm ₃ S ₄ б)	20, 21, 34	YbAl ₂	11
CePd ₃	13	Sm ₄ Bi ₃	22, 115	YbAl ₃	31
CeN	7, 14, 63	Sm ₄ Sb ₃ в)	22	YbCu	17, 32
CeSn ₃	7	EuRh ₂	23	YbCu ₂	7
CeAl ₂ а) г)	15, 64, 67	EuIr ₂	162	YbIn ₃	7
CeAl ₃ а)	15, 16, 65	EuPt ₂ е)	163	YbAu	32
CeFe ₂	4	EuZn ₂	24	YbZn	32
CeCo ₂ д)	4	Eu ₃ S ₄ б)	21, 25, 34	Yb ₄ Bi ₃ в)	22
CeNi ₂	4	Eu ₄ Sb ₃ в)	22	Yb ₄ Sb ₃ в)	22
CeNi ₅	17	EuCu ₂ Si ₂	26	YbCu ₂ Si ₂	31
CeCu ₂ Si ₂	7	EuM ₂ Si ₂ з),	177	YbCuAl	149
CeAg ₂	165	M=Fe, Co, Ni		YbInAu ₂	33
CeAs	166	TmSe г)	27-29	YbNi ₂ Ge ₂	33
CeBe ₁₃	176	TmZn ₂ г)	30	YbAu ₂ ж)	165
Sm ^{х)}	178	YbC ₂	31	YbBe ₁₃	176
SmB ₆	18, 19	YbB ₄	31		

Приимечания: а) Известны как системы с эффектом Кондо⁵⁹. Валентность Ce, по-видимому, весьма близка к трем. б) Неоднородная смешанная валентность (термически активированные перескоки между состояниями R²⁺ и R³⁺). в) Тип ПВ точно не установлен. г) Магнитоупорядоченное состояние при низких температурах^{148, 30}. д) Сверхпроводящее состояние при низких температурах^{44, 66}. е) Существование ПВ точно не доказано¹⁶³. ж) Состояние с ПВ на поверхности. з) По-видимому, неоднородная ПВ.

б) Легированные соединения и сплавы

Соединение	Литература	Соединение	Литература
Ce _{1-x} Th _x а)	35	Sm _{1-x} Yb _x S в)	38
La _{1-x} Ce _x Pd ₃	7	Sm _{1-x} Th _x S	7
Ce (Rh _{1-x} Pd _x) ₃	7	SmS _{1-x} As _x	3
Ce (Ni _{1-x} Cu _x) ₅	17	SmSb _x S _{1-x}	151
CeIn _{3-x} Sn _x	75	Sm _{1-x} La _x B ₆	182
Ce _{0.9-x} M _x Th _{0.1} , M—различные РЗ ионы	179	EuNi _{5-x} Cu _x	43
Ce _{1-x} M _x Al ₂ , M=Y, Sc, Eu, Th	180	EuRh _{2-x} Pt _x	23
CeRu ₂ H _x г)	181	Eu _{1-x} La _x Rh ₂	41, 43
Sm _{1-x} Gd _x S б)	36	EuIr _{2-x} Pt _x	42, 43
Sm _{1-x} R _x ³⁺ S,	3, 4, 6	TmSe _{0.83} Te _{0.17} д)	183
R—почти все трехвалентные РЗМ		Yb (Ni _{1-x} Cu _x) ₅	17
Sm _{1-x} Eu _x S в)	4, 37	YbNi _{1-x} Cu _x	17
		Yb _{1-x} Sc _x Al ₃	150

Приимечания: а) Линия фазового перехода в плоскости x, T оканчивается в критической точке $x^*=0,265$, $T^*=148$ К, б) сложная фазовая диаграмма (см. рис. 7). в) Существование ПВ под вопросом. Многие данные интерпретируются как противоречие ПВ^{6, 8}, однако, по данным работ^{4, 37, 38}, валентность Sm в этих соединениях дробная; см. также³⁹. г) Валентность Ce меняется от +4 до +3 при росте x от 0 до 4; данные о промежуточных значениях x не приведены. д) Есть спонтанная намагниченность при $T=0$ в отсутствие внешнего магнитного поля.

в) Переходы в состояния с промежуточной валентностью под давлением

Вещество	Давление перехода, кбар (T=300 K)	Характер перехода (T=300 K) I—переход II—непрерывный переход	Лите-ра-тура	Вещество	Давле-ние пе-рехода, кбар (T=300 K)	Характер перехода (T=300 K) I—переход II—непрерывный переход	Лите-ра-тура
Ce, $\gamma - \alpha^a$)	7	I	12	SmSe	40	II	47
Ce, $\alpha - \alpha'$ б)	40	I	12, 44	SmTe	50	II	47
CeAl ₂	65	I	50, 174	SmS _{1-x} Se _x	7—40	I при $x < 0,8$ II при $x > 0,8$	48
CeP	100		68				
CeS	120		175				
SmS ^{b)}	6,5	I	3, 6	Sm ₄ Bi ₃ г)	26	I	115
Sm _{0,8} Yb _{0,2} S	7,5	I	46	EuO	300	I	47
Sm _{0,8} Eu _{0,2} S	15	I	46	TmTe д)	20—30	II	49
Sm _{0,8} Ca _{0,2} S	12,4	I	46	YbS	150—200	II	47
Sm _{0,7} Ca _{0,3} S	≥ 15	II	46	YbSe	150—200	II	47
				YbTe	150—200	II	47

Приложения: а) Оканчивается в критической точке $P^* = 18$ кбар, $T^* = 550$ K^{58, 51}. б) Кристаллическая структура фазы α' окончательно не ясна; возможна смесь фаз α' , α'' ⁴⁴. в) По-видимому, оканчивается в критической точке $P^* = 7$ кбар, $T^* = 700$ K^{6, 45}; возможно, существует еще один переход при $P \approx 20$ кбар⁴⁰. г) Sm₄Bi₃ обладает ПВ уже при $P=0$; пока не ясно, является ли переход при 26 кбар переходом в другую фазу с ПВ или переходом в фазу с целой валентностью Sm³⁺. д) По данным⁴⁹, при низких температурах, по-видимому, существуют два последовательных перехода при $P_1 \approx 30$ кбар и $P_2 \approx 40$ кбар.

распределение ионов разной валентности, т. е. случай неоднородной ПВ. С другой стороны, случай $\tau_{ICF} \ll 10^{-13} — 10^{-14}$ с соответствовал бы обычному металлу с широкой зоной и быстрыми флуктуациями заряда. Обычно при рассмотрении проблемы ПВ подчеркивается, что ПВ наблюдается при $|E_0 - E_F| \ll \Gamma$, т. е. в промежуточном случае между ситуацией глубокого уровня, $E_0 \ll E_F$, и пустого, $E_0 \gg E_F$. Кажется, однако, что и в том, что касается электрон-фононного взаимодействия, соединения с ПВ лежат на границе между фазами с усредненными и с локальными деформациями, и что само существование состояний с промежуточной валентностью тесно связано с этим обстоятельством.

Еще один момент, который, возможно, мог бы прояснить ситуацию с фазами ПВ — это аналогия их с состояниями «внутри» фазового перехода, о которой шла речь в гл. 4, п. а). Многие особенности состояний с ПВ (аномально большая сжимаемость и теплоемкость, важная роль медленных флуктуаций валентности и сильное рассеяние на них) подтверждают правомочность такой аналогии; как далеко она простирается и можно ли реализовать ее как-то более конкретно — пока не ясно.

Стоит обсудить еще, в какой мере применима к СПВ концепция делокализованных или локализованных электронов. Можно привести аргументы, что в фазе с ПВ состояния на поверхности Ферми обладают фактически сильным взаимодействием. Его можно оценить следующим образом. Как ясно из результатов гл. 3, при учете f — s-гибридизации среднее взаимодействие электронов \bar{U}_{int} пропорционально вкладу f -электронов

в полную волновую функцию, а характерная кинетическая энергия электронов на E_F $\bar{T}_{kin} \approx 1/\rho_j(E_F)$. Используя соотношения (8), (9) или аналогичные соотношения для периодического случая, легко убедиться, что при $|E_0 - E_F| \leq V$ и $0,1 \leq n_f \leq 0,9$ (см. (10)), т. е. в веществах с ПВ практически всегда, $\bar{U}_{int} > \bar{T}_{kin}$. Таким образом, состояния с ПВ характеризуются сильной межэлектронной корреляцией (см., например, ^{1,2}) или в лучшем случае находятся «на грани» моттовского перехода, и проблеме ПВ, по-видимому, реально содержит в себе все трудности задачи о мотт-хаббардовском переходе диэлектрик — металл.

Суммируя, можно сказать, что пока по-настоящему не всегда ясно даже качественно, в каких случаях при переходе к концентрированной системе «выживают» и как меняются свойства изолированной примеси; какого типа когерентное основное состояние возникает и одинаково ли оно

в разных соединениях; будет ли основное состояние пространственно однородным или в нем возникнет периодическая структура типа вигнеровского кристалла или волны плотности валентности; будет ли в энергетическом спектре щель (либо псевдощель); в каких случаях магнитное поведение будет аналогично кондовскому, а когда возникнет магнитное упорядочение; какова роль решеточных эффектов в СПВ. Можно поставить

Рис. 18. Проблема промежуточной валентности по Андерсону¹⁶⁴ (ср. с рис. 17).

еще более острый вопрос: является ли основное состояние систем с ПВ в конце концов просто аналогом обычного состояния типа ферми-жидкости, только с аномальными значениями параметров, или же оно представляет собой нечто иное? Все это очень интересны и явно заслуживают внимания как теоретиков, так и экспериментаторов.

Таким образом, как видно из сказанного выше, в физике состояний с ПВ еще очень много непропонных вопросов. Это оправдывает заглавие обзора «Проблема промежуточной валентности»: действительно, хотя общая качественная картина и намечена, фактически проблема существует. В значительной мере это проблема теоретическая (в настоящее время физика соединений с промежуточной валентностью — это «рай для экспериментаторов и кошмар для теоретиков»); однако и от экспериментаторов здесь зависит, конечно, очень многое.

Автору трудно отказать себе в удовольствии привести в заключение еще одну формулировку проблемы ПВ, принадлежащую Андерсону¹⁶⁴. Иллюстрируя эту проблему на одном из самых ярких примеров — CeAl₃, Андерсон привел кривую сопротивления CeAl₃ в следующей форме — рис. 18, обозначив на ней некоторые физические факторы и явления, привлекавшиеся для объяснения поведения соответствующих участков кривой. В связи с этим он вспоминает индийскую притчу о семи слепых мудрецах и слоне: один, потрогав ногу слона, сказал, что слон — это

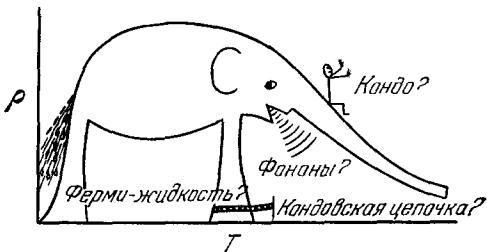


Рис. 19. То же, что и рис. 18¹⁶⁴.

большое дерево, другой, исследовав хвост — что это канат, третий — что это веер и т. д. Сказав, что теперешний подход к проблеме ПВ часто напоминает ему эту притчу, Андерсон «материализовал» ее в следующем виде (рис. 19). Формулировка основных проблем на языке «слона Андерсона» звучит примерно так: а) Откуда взялся слон, т. е. когда и почему возникают состояния с ПВ? б) Почему он не убегает, т. е. что стабилизирует эти состояния? в) Что он из себя представляет? и т. д. Есть надежда, что, получив хотя бы частичные ответы на эти вопросы, мы сможем узнать кое-что не только о самом слоне, но и о других, может быть менее экзотических, но не менее интересных и важных и более распространенных «зверях».

В заключение выражаю искреннюю благодарность Л. В. Келдышу, беседы с которым способствовали выработке взглядов, нашедших отражение в настоящем обзоре.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Mott N. F. Metal—Insulator Transitions.—Lnd.: Taylor and Francis, 1974.
2. Хомский Д. И.—ФММ, 1970, т. 29, с. 31.
3. Смирнов И. А., Оскотский В. С.—УФН, 1978, т. 124, с. 241.
4. Сумбайев О. И.—УФН, 1978, т. 124, с. 281.
5. Vargha C. M.—Rev. Mod. Phys., 1976, v. 48, p. 219.
6. Jayaraman A., Dernier P. D., Longinotti L. D.—High Temp. High Pressures, 1975, v. 7, p. 1.
7. Wohleben D. K.—Cм.⁹, p. C4-231.
8. Suryanarayanan R.—Phys. Stat. Sol. Ser. B, 1978, v. 85, p. 9.
9. J. de Phys., 1976, Coll. C4, Suppl. au Nr. 10, t. 37.
10. Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena /Ed. R. D. Parks,—N.Y.; Lnd: Plenum Press, 1977.
11. Wohleben D. K., Coles B. R.—In: Magnetism. V. 5 /Ed. H. Suhl—N.Y., Lnd: Academic Press, 1973.—P. 3.
12. King E., Lee J. A., Harris I. R., Smith T. F.—Phys. Rev. Ser. B 1970, v. 1, p. 1380.
13. Holland-Moritz E., Loewenhaupt M., Schmatz W., Wohleben D. K.—Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 983.
14. Schlegel A., Kaldis E., Wachter P.—Phys. Lett. Ser. A, 1978, v. 66, p. 125.
15. Tournier R., Holtzberg F.—Цитир. в¹⁰ сб.—P. 303.
16. Andres K., Graebner J. E., Ott H. R.—Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 1779.
17. Buschow K. H. J., Brønha M., van Daal H. J., Miedema A. R.—Цитир. в¹⁰ сб.—P. 123.
18. Nickerson J. C., White R. B., Lee K. N., Bachman R., Geballe T. H., Hull C. W. Jr.—Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 3, p. 2030.
19. Kasuya T., Kojima K., Kasaya M.—Цитир. в¹⁰ сб.—P. 137.
20. Wachter P.—Phys. Lett. Ser. A, 1976, v. 58, p. 137.
21. Wachter P.—Цитир. в¹⁰ сб.—P. 337.
22. Bucher E., Cooper A. S., Jaccard D., Sierra J.—Ibid., p. 529.
23. Nowik I., Campagna M., Wertheim G. K.—Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 43.
24. Wallace W. E. Rare Earth Intermetallics—N.Y.: Academic Press, 1973.
25. Coey J. M. D., Massenet O.—Цитир. в¹⁰ сб.—P. 211.
26. Bauminger E. R., Froindlich D., Nowik I., Ofer S., Feller I., Mayer I.—Phys. Rev. Lett., 1973, v. 30, p. 1053.
27. Bucher E., Andres K., Di Salvo F. J., Maita J. P., Gossard A. C., Cooper A. S., Hull Jr. G. W.—Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 500.
28. Campagna M., Bucher E., Wertheim G. K., Buchanan D. N. B., Longinotti L. D.—Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 885.
29. Huang C. Y., Sugawara K.—J. Low Temp. Phys., 1977, v. 28, p. 229.
30. Debray D., Wortmann B. F., Methfessel S.—Phys. Stat. Sol. Ser. A, 1975, v. 30, p. 713.

31. Sales B. C., Wohlleben D. K.—Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 1240.
32. Debray D., Wortmann B. F., Methfessel S.—Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 14, p. 4009.
33. Oesterreicher H., Parker F. T.—Ibid., 1977, v. 31, p. 5009.
34. Battlogg B., Kaldis E., Wachter P.—J. Magn. and Magn. Water., 1976, v. 3, p. 9.
35. Lawrence J. M., Croft M. C., Parks R. D.—Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 289.
36. Jayaraman A., Dernier P., Longinotti L. D.—Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 2783.
37. Финкельштейн Л. Д., Ефремова Н. Н., Лобачевская Н. И., Немиров С. А., Бамбуров В. Г.—ФТТ, 1976, т. 18, с. 3117.
38. Крутов Г. А., Рыльников А. С., Советников А. Е., Сумбаков О. И., Шабуров В. А.—В кн. Фазовые переходы металлов—диэлектрик: Тезисы докладов II Всесоюзной конференции.—Львов: 1977.—С. 70.
39. Khomskii D. I.—Phys. Stat. Sol. (b), 1979, v. 91, p. K99.
40. Güntherodt G., Keller K., Grünberg P., Frey A., Kress W., Merlin R., Holzapfel W. B., Holtzberg F.—Цитир. в¹⁰, сб.—р. 324.
41. Bauminger E. R., Felner I., Levron D., Nowik I., Ofer S.—Phys. Rev. Lett., 1974, v. 23, p. 890.
42. Bauminger E. R., Felner I., Levron D., Nowik I., Ofer S.—Sol. State Comm., 1976, v. 18, p. 1073.
43. Nowik I.—Цитир. в¹⁰ сб.—Р. 261.
44. Probst C., Wittig J.—In: Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earth /Ed. K. A. Gschneidner, Jr., L. Eiring.—Amsterdam: North Holland.—Ch. 10 (в печати).
45. Тонков Е. Ю., Аптекарь И. Л.—ФТТ, 1974, т. 16, с. 1507.
46. Jayaraman A., Dernier P. D., Longinotti L. D.—Цитир. в¹⁰ сб.—р. 61.
47. Jayaraman A., Singh A. K., Chatterjee A., Usha Devi S.—Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 9, p. 2513.
48. Bucher E., Maines R. G.—Sol. State Comm., 1972, v. 11, p. 1441.
49. Wohlleben D. K., Huber J. G., Maple M. B.—In: Magnetism and Magnetic Materials-1971.—AIP Conf. Proc., 1972, N 5, p. 1478.
50. Probst C., Wittig J.—J. Magn. and Magn. Mater., 1978, v. 9, p. 62.
51. Jayaraman A.—Phys. Rev., 1965, v. 137, p. 179.
52. Maple M. B., Wohlleben D. K.—In: Magnetism and Magnetic Materials.—1973.—AIP Conf. Proc., 1974, No. 18, pt. 1, p. 447.
53. Friedel J.—Nuovo Cimento, Suppl., 1958, v. 7, p. 287.
54. Anderson P. W.—Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 41.
55. Koskimaki D. C., Gschneidner Jr. K. A.—см. 44—(в печати).
56. Franceschi E., Olcese G. L.—Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 1299.
57. Ellinger F. H., Zachariasen W. H.—Ibid., 1974, v. 32, p. 773.
58. Понятовский Е. Г.—ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1021.
59. Hewson A. C., Newns D. M.—Preprint.—1978.
60. Бжалаева Т. Л., Шубников М. Й., Шульман С. Г., Голубков А. В., Смирнов И. А.—ФТТ, 1976, т. 18, с. 3148.
61. Jayaraman A., Nagarajanamurti V., Bucher E., Maines R. G.—Phys. Rev. Lett., 1976, v. 25, p. 1430.
62. Cognut B., Holtzberg F., Pena O., Voiron J.—Цитир. в¹⁰ сб.—Р. 517.
63. Schlegel A., Kaldis E., Wachter P.—Phys. Lett. Ser. A., 1978, v. 66, p. 125.
64. Godet M., Purwins H. G.—Sol. State Comm., 1977, v. 21, p. 761.
65. Edelstein S., Child H. R., Tranchita C.—Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 1332.
66. Luo H. L., Maple M. B., Harris I. R., Smith T. F.—Phys. Lett. Ser. A, 1968, v. 27, p. 519.
67. Barbara B., Boucherle J. X., Buevov J. L., Rossington M. F., Schweitzer J.—Sol. State Comm., 1977, v. 24, p. 481.
68. Jayaraman A., Lowe W., Longinotti L. D., Bucher E.—Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 366.
69. Shapiro S. M., Axe J. D., Birgenau R. J., Lawrence J. M., Parks R. D.—Phys. Rev., Ser. B, 1977, v. 16, p. 2225.
70. Leider H. J.—Sol. State Comm., 1978, v. 27, p. 581.
71. Ramesh T. C., Shubha V.—Цитир. в¹⁰ сб.—р. 521; Sol. State Comm., 1976, v. 19, p. 591.
72. Аптекарь И. Л., Тонков Е. Ю.—ФТТ, 1977, т. 19, с. 2192.

73. Егоров А. И., Петрович Е. В., Смирнов Ю. П., Совестнов А. Е., Сумбаев О. И., Шабуров В. А.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, т. 40, с. 396.
74. Wilson J. A.—In: Structure and Bonding, V. 32 /Ed. Dunitz et al.—Berlin: Springer-Verlag, 1977.—P. 57.
75. Lawrence J., Migrhy D.—Bull. Am. Phys. Soc., 1978, v. 23, p. 231.
76. McWhan D. B., Shapiro S. M., Eckert J., Mook H. A., Birgengau R. J.—Ibid., p. 231.
77. Holtzberg F., Lasjaunias J. C., Mignot J. M., Ravex A., Vandorpé M.—Цитир. в¹⁰ сб.—P. 487.
78. Guertin R. P., Foner S., Missell F. P.—Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 529.
79. Missell F. P., Foner S., Guertin R. P.—Цитир. в¹⁰ сб.—p. 275.
80. Falicov L. M., Kimball J. C.—Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 997.
81. Ramirez R., Falicov L. M.—Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 3, p. 2425.
82. Alascio B., Lopez A., O'Imedo C. F. E.—J. Phys. Ser. F, 1973, v. 3, p. 1324.
83. Коcharjan A. N., Хомский Д. И.—Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), 1974, № 8, с. 3.
84. Avignone M., Ghatak S. K.—Sol. State Comm., 1975, v. 16, p. 1243.
85. Gonçalves Da Silva C. E. T., Falicov L. M.—Ibid., p. 1521.
86. Kanda K., Machida K., Matsubaba T.—Ibid., 1976, v. 19, p. 651.
87. Bushow K. H. J., Campagna M., Wertheim G. K.—Ibid., 1977, v. 24, p. 253.
88. Anderson P. W.—Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 41.
89. Haldane F. D. M.—Цитир. в¹⁰ сб.—P. 191.
90. Коcharjan A. N. Автореферат канд. диссертации.—М.: ФИАН СССР, 1976.
91. Барабанов А. Ф., Кикоин К. А., Максимов Л. А.—ТМФ, 1975, т. 25, с. 87.
92. Haldane F. D. M., Anderson P. W.—Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 2553.
93. Varma C. M., Heine V.—Ibid., 1975, v. 11, p. 4763.
94. Haldane F. D. M.—Ibid., 1977, v. 15, p. 281, p. 2477.
95. Hubbard J.—Proc. Roy. Soc., Ser. A, 1963, v. 276, p. 238.
96. Khomskii D. I., Kocharjan A. N.—Sol. State Comm., 1976, v. 18, p. 985.
97. Коcharjan A. N., Хомский Д. И.—ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 767.
98. Келдыш Л. В., Кошаев Ю. В.—ФТТ, 1964, т. 6, с. 2791.
99. Алексеев Е. С., Барабанов А. Ф.—ФТТ, 1976, т. 18, с. 1686.
100. Gehring G. A., Gehring K. A.—Rept. Progr. Phys., 1975, v. 38, p. 1.
101. Hewson A. C., Rutherford P.—Sol. State Comm., 1977, v. 22, p. 379.
102. Nagaoaka Y.—Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 138, p. 1112.
103. Schweitzer J. W.—Ibid. Ser. B, 1978, v. 17, p. 758.
104. Хомский Д. И.—Письма ЖЭТФ, 1978, т. 27, р. 352.
105. Kaplan T. A., Mahanti S. D.—Phys. Lett. Ser. A, 1975, v. 51, p. 265.
106. Kaplan T. A., Mahanti S. D., Bargma M.—Цитир. в¹⁰ сб.—p. 153.
107. Coey J. M. D., Ghatak S. K., Avignone A., Holtzberg F.—Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 14, p. 3744.
108. Kaplan T. A., Mahanti S. D., Bargma M.—J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 2084.
109. Пайанс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах—М.: Мир, 1965.
110. Бровман Е. Г., Каган Ю. М.—УФН, 1974, т. 112, с. 369.
111. Rice T. M.—In: Solid State Phys., vol. 32 /Ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull.—N. Y.: Academic Press, 1977.—P. 1.
112. Андрюшин Е. А., Силин А. П.—ФНТ, 1977, т. 3, с. 1365.
113. Anderson P. W., Chui S. T.—Phys. Rev., 1974, v. 139, p. 3229.
114. Дружинина А. А. Дипломная работа.—М.: МГУ, 1974.
115. Яуагаман А., Maines R. G., Bucher E.—Sol. State Comm., 1978, v. 27, p. 709.
116. Hirsh L. L.—J. Phys. and Chem. Solids, 1974, v. 35, p. 1285.
117. Penney T., Melcher R. L.—Cм.⁹, P. C4-275.
118. Sherrington D., von Molnar S.—Sol. State Comm., 1975, v. 16, p. 1347.
119. Khomskii D. I.—Ibid., 1978, v. 27, p. 705.
120. Dernier P. D., Weber W., Longinotti L. D.—Phys. Rev., 1976, v. 14, p. 3635.
121. Gonçalves Da Silva C. E. T., Falicov L. M.—J. Phys. Ser. C, 1972, v. 5, p. 63.

122. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика — М.: Наука, 1964.
123. Jefferson J. H.—J. Phys. Ser. C, 1976, v. 9, p. 269.
124. Güntherodt G., Merlin R., Frey A., Cardona A.—Sol. State Comm., 1978, v. 57, p. 551.
125. Honig J. M., van Zandt L. K.—In: Ann. Rev. Mater. Sol. V. 5 /Ed. R. A. Huggens.—Palo Alto: Ann. Rev., 1974. P. 225.
126. Wigner E.—Trans. Farad. Soc., 1938, v. 34, p. 678.
127. Теруков Е. И., Хомский Д. И., Чудновский Ф. А.—ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 2248.
128. Massenet O., Coey J. M. D., Holtzberg F.—Cм. ⁸, p. C4-297.
129. Penney T., Melcher R. L., Holtzberg F., Güntherodt G.—AIP Conf. Proc., 1975, v. 29, p. 392.
130. Maple M. B., Wohlleben D.—Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 541.
131. Sales B. C., Wohlleben D. K.—Ibid., 1975, v. 35, p. 1240.
132. Varma C. M., Yafet Y.—Phys. Rev., 1976, v. 13, p. 2950.
133. Yosida K.—Ibid., 1966, v. 147, p. 223.
134. Haldane F. D. M.—Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 416.
135. Krishnamurthy H. R., Wilson K. G., Wilkins J. W.—Цитир. в ¹⁰ сб.—p. 177.
136. Doniach S.—Physica, Ser. B, 1977, v. 91, p. 231.
137. Jullien R., Fields J. N., Doniach S.—Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 16, p. 4889.
138. Schrieffer J. R., Wolff P. A.—Ibid., 1966, v. 149, p. 491.
139. Varma C. M.—Цитир. в ¹⁰ сб.—p. 201.
140. Maple M. B., De Long L. E., Fertig W. A., Johnston O. C., McCullum R. W., Shelton R. N.—Ibid.—P. 17.
141. Varma C. M., Birgenau R. J.—Bull. Am. Phys. Soc., 1978, v. 23, p. 232.
142. Koskinami D. C., Gschneidner Jr. K. A.—Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 4463.
143. Bader S. D., Phillips N. E., McWhan B. D.—Ibid.; 1973, v. 67, p. 4686.
144. Campagna M., Bucher E., Wertheim G. K., Longinotti L. D.—Phys. Rev. Lett., 1974, v. 33, p. 165.
145. Freeouf J. L., Eastman D. E., Grobman W. D., Holtzberg F., Torrance J. B.—Ibid., p. 161.
146. Gonçalves de Silva C. E. T., Falicov L. M.—Phys. Rev., 1976, v. 13, p. 3948.
147. Holland-Moritz E., Loewenhaupt M., Schmatz W., Wohlleben D. K.—Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 983.
148. Moeller H. B., Shapiro S. M., Birgenau R. J.—Ibid., 1977, v. 39, p. 1021.
149. de Boer F. R., Elenbaas R. A., Mattens W. C. M.—J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 2100.
150. Majewski R. E., Edelstein A. S., Aldred A. T., Dwight A. E.—Ibid., p. 2096.
151. Beeken R. B., Savage Wm. P., Schweitzer J. W., Cater E. D.—Phys. Rev., 1978, v. 17, p. 1334.
152. Schweitzer J. W.—J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 2090.
153. Penney T., Holtzberg F.—Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, p. 322.
154. Mott N. F.—Phil. Mag., 1974, v. 30, p. 403.
155. Chenevrons-Paule A., Haen P., Lapierre F., Tournier R., Vieux-Rochas L.—Цитир. в ¹⁰ сб.—P. 513.
156. Allen J. W., Martin R. M., Batlogg B., Wachter P.—J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 2078.
157. Гончаров Е. В., Романова М. В., Сергеева В. М., Смирнов И. А.—ФТТ, 1977, т. 19, с. 944.
158. Berton A., Chaussy J., Chouteau G., Cognut B., Peyrard J., Tournier R.—Цитир. в ¹⁰ сб.—P. 471.
159. Chui S. T.—Phys. Rev., 1976, v. 13, p. 2066.
160. Hirst L. L.—Ibid., 1977, v. 15, p. 1.
161. Бигман И. Б., Финкельштейн А. М.—ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 205.
162. Campagna M., Wertheim G. K., Bucher E.—In: Structure and Bonding. V. 30/Ed. Dunitz et al.—Berlin: Springer-Verlag, 1977.—P. 115.
163. de Menezes O. L. T., Trooper A., Ledener P., Gomes A. A.—Phys. Rev., 1978, v. 17, p. 1997.
164. Anderson P. W.—Цитир. в ¹⁰ сб.—P. 389.
165. Wertheim G. K., Wernic J. M., Grecoelius G.—Phys. Rev., Ser. B, 1978, v. 18, p. 875.

166. Weaver H. T., Shirber J. E.—*Ibid.*, p. 973.
167. Weling F.—*Sol. State Comm.*, 1978, v. 26, p. 913.
168. Grüner G., Zawadowski A.—Preprint KFKI-1977-23; *Progr. Low Temp. Phys.*, v. 7 (в печати).
169. Plischke M.—*Phys. Rev. Lett.*, 1972, v. 28, p. 361.
170. Ghosh D. K.—*Sol. State Comm.*, 1976, v. 18, p. L377.
171. Buschow K. H. J., van Daal H. J.—*Ibid.*, 1970, v. 8, p. 363.
172. Mook H. A., Nicklow R. M., Penney T., Holtzberg F., Shaffer M. W.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1978, v. 18, p. 2925.
173. Коцарян А. Н., Ованиян П. С., Хомский Д. И.—В кн. Тезисы II Всесоюзной конференции по физике и химии редкоземельных полупроводников.—Л.: АН СССР, 1979.
174. Croft M., Jayaraman A.—*Solid State Comm.*, 1979, v. 29, p. 9.
175. Jayaraman A.—*Bull. Am. Phys. Soc.*, 1979, v. 24, p. 397.
176. Bucher E., Maita J. P., Hull G. W., Fulton R. C., Cooper A. S.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1975, v. 11, p. 440.
177. Mayer I., Felner I.—*J. Phys. Chem. Sol.*, 1977, v. 38, p. 1031.
178. Wertheim G. K., Grecoius G.—*Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 40, p. 813.
179. Manheimer M. A., Parks R. D.—*Ibid.*, 1979, v. 42, p. 321.
180. Croft M., Jayaraman A., Schmidt P.—*Bull. Am. Phys. Soc.*, 1979, v. 24, p. 396.
181. Tassema G. Y., Peyrard J., Nemoz A., Senateur J. P., Rouault A., Fruchart R.—*J. de Phys.—Lett.*, 1979, v. 40, p. L-105.
182. Айвазов М. И., Александрович С. В., Зинченко К. Л., Миртчян В. С.—ФММ, 1979, т. 46, с. 1171.
183. Battlogg B., Ott H. R., Wachter P.—*Phys. Rev. Lett.*, 1979, v. 42, p. 278.