

Аномальный диамагнетизм в интерметаллических соединениях CaPb_3 и YbPb_3

А.Е. Барановский, Г.Е. Гречнев, Г.П. Микитик, И.В. Свечкарёв

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: baranovskiy@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2002 г.

Проведено теоретическое исследование особенностей зонной структуры и орбитальной магнитной восприимчивости χ интерметаллических соединений CaPb_3 и YbPb_3 . Показано, что экспериментально обнаруженный ранее в этих соединениях аномальный диамагнетизм с сильной температурной зависимостью имеет межзонное происхождение и связан с наличием вырожденных электронных состояний в непосредственной близости к уровню Ферми. С помощью согласования расчетной зависимости $\chi(T)$ с экспериментом в интервале температур $5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ определены характеристики вырожденных состояний для обоих соединений.

Проведено теоретичне дослідження особливостей зонної структури та орбітальної магнітної сприйнятливості χ інтерметалевих сполук CaPb_3 та YbPb_3 . Показано, що експериментально знайдений раніше у цих сполуках аномальний діамагнетизм з сильною температурною залежністю має міжзонне походження та зв'язаний з наявністю вироджених електронних станів безпосередньо біля рівня Фермі. За допомогою узгодження розрахункової залежності $\chi(T)$ з експериментом в інтервалі температур $5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ визначено характеристики вироджених станів для обох сполук.

PACS: 75.20.-g, 75.20.En

Электронные топологические фазовые переходы при прохождении уровня Ферми E_F через критические точки спектра [1] в системе слабобрасцепленных зон обычно сопровождаются резкими особенностями в поведении орбитальной составляющей магнитной восприимчивости электронов χ [2,3]. В некоторых случаях вырождения зон теория дает для орбитального магнетизма формально расходящийся результат при $T = 0$, если уровень Ферми совпадает с энергией точки вырождения [4–6]. При этом показано [6,7], что расходимость в χ обусловлена межзонным вкладом в орбитальную магнитную восприимчивость. В реальных системах, при наличии примесного рассеяния и при конечных температурах, такой ситуации соответствует «гигантская» (учитывая отношение масштаба эффекта к объему участвующих состояний) диамагнитная аномалия. Она обнаружена в графите [4], бериллии [5], в некоторых сплавах на основе висмута [7,8] и алюминия [9].

Вырождение зон и связанные с ним аномалии восприимчивости могут иметь место не только в простых металлах и полуметаллах sp -типа, но и в ин-

терметаллических соединениях переходных и редкоземельных металлов. Так, есть основания предполагать [10], что именно такую природу имеют диамагнитные аномалии в квазибинарных сплавах $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ с кубической решеткой типа AuCu_3 [11]. Амплитуда аномалий, которые наблюдаются при концентрациях $x \simeq 0,3$ и $x \simeq 2$, превышает суммарный спиновый парамагнетизм зонных sp - и d -электронов [10]. В этой связи особый интерес представляют аналогичные по структуре изоэлектронные соединения CaPb_3 и YbPb_3 , где Yb находится в том же двухвалентном состоянии, что и Ca . Общее число валентных электронов в элементарной ячейке для этих соединений и сплава $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ совпадает как раз при $x = 2$, и они тоже должны обладать аномальным диамагнетизмом при низких температурах, что и наблюдалось в эксперименте [12,13]. Но, в отличие от системы $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, этот диамагнетизм не сглажен беспорядком в решетке концентрированного сплава и не маскируется спиновым парамагнетизмом, поскольку вклад d -электронов в плотность состояний на уровне Ферми у рассматриваемых со-

единений мал. Остается проверить соответствие аномального диамагнетизма и его температурной зависимости в соединениях CaPb_3 и YbPb_3 наличию вырождения зон вблизи уровня Ферми и теории орбитальной восприимчивости. Этому и посвящена настоящая работа.

Электронная структура соединения CaPb_3 была вычислена из первых принципов с использованием метода линейаризованных МТ-орбиталей с полным потенциалом [14]. Обменно-корреляционный потенциал рассмотрен в рамках локального приближения теории функционала электронной плотности [14]. Учет скалярно релятивистских эффектов и спин-орбитального взаимодействия производился на каждом вариационном шаге в процессе самосогласованного расчета кристаллического потенциала и зонной структуры.

На рис. 1 представлен полученный энергетический спектр соединения CaPb_3 в окрестности уровня Ферми для направления XR в зоне Бриллюэна простой кубической решетки. Как видно, даже при сильном спин-орбитальном взаимодействии из-за присутствия тяжелого свинца пересечение ветвей спектра на линии XR сохраняется. Точка вырождения зон действительно очень близка к энергии Ферми, и структура спектра в ее окрестности может быть аппроксимирована следующим выражением:

$$E(k) = \varepsilon_d + ak_3 \pm \sqrt{b_{11}k_1^2 + b_{22}k_2^2 + b_{33}k_3^2}, \quad (1)$$

где ε_d — энергия точки вырождения; k_i — компоненты волнового вектора, отсчитываемые от точки вырождения параллельно направлениям $[100]$, $[0-11]$ и $[011]$ соответственно. Значения коэффициентов a , b_{11} , b_{22} , b_{33} и локального уровня химического потенциала $\zeta = E_F - \varepsilon_d$ для CaPb_3 приведены в таблице.

Таблица

Параметры энергетического спектра для соединений CaPb_3 и YbPb_3

Соединение	a^* , эрг·см	b_{11}^* , эрг ² ·см ²	b_{22}^* , эрг ² ·см ²	b_{33}^* , эрг ² ·см ²	A , эме·см ⁻³	ζ , мридб	T_{sc} , К
CaPb_3	$8,74 \cdot 10^{-21}$	$2,65 \cdot 10^{-41}$	$1,02 \cdot 10^{-39}$	$1,39 \cdot 10^{-38}$	$1,15 \cdot 10^{-5*}$	1,1	50
YbPb_3	—	—	—	—	$1 \cdot 10^{-5}$	0,4	16

Примечание: (*) — параметры получены расчетом из первых принципов

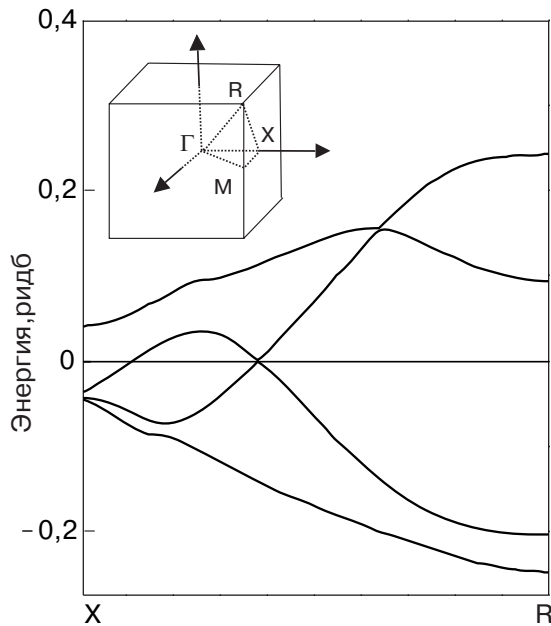


Рис. 1. Электронный спектр соединения CaPb_3 в окрестности точки вырождения зон. На вставке показана зона Бриллюэна простой кубической решетки.

Вследствие склонности Yb менять валентное состояние расчет зонной структуры соединения YbPb_3 представляет собой отдельную достаточно сложную задачу и в данной работе не проводился. В качестве начального приближения для анализа восприимчивости YbPb_3 использованы вычисленные параметры зонного спектра соединения CaPb_3 .

Магнитная восприимчивость кристаллов с точкой вырождения зон вблизи E_F может быть представлена в виде суммы $\chi = \chi_d + \chi_g$, где χ_d — особый вклад, обусловленный вырождением зон, а χ_g — фоновая восприимчивость образца, которая включает все остальные вклады и считается не зависящей от температуры. На основе общей теории орбитальной восприимчивости [15] в работе [6] проведен анализ проявления в восприимчивости различных типов вырождения зон и найдена единая модель спектра, которой отвечают гигантские аномалии χ . Ее частным случаем и является спектр (1). Соответствующее выражение для объемной восприимчивости [6] с учетом симметрии зоны Бриллюэна (рис. 1) имеет вид

$$\chi_d = AF(\zeta, T), \quad (2)$$

где

$$A = \frac{1}{6\pi^2} \left(\frac{e}{\hbar c} \right)^2 \frac{4}{\sqrt{b_{11}b_{22}b_{33}}} \times \\ \times [b_{11}b_{22} + b_{11}b_{33} + b_{22}b_{33} - a^2 (b_{11} + b_{22})], \quad (3)$$

$$F(\zeta, T) = \int_0^{\zeta_0} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \left[\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-\varepsilon - \zeta}{T}\right)} - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \zeta}{T}\right)} \right]. \quad (4)$$

Здесь ζ_0 — так называемый «параметр обрезания», ограничивающий область применимости модельного спектра и удовлетворяющий условию $\zeta_0 \gg T, |\zeta|$. Масштабный коэффициент A для CaPb_3 найден из данных в таблице и приведен там же.

При расчете восприимчивости формулы (2) и (4) были дополнены температурной зависимостью химического потенциала $\zeta = \zeta(T)$, которая определена численным методом из найденной кривой плотности состояний с учетом фермиевской функции распределения. Чтобы избежать проявлений других механизмов влияния температуры на электронные состояния и восприимчивость (см., например, [5]), кроме одночастичных термических возбуждений, мы ограничились анализом зависимости $\chi(T)$ в интервале температур 0–300 К (рис. 2). Исключение составил только выбор параметра обрезания ζ_0 , который практически не влияет на характер зависимости $\chi(T)$, а регулирует фоновую часть χ_d . Для определенности взято значение $\zeta_0 \simeq 10$ мридб, которое

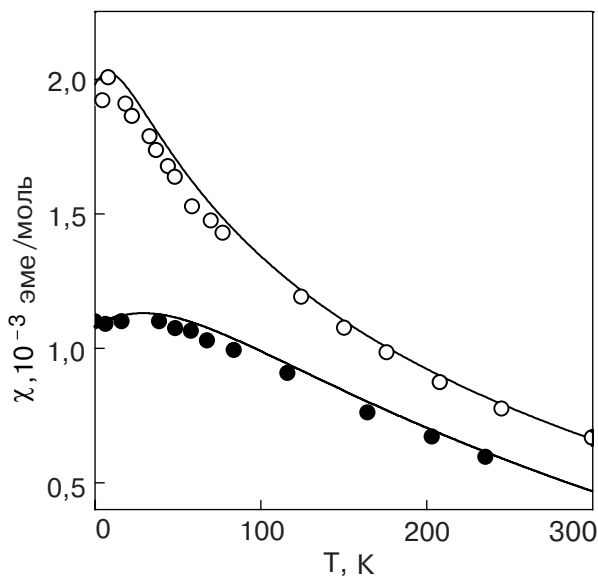


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединений CaPb_3 (●, [13]) и YbPb_3 (○, [13]). Сплошные линии — результаты теоретического расчета.

при учете рассчитанной спиновой восприимчивости Паули, равной $4 \cdot 10^{-5}$ эме/моль, обеспечивает согласие с экспериментальным значением $\chi(T)$ вблизи температуры плавления.

При вычислении восприимчивости определяющими служат зонные параметры A и $\zeta(0)$. Точность определения величины $\zeta(0)$ в зонных расчетах из первых принципов обычно составляет единицы миллиридберга, и этот параметр в первую очередь подлежит уточнению при согласовании вычисленной и измеренной восприимчивостей. Кроме того, существенное влияние на особенности χ оказывает рассеяние электронов проводимости на различного рода несовершенствах кристаллической решетки. Влияние дефектов на магнитную восприимчивость учитывалось, как и в расчетах орбитальной восприимчивости сплавов [9,16,17], введением в выражение (4) добавочной эффективной температуры рассеяния T_{sc} . Она является аналогом температуры Дингла T_D в квантовых осцилляциях восприимчивости ($T_{sc} \simeq \pi T_D$ [17]) и выступает в роли второго подгоночного параметра при согласовании расчета с экспериментом.

Результаты расчета температурных зависимостей χ для соединений CaPb_3 и YbPb_3 , представленные на рис. 2, соответствуют оптимальному выбору параметров ζ и T_{sc} (а также A в случае YbPb_3), приведенных в таблице. Как видно на рис. 2, рассчитанные зависимости $\chi(T)$ для обоих соединений удается хорошо согласовать с экспериментальными данными [13] при минимальной коррекции зонных параметров, полученных из первых принципов. Так, различие параметра A в этих соединениях не превышает 15%, хотя ионы Ca и Yb принадлежат к разным классам металлов, а поправки к расчетной величине ζ составляют доли миллиридберга. Найденные значения температуры рассеяния (см. таблицу) представляются довольно реалистичными для ординарных образцов, изготовленных без специальной заботы об их совершенстве [13].

Таким образом, в настоящей работе получены доказательства связи аномального диамагнетизма в соединениях CaPb_3 и YbPb_3 с вырождением зон в окрестности E_F и соответствующей сингулярностью орбитальной восприимчивости. Можно предположить наличие аналогичных точек вырождения зон вблизи уровня Ферми и в других родственных соединениях и псевдобинарных системах RM_3 со структурой типа AuCu_3 (к ним определенно относится сплав LaInSn_2). Диамагнитные аномалии позволяют контролировать положение уровня Ферми относительно этих энергетических реперов с точностью до долей миллиридберга и дать ценные сведе-

ния о реакции зон в упомянутых системах на различные воздействия.

1. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **38**, 1569 (1960).
2. Б.И. Веркин, И.В. Свечкарев, *УФН* **128**, 363 (1979).
3. С.С. Недорезов, *ФНТ* **2**, 1047 (1976).
4. М.Р. Sharma, L.G. Johnson, and J.W. McClure, *Phys. Rev.* **B9**, 2467 (1974).
5. Г.Е. Гречнев, И.В. Свечкарев, Ю.П. Середа, *ЖЭТФ* **75**, 993 (1978).
6. Г.П. Микитик, И.В. Свечкарев, *ФНТ* **15**, 295 (1989).
7. Г.П. Микитик, Ю.В. Шарлай, *ФНТ* **26**, 54 (2000).
8. Н.Б. Брандт, М.В. Семенов, *ЖЭТФ* **69**, 1072 (1975).
9. С.А. Воронцов, И.В. Свечкарев, *ФНТ* **13**, 274 (1987).
10. G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, I.V. Svechkarev, A. Czopnik, W. Suski, and A. Hackemer, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 6921 (1997).
11. А.М. Тохен, R.J. Gambino, and L.B. Welsh, *Phys. Rev.* **B8**, 90 (1973); J. Lawrence, *Phys. Rev.* **B20**, 3770 (1979).
12. B. Stalinski, A. Czopnik, N. Iliw, and T. Mydlarz, in: *Proc. of Int. Conf. of Magnetism*, Publishing house «Nauka», Moscow (1973), p. 349.
13. J.C.P. Klaasse, F.R. de Boer, and P.F. de Chatel, *Physica* **B106**, 178 (1981).
14. O. Eriksson and J.M. Wills, in: *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, Hugues Dreysse (ed.) Springer, Berlin (2000), p. 247.
15. Н. Fukuyama, *Progr. Theor. Phys.* **45**, 704 (1971).
16. Г.Е. Гречнев, И.В. Свечкарев, Дж.В. Мак-Клюр, *ФНТ* **6**, 324 (1980).
17. С.А. Воронцов, Д.Г. Долгополов, *ФНТ* **4**, 639 (1978).

Anomalous diamagnetism in intermetallic compounds CaPb_3 and YbPb_3

A.E. Baranovskiy, G.E. Grechnev, G.P. Mikitik, and I.V. Svechkarev

The band structure features and orbital magnetic susceptibility χ of CaPb_3 and YbPb_3 compounds are studied theoretically. It is shown that the earlier observed anomalous diamagnetism with a strong $\chi(T)$ dependence is of inter-band origin, and may be ascribed to the existence of degenerate electronic states in the vicinity of the Fermi level. The properties of the degenerate states for both compounds are determined by comparing the calculated $\chi(T)$ and the experimental data in a temperature range $5\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$.