

ОБ ЭЛЕКТРОННЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫМИ ЭФФЕКТАМИ

М.И.Кацнельсон, А.В.Трефилов

Показано, что вклад в межэлектронное взаимодействие, связанный с низколежащими возбуждениями ионных остовов и не учитываемый в обычной зонной теории, может приводить к электронным фазовым переходам (ЭФП), сопровождающимся резкими аномалиями электронных и решеточных свойств металлов. Обсуждаются проявления этих аномалий в переходных металлах и сплавах, а также при ЭФП в Cs.

В большинстве кристаллических металлов и полупроводников, как принято считать, электрон-электронное взаимодействие (ЭЭВ), не являясь слабым, не приводит тем не менее к радикальному изменению их свойств по сравнению с предсказаниями зонной теории¹. Известны, однако, явления, в которых взаимодействие чрезвычайно существенно, например, сверхпроводимость, эффект Кондо. В настоящей работе показано, что учет корреляционных эффектов приводит к качественно новым результатам (по сравнению с одноэлектронным приближением) в случае, если вблизи энергии Ферми E_F находится узкий пик плотности состояний $N(E)$, либо имеются низколежащие возбужденные состояния ионных остовов металла или примесей. В этих условиях возникает дополнительное ЭЭВ (уменьшающее кулоновское отталкивание), обсуждавшееся ранее², в связи с проблемой высоко-

температурной сверхпроводимости. В отличие от ² будет показано, что учет этих эффектов приводит к существенным неаналитическим добавкам к электронному и фононному спектрам, а следовательно, к аномалиям свойств металлов, имеющим характер ЭФП.

Расчеты зонной структуры переходных металлов ³ и, в особенности, их силатов ⁴ показывают, что в $N(E)$ имеются весьма узкие пики вблизи E_F . Приближение узкого пика $N(E)$ к E_F приводит к росту вклада переходов, связанных с этим пиком, в диэлектрическую проницаемость. Поправка к ЭЭВ носит характер притяжения и имеет вид $\delta \hat{V}_{eff} = -v_c \delta \hat{\Pi} v_c$, где $\hat{\Pi}$ — вклад в поляризационный оператор от соответствующих переходов, а v_c — кулоновское взаимодействие, экранированное вкладами остальных переходов. Ей соответствует поправка к термодинамическому потенциалу

$$\delta \Omega = - \frac{T^2}{2} \sum_{\epsilon, \epsilon'} e^{i\epsilon_0} e^{i\epsilon'_0} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\epsilon) G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, i\epsilon') \delta V_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\epsilon - i\epsilon'), \quad (1)$$

где \hat{G} — одноэлектронная мацубаровская функция Грина в потенциале решетки, T — температура. Из вычисления (1) следует, что при $\Delta \ll E_F$ (Δ — расстояние от центра пика до E_F) возникает сингулярный вклад Ω_s , который при $T \ll \Delta$ имеет вид

$$\Omega_s(T) = - \sum_{\lambda, \lambda'} f_{\lambda} (1 - f_{\lambda'}) \left[(\epsilon_{\lambda} - \epsilon_{\lambda'}) \ln |\epsilon_{\lambda} - \epsilon_{\lambda'}| + \frac{\pi^2 T^2}{3(\epsilon_{\lambda} - \epsilon_{\lambda'})} \right] \sum_{\mu, \nu} \delta(\epsilon_{\mu} - E_F) \delta(\epsilon_{\nu} - E_F) \cdot | \langle \nu \lambda | v_c | \mu \lambda' \rangle |^2. \quad (2)$$

Здесь f_{λ} — фермиевская функция распределения, зависящая от энергии ϵ_{λ} , где $|\lambda\rangle$ — волновые функции одноэлектронной задачи. Видно, что при $\Delta \rightarrow 0$ в Ω_s имеется особенность $\sim \Delta^2 \ln |\Delta|$, обрезаемая при $\Delta \sim \Gamma$, где Γ — ширина пика ($\Gamma \ll E_F$). Тогда в упругих модулях c_{ik} есть особенность $\sim \ln |\Delta|$, а в коэффициенте теплового расширения Δ^{-1} . Электронный и решеточный вклады в теплоемкость растут при уменьшении Δ как $-\ln |\Delta|$.

Поправка (2) к обменно-корреляционной энергии приводит к сингулярному вкладу в стонеровский обменный параметр, который может быть вычислен методом ⁵. Соответствующий вклад в парамагнитную восприимчивость $\chi(T)$ может быть представлен в виде $\chi_s(T) = \chi_s(0) + \delta \chi_s(T)$, причем при $\Delta \ll E_F$ $\chi(0) \sim -\ln |\Delta|$, а $\delta \chi_s(T)$ с ростом T растет как T^2/Δ^2 при $T \ll \Delta$ и падает как Δ^2/T^2 при $T \gtrsim \Delta$.

Аномалии в Ω_s будут приводить к неаналитическим вкладам в обобщенную восприимчивость $\hat{\chi} = \delta^2 \Omega / \delta \hat{V} \delta \hat{V}$ (\hat{V} — внешний потенциал), которая непосредственно определяет фононный спектр $\omega_{\nu\mathbf{q}}$ ⁶. Как следует из (2), сингулярный вклад $\omega_{\nu\mathbf{q}}^{(s)} \sim \Delta \ln |\Delta|$ соответствует смягчению фононного спектра в целом, в противоположность аномалиям $\omega_{\nu\mathbf{q}}$, возникающих при изменении топологии поверхности Ферми и рассмотренных в ⁷. Соответствующий вклад в свободную энергию фононной подсистемы F_{ph} , в том числе в энергию нулевых колебаний, $\sim \Delta \ln |\Delta|$. Это означает, что, несмотря на малость F_{ph} по параметру θ_D/E_F (θ_D — температура Дебая), ангармонические вклады в давление p и $c_{ik}(T)$ должны быть значительными из-за их сильной сингулярности.

Найденные аномалии термодинамических характеристик металла связаны с особенностями электронного энергетического спектра. Это видно из выражения для сингулярной добавки к массовому оператору $\hat{\Sigma}_s = \delta \Omega_s / \delta \hat{G}$, которая сильно зависит от энергии E и имеет особенности $\sim (E - E_c) \ln |E - E_c|$ при $E_c = E_F \pm \Delta$. Отметим, что в случае сближения заполненного E_{λ} и пустого $E_{\lambda'}$ уровней (или двух узких зон) все особенности усиливаются: $\Omega_s \sim -\Delta \ln |\Delta|$ и $\Sigma_s \sim \ln |(E - E_F + \Delta)/(E - E_F - \Delta)|$. Из последнего следует, что при $E = E_F \pm \Delta$ спектр электронов существенно перестраивается и образуется энергетическая щель. Так как поп-

равка к химическому потенциалу $\sim \ln|\Delta|$, E_F сдвигается по направлению к "щели". Разумеется, в этом случае нельзя ограничиваться первой поправкой в (2), и указанное обстоятельство следует рассматривать как тенденцию: первоначальный рост $N(E) \sim \Delta^{-1}$ может смениться ее резким падением.

Описанные аномалии носят характер ЭФП. Обычно ЭФП связывают с изменением топологии поверхности Ферми¹; при этом имеют место аномалии в термодинамических и кинетических характеристиках^{8, 9}. В действительности, по-видимому, имеют место аномалии обоих типов, причем рассматриваемые в настоящей работе эффекты являются более сильными, например, особенность в $N(E_F)$ вида $\sim \ln|\Delta|$ вместо $\Delta^{1/2}$. Формально при $\Delta \rightarrow 0$ модуль сжатия должен стать отрицательным, что означает переход первого рода.

Эти соображения возможно объясняют скачок объема и аномалии в параметре Грюнайзена $\gamma(1')$ при ЭФП в Cs вблизи $p_c \approx 43$ кбар¹⁰. Этот переход связан, по-видимому, с приближением к E_F узкого пика d -состояний, который, как известно¹¹, уже при $p=0$ находится около E_F . Из приведенных выше оценок следует, что $\gamma \sim \frac{1}{\Delta} \frac{d\Delta}{dp}$ ($\frac{d\Delta}{dp} < 0$ — при сжатии пик приближается) резко падает при $p \rightarrow p_c$, а затем растет.

Как уже отмечалось, аномалии, связанные с изменением топологии поверхности Ферми, привлекавшие для объяснения ЭФП в Cs¹², слабее. В частности, они не могут, по-видимому, объяснить резких аномалий в сопротивлении Cs, наблюдаемых экспериментально¹³.

С обсуждаемыми аномалиями могут быть связаны также магнитные фазовые переходы. Это следует из указанного выше логарифмического роста стонеровского обменного параметра I при $\Delta \rightarrow 0$. Так, в почти ферромагнитных металлах типа Pd уже небольшое увеличение I может привести к ферромагнетизму. Такое увеличение I должно иметь место при добавлении примесей с квазилокальными уровнями вблизи E_F основного металла. Возможно, это объясняет переход Pd в ферромагнитное состояние при добавлении всего 2% Ni¹⁴.

Обсуждаемые явления могут наблюдаться не только в чистых металлах, но и в сплавах. В¹⁵ на основании анализа экспериментальных данных по сплавам $3d$ -металлов на основе титана была предложена гипотеза о наличии узких примесных d -зон, слабо гибридованных с состояниями электронов титана. При некоторой критической концентрации примесей согласно¹⁵, в примесной подсистеме происходит переход Мотта — Хаббарда. В рамках проведенного здесь рассмотрения и упомянутой гипотезы сильные аномалии в этих сплавах при $x \approx x_c$, например, резкое падение плотности состояний (см. обзор в¹⁵), а также аномалии упругих свойств¹⁶, можно объяснить эффектами сближения двух узких пиков, принадлежащих верхней и нижней хаббардовским подзонам.

Авторы благодарны В.Г.Ваксу и Н.Е.Зейну за ценные замечания и С.В.Вонсовскому за обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Лифшиц И.М., Азбель М.Я., Каганов М.И. Электронная теория металлов. М.: Наука, 1971.
2. Гейликман Б.Т. Исследования по физике низких температур. М.: Атомиздат, 1979, (гл. 8).
3. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated Electronic Properties of Metals. Pergamon Press, 1978.
4. Hillebrecht F.U., Fuggle J.C., Sawatzky G.A., Zeller R. Phys. Rev. Lett., 1983, **51**, 1187.
5. Liu K.L., MacDonald A.H., Daams J.M., Vosco S.H., Koelling D.D. J. Magn. Magn. Mater., 1979, **12**, 43.
6. Pick R., Cohen M.H., Martin R.M. Phys. Rev., 1979, **B1**, 910.
7. Dagens L. J. Phys., 1978, **F8**, 2093.
8. Каганов М.И., Лифшиц И.М. УФН, 1979, **129**, 487.
9. Вакс В.Г., Трефилов А.В., Фомичев С.В. ЖЭТФ, 1981, **80**, 1613; Вакс В.Г., Трефилов А.В. Письма в ЖЭТФ, 1983, **38**, 373.
10. Boehler R., Ross M. Phys. Rev., 1984, **B29**, 3673.
11. Jan J.P., MacDonald A.H., Skriver H.L. Phys. Rev., 1981, **B21**, 5584.
12. Glötzl D., MacMahon A.K. Phys. Rev., 1979, **B20**, 3210.
13. Попова С.В., Бенделцани Н.А. Высокие давления. М.: Наука, 1974.

14. *Murani A.P., Tari A., Coles B.R.* J. Phys., 1974, F4, 1769.

15. *Katsnelson M.I., Shcherbakov A.S.* Phil. Mag., 1982, B46, 357.

16. *Fedotov S.G.* In: Titanium Science and Technology, Plenum Press, 1973, v. 2, p. 871.

Поступила в редакцию
22 августа 1984 г.
