

Особенности электронного спектра и аномальный магнетизм в соединениях YbPb_3 , YbSn_3 , CaPb_3 , CaSn_3

А.Е. Барановский, Г.Е. Гречнев, И.В. Свечкарев

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 3 мая 2006 г.

Проведено теоретическое исследование особенностей зонной структуры и магнитной восприимчивости χ в изовалентных соединениях YbPb_3 , YbSn_3 , CaPb_3 , CaSn_3 с решеткой AuCu_3 . Показано, что их аномальный диамагнетизм с сильной температурной зависимостью вызван наличием точки вырождения зон вблизи уровня Ферми. Путем анализа поведения $\chi(T)$ уточнены значения энергий точки вырождения как прецизионных реперов в зонном спектре данных соединений.

Проведено теоретичне дослідження особливостей зонної структури і магнітної сприйнятливості χ у изовалентних сполуках YbPb_3 , YbSn_3 , CaPb_3 , CaSn_3 з ґраткою AuCu_3 . Показано, що їхній аномальний діаманетизм із сильною температурною залежністю викликано наявністю точки виродження зон поблизу рівня Фермі. Шляхом аналізу поведіння $\chi(T)$ уточнено значення енергій точки виродження як прецизійних реперів у зонному спектрі даних сполук.

PACS: 75.20.-g, 75.10.Lp

Ключевые слова : CaPb_3 , CaSn_3 , YbPb_3 , YbSn_3 , диамагнетизм, расчет зонной структуры.

1. Введение

Магнитная восприимчивость χ простых металлов *sp*-типа отличается высокой чувствительностью орбитального вклада в структуре электронных состояний слабощепленных зон, если они оказываются вблизи уровня Ферми E_F , и является эффективным средством спектроскопии таких состояний даже при наличии размытия границы спектра температурой T или уширения Γ самих энергетических уровней вследствие рассеяния электронов в неупорядоченных твердых растворах [1]. Более того, одним из элементов спектроскопии может служить анализ особенностей поведения $\chi(T)$, когда термические возбуждения электронов достигают критической точки спектра E_d с сингулярностью восприимчивости. Вид характерных особенностей $\chi(T)$ определяется

типом сингулярности [2,3]. Доступный для практически непрерывного сканирования интервал энергий ограничен только температурой существования исследуемого материала. При этом для обнаружения критических точек не нужны условия $E_F = E_d$ для электронных топологических переходов [4], которые зачастую невозможно реализовать ни путем изменения электронной концентрации в сплавах [5], ни тем более давлением [6]. Особенно показательны случаи, когда критическими оказываются либо изолированные точки вырождения зон, либо экстремальные значения энергии на линии вырождения, в которых топологические переходы сопровождаются расходимостью орбитального диамагнетизма межзонной природы при $T, \Gamma, H \rightarrow 0$ (здесь H – напряженность магнитного поля) [3,7]. Обычно электронные топологические переходы отождествляют с фазовыми пере-

дами $2\frac{1}{2}$ рода в соответствии с видом особенностей термодинамических характеристик [4,8]. В общем случае такое отождествление неверно, поскольку топологические фазовые переходы с расходимостью магнитной восприимчивости — второй производной термодинамического потенциала по магнитному полю $\chi = -d^2F/dH^2$ — к фазовым переходам $2\frac{1}{2}$ рода определенно не относятся.

Вырождение зон вовсе не экзотическое событие в электронной структуре металлов, и связанные с ним аномалии диамагнетизма межзонной природы были обнаружены в графите [9], бериллии [7,10], а также в некоторых сплавах висмута [11] и алюминия [12,13]. При благоприятных условиях они могут проявляться в системах с любыми типами элементов. Так у CaPb_3 и YbPb_3 , представителей класса соединений RM_3 с кристаллической решеткой AuCu_3 , точка вырождения зон настолько близка к уровню Ферми, что ее присутствие, как показано в предшествующей работе [14], обнаруживается и в аномальном диамагнетизме этих соединений при низких температурах, и в специфической температурной зависимости χ . Однако в работе [14] необходимые для количественного анализа восприимчивости параметры электронного спектра были получены только для CaPb_3 .

Задачей настоящей работы является теоретический расчет из первых принципов плотности электронных состояний $N(E)$ и энергетического спектра электронов $E(\mathbf{k})$ в окрестностях точки вырождения зон, вычисление аномальной и регулярной составляющих магнитной восприимчивости и сопоставление с имеющимися экспериментальными данными в изовалентных и изоструктурных соединениях класса RM_3 — CaSn_3 , YbSn_3 , CaPb_3 и YbPb_3 . Все эти соединения проявляют зависящий от температуры аномальный диамагнетизм [15–18]. Путем сравнения расчета с экспериментальными зависимостями $\chi(T)$ уточняется положение точек вырождения зон относительно уровня Ферми, как прецизионных энергетических реперов в электронной структуре, и оценивается затухание электронных состояний Γ .

Работа построена следующим образом. В первом разделе описан метод и приведены результаты расчета плотности электронных состояний и спиновой магнитной восприимчивости. Второй раздел посвящен анализу особых точек спектра вблизи уровня Ферми. В третьем разделе спектр в окрестности точек вырождения аппроксимируется моделью двух вырожденных зон, вычисляются зависимости $\chi(T)$ с вариацией параметров до наилучшего согласия с экспериментом попарно для CaPb_3 , YbPb_3 и CaSn_3 , YbSn_3 . Определенные таким путем значения энергии точек вырождения сравниваются с вычисленными

ми из первых принципов. Основные выводы приведены в Заключение.

2. Метод и результаты расчета электронного спектра

Самосогласованный расчет зонной структуры из первых принципов был проведен для соединений CaSn_3 , YbSn_3 , CaPb_3 и YbPb_3 , кристаллизующихся в кубическую решетку типа $L1_2$ (AuCu_3), где число атомов в элементарной ячейке соответствует формульной единице. Расчет основан на релятивистском методе LMTO с полным потенциалом (FP-LMTO) [19,20], в котором уравнение Кона–Шема решается без пространственного ограничения на потенциал и зарядовую плотность. Использован массив около 500 k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна, параметры решетки взяты из экспериментов [21,22].

В соединениях YbSn_3 и YbPb_3 параметры решетки резко выпадают из плавной зависимости от атомного номера редкоземельного иона R^{+3} в сериях RPb_3 и RSn_3 [22], что свидетельствует об отличии валентности ионов иттербия в этих соединениях от +3. Действительно, детали эффекта де Гааза–ван Альфена для соединений YbSn_3 [23] и YbPb_3 [24] так же, как и отсутствие магнитного момента в восприимчивости [15–18], отвечают двухвалентному состоянию иона иттербия. Таким образом, при проведении расчета спектра предполагалось, что ион иттербия изовалентен кальцию и обладает электронной конфигурацией $f^{14}[spd]^2$; $4f$ -электроны Yb рассматривали как остовные, и эффекты их гибридизации с электронами проводимости не учитывали.

Для определения спинового вклада в магнитную восприимчивость гамильтониан метода FP-LMTO был модифицирован путем включения оператора Зеемана, $\hat{Z} = H \cdot (2\mathbf{s} + \mathbf{l})$. Здесь \mathbf{s} и \mathbf{l} спиновый и орбитальный моменты. Из вычисленной индуцированной внешним магнитным полем $H = 10$ Тл спиновой намагниченности определяли соответствующий вклад в магнитную восприимчивость χ_{spin} (детали метода изложены в работах [25,26]). Полученная таким путем спиновая восприимчивость включает ферми-жидкостной эффект усиления за счет обмена и корреляций в рамках используемого приближения локальной спиновой плотности LSDA [27].

При сопоставлении расчетов с данными экспериментов необходимо принимать во внимание отличие реальных соединений от идеализированных теоретических объектов. В первую очередь это различие связано с сокращением времени жизни и уширением энергетических уровней электронных состояний Γ из-за рассеяния на точечных дефектах решетки — примесях, отклонениях от стехиометрии, вакансиях

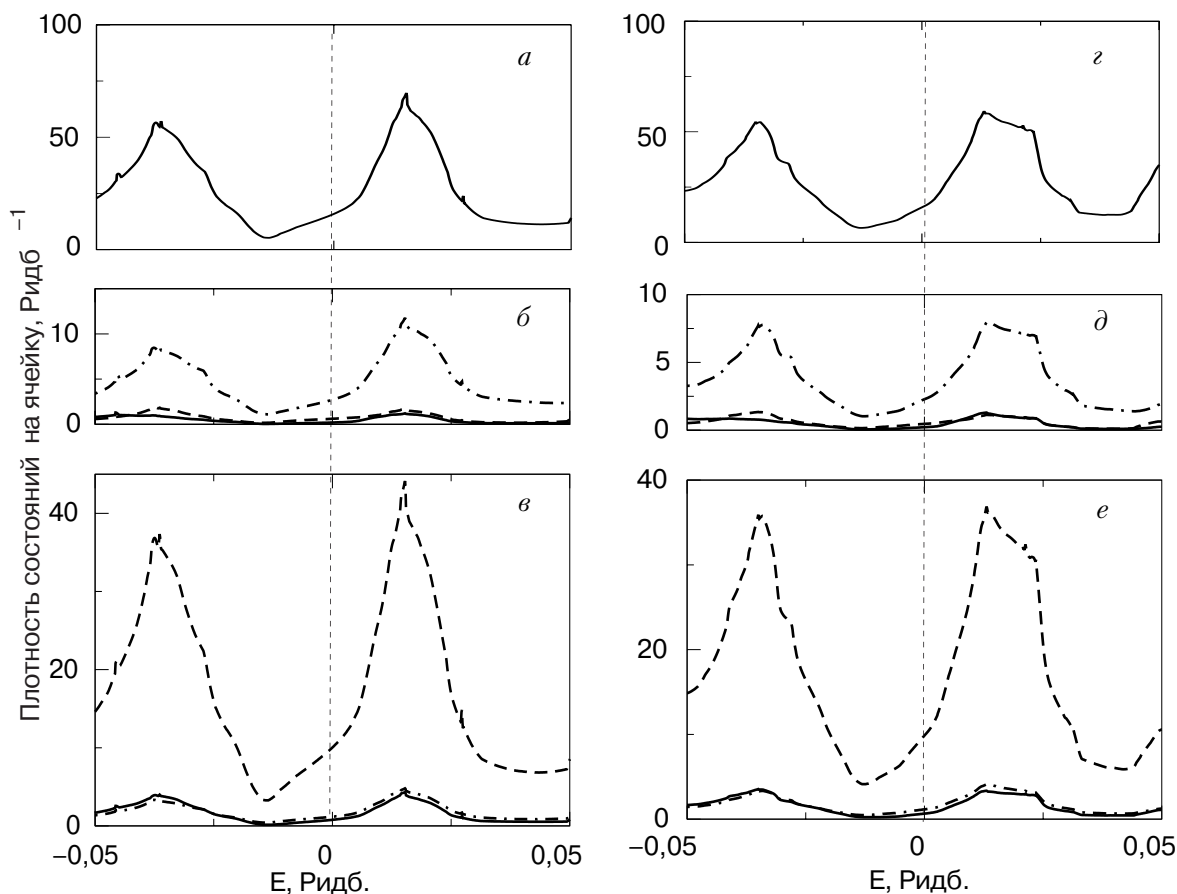


Рис. 1. Плотность состояний в окрестности уровня Ферми для соединений CaPb_3 (а) и YbPb_3 (z), а также парциальные вклады в плотность состояний от s -, p - d -электронов (сплошная, пунктирная и штрих-пунктирная линии соответственно) для соединения CaPb_3 от атома Ca (б) и атомов Pb (в) и для соединения YbPb_3 от атома Yb (д) и атомов Pb (е).

и т.п. Учет рассеяния целесообразно проводить эмпирическим путем, и в дальнейшем для этого использовали концепцию эффективной температуры. При таком подходе размытие энергии самих электронных уровней вследствие рассеяния имитируется дополнительным размытием границы заполнения состояний путем введения в фермиевскую функцию распределения некоторой аддитивной эффективной температуры T_{SC} [28]. Она служит мерой рассеяния аналогично фактору Дингла T_D в квантовых осцилляциях намагниченности ($T_{SC} \approx \pi T_D$ [29]) и во многих случаях эквивалентна параметру Γ [30], по крайней мере, при сравнительных оценках. В настоящей работе использование эффективной температуры оправдано тем, что в дальнейших расчетах температурных зависимостей магнитной восприимчивости рассеяние может учитываться в рамках единой вычислительной процедуры.

Часть рассчитанной кривой плотности электронных состояний $N(E)$ вблизи уровня Ферми для соединений CaPb_3 и YbPb_3 приведена на рис. 1, для соединений CaSn_3 и YbSn_3 — на рис. 2. Как видно, у изоэлектронных и изоструктурных соединений

имеется близкое сходство в поведении кривой $N(E)$, однако значения плотности состояний на уровне Ферми у соединений свинца в полтора раза выше, чем у оловянных аналогов, и это различие определяется именно свойствами Pb и Sn (см. табл. 1 и 2). Сам уровень Ферми лежит в области глубокого минимума между пиками плотности p -состояний простого металла, что способствует стабильности этих соединений и указывает на относительную диэлектризацию спектра при четном числе зонных электронов в элементарной ячейке ($n = 14$ на формульную единицу).

Рассчитанная плотность состояний в YbPb_3 (табл. 1) оказалась выше найденной из электронной теплоемкости и усиленной электрон-фононным взаимодействием [17]. Для их согласования, если пренебречь усилением, достаточно понизить уровень Ферми на величину 4,5 мРидб, которая типична для погрешностей расчетов из первых принципов. Можно полагать, что в этих соединениях роль электрон-фононного взаимодействия невелика.

Сравнение вычисленной спиновой восприимчивости $\chi_s(\mu, T)$ (табл. 1 и 2) с парамагнетизмом Пау-

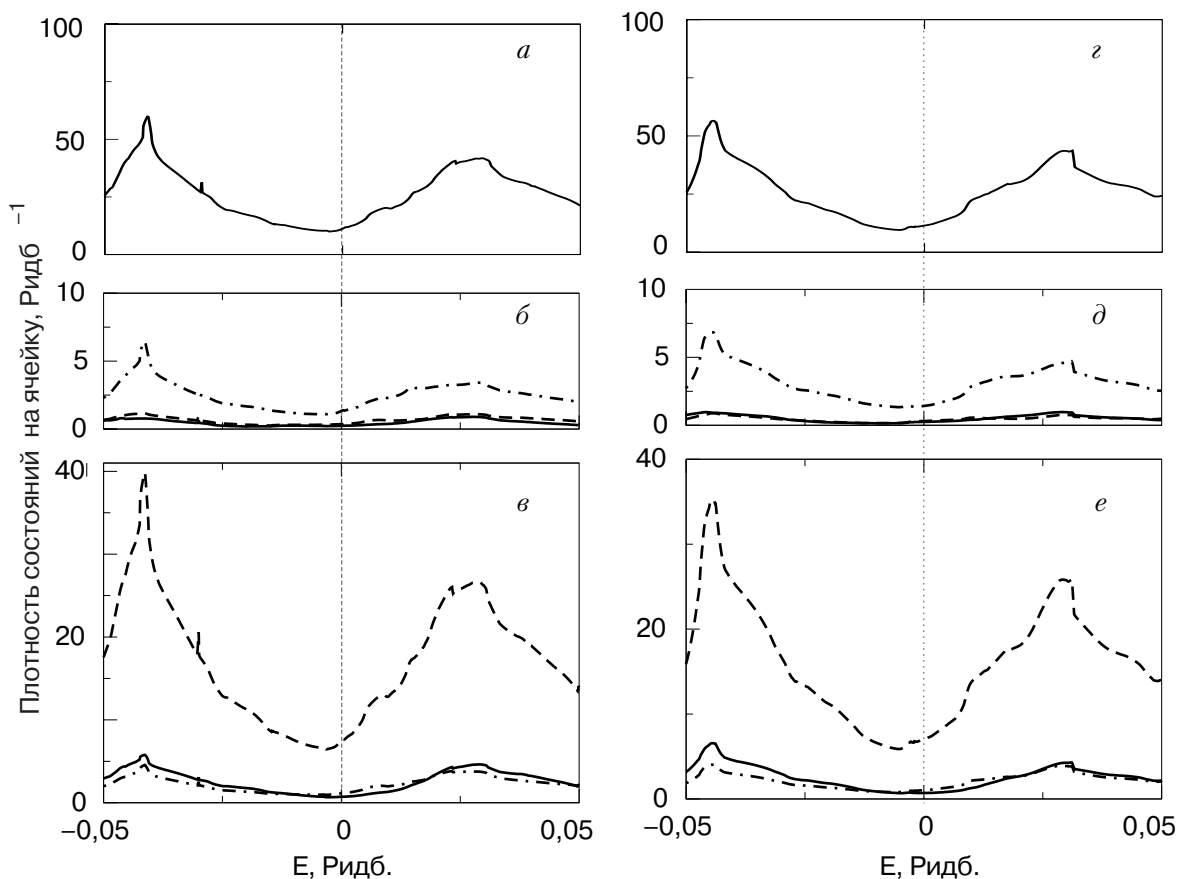


Рис. 2. Плотность состояний в окрестности уровня Ферми для соединений CaSn_3 (а) и YbSn_3 (z), а также парциальные вклады в плотность состояний от s -, p - d -электронов (сплошная, пунктирная и штрих-пунктирная линии соответственно) для соединения CaSn_3 от атома Ca (б) и атомов Sn (в) и для соединения YbSn_3 от атома Yb (д) и атомов Sn (е).

ли, вытекающим из расчетной плотности состояний $\chi_P = \mu_B^2 N(E_F)$, свидетельствует о том, что и ферми-жидкостные поправки в χ также невелики: фактор усиления Стонера $S = \chi_s / \chi_P \sim 1,1-1,4$. Температурную зависимость $\chi_s(\mu, T)$ вычисляли в приближении Стонера с $S = 1 / [1 - IN(\mu, T)]$ при постоянном значении обменного параметра I , где $N(\mu, T)$ в χ_P и S задается выражением

$$N(\mu, T) = - \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) f'(\varepsilon, \mu, T), \quad (1)$$

где $f(\mu, T, \varepsilon)$ — функция распределения Ферми-Дирака, $\mu(T)$ — химический потенциал ($\mu(0) = E_F$), $N(\varepsilon)$ представляет собой зависимость плотности состояний от уровня заполнения при $T = 0$. Значения $\mu(T)$ находятся из условия

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} N(\varepsilon) f(\mu, T, \varepsilon) d\varepsilon, \quad (2)$$

где n — число электронов в зоне проводимости.

Зависимость $\mu(T)$ для соединения YbSn_3 , найденная из кривой плотности состояний (рис. 2) соглас-

но уравнению (2), приведена в качестве примера на рис. 3. При температурах $T < 200$ К этой зависимостью можно пренебречь.

Таблица 1. Зонные и магнитные характеристики соединений CaPb_3 и YbPb_3 .

Параметр	CaPb_3	YbPb_3
$N(E_F)$, мРидб ⁻¹	15,84	16,05
$\chi_s \cdot 10^4$, эме/моль	0,41	0,41
a , эрг·см	$8,7 \cdot 10^{-21}$	$1,1 \cdot 10^{-21}$
b_{11} , эрг ² ·см ²	$2,7 \cdot 10^{-41}$	$5,2 \cdot 10^{-42}$
b_{22} , эрг ² ·см ²	$1,0 \cdot 10^{-39}$	$1,4 \cdot 10^{-39}$
b_{33} , эрг ² ·см ²	$1,4 \cdot 10^{-38}$	$4,3 \cdot 10^{-39}$
A , эме·см ⁻³	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
ζ , мРидб	2,9	1,4
$ \zeta_{\text{corr}} $, мРидб	1,1	0,7(1); 1,0(2)
T_{SC} , К	~ 50,0	~ 50,0

Примечание: Здесь $N(E_F)$ и χ_s — вычисленные значения плотности состояний на уровне Ферми и спиновой магнитной восприимчивости; a , b_{11} , b_{22} , b_{33} — параметры аппроксимации спектра (3); A — масштабный фактор (5);

ζ и $\zeta_{\text{сорт}}$ — вычисленные и найденные из эксперимента значения локального уровня химпотенциала; T_{SC} — эффективная температура рассеяния.

Таблица 2. Зонные и магнитные характеристики соединений CaSn_3 и YbSn_3 .

Параметр	CaSn_3	YbSn_3
$N(E_F)$, мРидб ⁻¹	11,6	11,5
$\chi_s \cdot 10^4$, эме/моль	0,44	0,37
a , эрг·см	$4,2 \cdot 10^{-23}$	$7,6 \cdot 10^{-21}$
b_{22} , эрг ² ·см ²	$7,2 \cdot 10^{-42}$	$1,6 \cdot 10^{-39}$
b_{33} , эрг ² ·см ²	$1,3 \cdot 10^{-40}$	$2,2 \cdot 10^{-38}$
$ B $, эрг·см ²	$5,4 \cdot 10^{-30}$	$1,4 \cdot 10^{-28}$
D , эрг ² ·см ⁴	$1,6 \cdot 10^{-57}$	$3,9 \cdot 10^{-55}$
A , эме·см ⁻³	$7,0 \cdot 10^{-13}$	$8,8 \cdot 10^{-13}$
ζ , мРидб	- 8,1	- 6,6
$\zeta_{\text{сорт}}$, мРидб	- 4,5	- 4,0

Примечание: Здесь $N(E_F)$ и χ_s — вычисленные значения плотности состояний на уровне Ферми и спиновой магнитной восприимчивости; a , b_{11} , b_{22} , b_{33} $|B|$ и D — параметры аппроксимации спектра (7); A — масштабный фактор (9); ζ и $\zeta_{\text{сорт}}$ — вычисленные и найденные из эксперимента значения локального уровня химпотенциала; T_{SC} — эффективная температура рассеяния.

Из расчета $\chi_s(T)$ следует, что в масштабе реальных температурных зависимостей восприимчивости рассматриваемых соединений (рис. 4) спиновый вклад в восприимчивость можно отнести к постоянному фону наряду с ионным диамагнетизмом того же порядка величины.

3. Анализ спектра в точке вырождения зон

Обратимся теперь к основной особенности электронного спектра соединений — точке пересечения

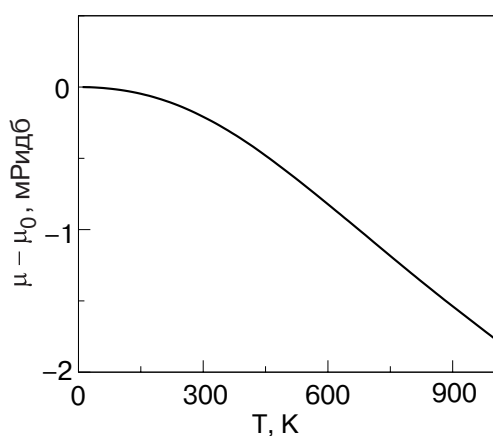


Рис. 3. Зависимость уровня химического потенциала μ от температуры для соединения YbSn_3 .

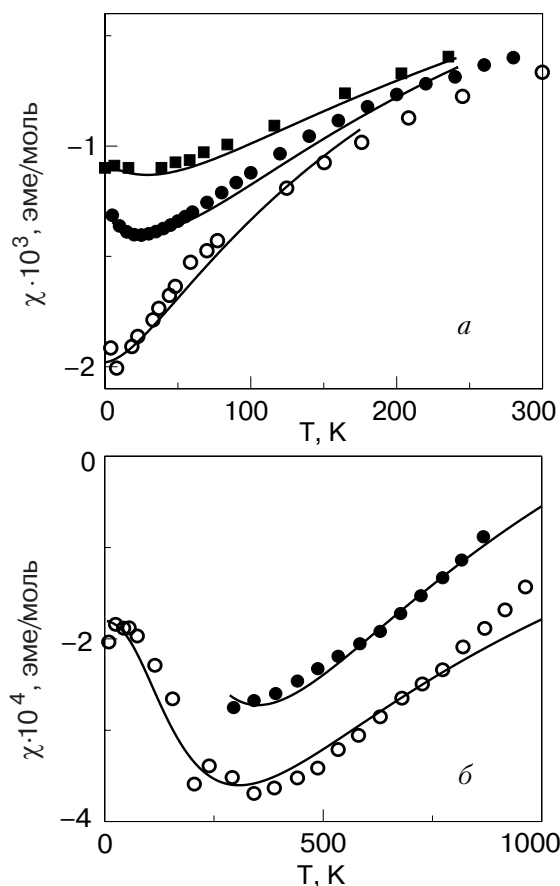


Рис. 4. Экспериментальная и теоретическая зависимости магнитной восприимчивости от температуры для соединений: CaPb_3 [15] (■), YbPb_3 обр. 1 [15] (○), обр. 2 [18] (●) (а) и CaSn_3 [15] (●), YbSn_3 [15] (○) (б).

его ветвей почти на уровне Ферми, как источнику аномального диамагнетизма межзонной природы [3,7]. Такая точка есть только на линии XR зоны Бриллюэна (рис. 5). На опубликованных графиках спектра YbPb_3 [24] и родственных соединений LaIn_3 , LaSn_3 [31,32], USn_3 [33] электронные уровни в этой точке либо вырождены, либо расщеплены вне логической связи с методом расчета. Причем из-за несоответствия в обозначениях симметрии энергетических уровней [31] нельзя привлечь соображения теории групп, чтобы достоверно судить о возможности их вырождения в присутствии сильного спин-орбитального взаимодействия, которое обычно расщепляет вырожденные состояния.

В настоящей работе на основе детальных численных расчетов фрагментов спектра установлено, что интересующие нас уровни действительно вырождены в точке на линии XR (рис. 5) с точностью до долей мРидб. (Будем помнить, что на зону Бриллюэна приходится 12 таких однотипных точек вырождения.) На примере соединения CaPb_3 показан линейный по волновому вектору характер расщепления уровней в трех ортогональных направлениях от точ-

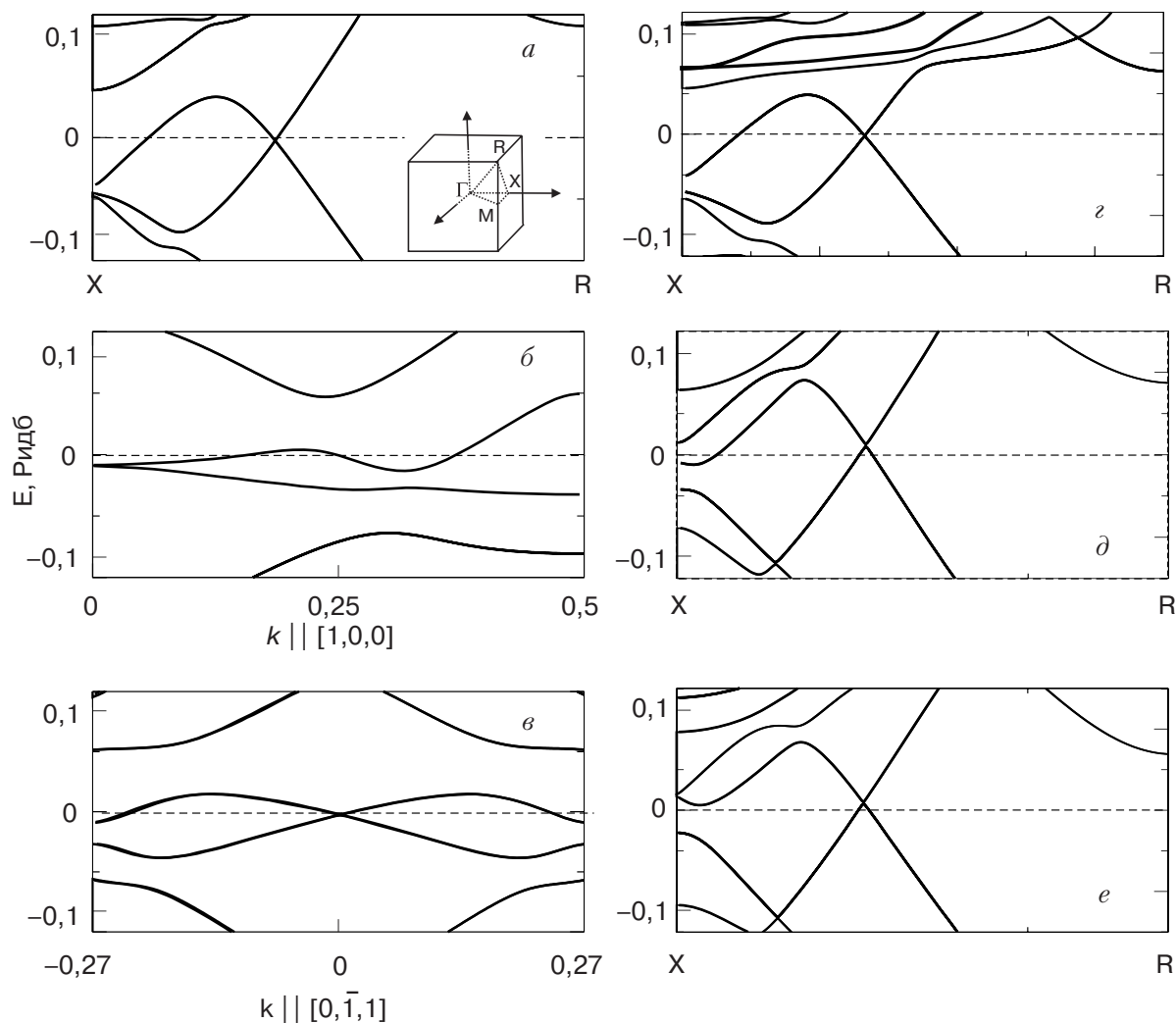


Рис. 5. Зонная структура соединения CaPb_3 в окрестности уровня Ферми для трех взаимно перпендикулярных осей, исходящих из точки вырождения зон (панели (а), (б) и (в)); квазиимпульс k – в атомных единицах), а также зонная структура соединений: YbPb_3 (д), CaSn_3 (е), YbSn_3 (е) вдоль направления XR. На панели (а) представлена зона Бриллюэна с обозначением точек высокой симметрии для простой кубической решетки.

ки вырождения, отражающих симметрию зоны Бриллюэна и локальную анизотропию спектра. Такая же структура вырожденных состояний имеет место и у остальных соединений (рис. 5). Более того, в рассчитанном нами спектре гипотетического соединения PbPb_3 есть аналогичная точка вырождения, и она тоже почти совпадает с E_F при соответствующем заполнении зон ($n = 14$ электронов на ячейку).

Таким образом, в спектре представленных соединений вблизи уровня Ферми имеется изолированная точка вырождения, которая не снимается малыми возмущениями кристаллического потенциала. Она связана с sp -состояниями простого металла и слабо чувствительна к типу второй компоненты соединения. Основное различие спектров на рис. 5 состоит в положении точки вырождения E_d относительно уровня Ферми: в соединениях олова она лежит над уровнем Ферми и образует на линиях XR малые дырочные «карманы» поверхности Ферми игольчатой

формы, а в соединениях свинца она лежит ниже E_F (табл. 1 и 2) и, соответственно, образует аналогичные электронные карманы. Правда, в последнем случае величина локального уровня химического потенциала $\zeta = \mu - E_d$ может оказаться за пределами точности расчета из первых принципов. (Заметим, во избежание недоразумений, что отмеченная выше желательная подвижка уровня Ферми для согласования плотности состояний не влечет с неизбежностью такую же подвижку E_F относительно точки вырождения.)

Из расчета спектра YbSn_3 при уменьшенном на 3% значении параметра решетки найдена величина приращения $\Delta\zeta/(\Delta V/V) = -30$ мРидб. Если для неизвестного модуля всестороннего сжатия принять среднее значение для компонент ($\sim 0,5$ Мбар), то топологический фазовый переход с «захлопыванием» малых дырочных карманов в YbSn_3 следует

ожидать при трудно достижимом давлении около 100 кбар.

4. Двухзонная аппроксимация спектра и аномальный диамагнетизм соединений

4.1. Соединения CaPb_3 и YbPb_3

Анализ магнитных свойств удобнее начать с соединений свинца, где критические точки вырождения наиболее близки к уровню Ферми, и структура энергетического спектра в их окрестности может быть приближенно аппроксимирована двухзонной моделью следующего вида:

$$E(\mathbf{k}) = E_d + ak_3 \pm \sqrt{b_{11}k_1^2 + b_{22}k_2^2 + b_{33}k_3^2}, \quad (3)$$

где E_d — энергия точки вырождения. Компоненты волнового вектора k_i отсчитаны от точки вырождения параллельно направлениям $[100]$, $[0\bar{1}1]$ и $[011]$ соответственно. В интервале энергий $E(\mathbf{k}) - E_d < 3$ мРидб отклонения закона дисперсии (3) от линейности в соединениях свинца не превышают 0,5% для всех направлений, и он пригоден для использования при вычисленных значениях локального уровня химического потенциала ζ (табл. 1). В этой же таблице приведены значения коэффициентов a , b_{11} , b_{22} , b_{33} .

Общую теорию нерегулярной части орбитальной восприимчивости [34] применяли в работе [3] для всех вариантов вырождения двух зон и получили компактные формулы для восприимчивости $\chi(\zeta, T)$ в случаях ее расходимости в точке вырождения. Одним из таких случаев является спектр (3). Используя результаты [3] и принимая во внимание положение точек вырождения в зоне Бриллюэна (вставка на рис. 5), получаем для этого случая следующее выражение для усредненной по направлениям поля магнитной восприимчивости на единицу объема:

$$\chi_a = AF(\zeta, T), \quad (4)$$

где

$$A = \frac{1}{6\pi^2} \left(\frac{e}{\hbar c} \right)^2 \frac{4}{\sqrt{b_{11}b_{22}b_{33}}} \times [b_{11}b_{22} + b_{11}b_{33} + b_{22}b_{33} - a^2(b_{11} + b_{22})], \quad (5)$$

$$F(\zeta, T) = \int_0^{\zeta_0} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \left[\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-\varepsilon - \zeta}{T}\right)} - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \zeta}{T}\right)} \right], \quad (6)$$

здесь ζ_0 — так называемый параметр «обрезания», ограничивающий область применимости модельного спектра и удовлетворяющий условию $\zeta_0 \gg T, |\zeta|$.

Соответствующие масштабные коэффициенты A для расчета восприимчивости соединений CaPb_3 и YbPb_3 приведены в табл. 1. (Заметим, что вычисленный коэффициент у YbPb_3 отличается от принятого в работе [14], где он входил в набор подгоночных параметров.) Остается вычислить зависимость от температуры аномальной составляющей восприимчивости χ_a , которая задается выражениями (4)–(6), и согласовать ее с экспериментом. Некоторый произвол в выборе параметра обрезания ζ_0 не создает проблем, поскольку начиная с определенного значения, которое находится опытным путем, дальнейшее увеличение ζ_0 меняет фоновую составляющую, но не характер зависимости $\chi(T)$. По этой причине фоновая составляющая χ_b общей восприимчивости $\chi = \chi_a + \chi_b$ особого физического смысла не имеет и в дальнейшем не рассматривается. Важно только, что в реальных соединениях χ_b не содержит других зависящих от температуры вкладов. Наиболее уязвимой с точки зрения надежности является расчетная величина ζ , которая в первую очередь подлежит коррекции.

На рис. 4 приведены расчетные температурные зависимости восприимчивости соединений CaPb_3 , YbPb_3 , наилучшим образом согласующиеся с экспериментом. Соответствующие им подобранные значения $\zeta_{\text{сорт}}$ и T_{SC} приведены в табл. 1 (мы сочли полезным для полноты сведений и удобства сравнения включить и опубликованные ранее результаты для CaPb_3 [14]). Непосредственно измеренные в разных работах зависимости $\chi(T)$ у YbPb_3 похожи [15–18] и содержат значительный паразитный вклад кюри-вейссовского типа от следов окисла Yb_2O_3 с магнитным трехвалентным ионом Yb [15]. Этот вклад присутствует даже в монокристаллах YbPb_3 , проявляющих эффект ДХВА [17,24]. В качестве экспериментальных данных на рис. 4 представлены результаты исключения паразитного вклада, взятые из работ [15] и [18] (соответственно образцы 1 и 2). Как видно на рисунке, процедура исключения допускает большой произвол, и вместе с паразитным вкладом может быть утеряна вполне допустимая сильная зависимость восприимчивости типа $1/T$ самого соединения YbPb_3 при малых значениях ζ . Хотя наличие характерного минимума $\chi(T)$ у образца 2 может оказаться артефактом недооценки роли паразитного вклада, в таблице приведены подобранные параметры для обоих образцов, тем более что разность значений $\zeta_{\text{сорт}}$ для них составляет всего 0,3 мРидб. Больше из значений

можно принять в качестве оценки верхней границы уровня химпотенциала у YbPb_3 .

Знак $\zeta_{\text{согг}}$, по крайней мере у YbPb_3 , не обязательно совпадает с расчетным, так как при любом знаке $\zeta_{\text{согг}}$ оказывается в области погрешности расчета спектра. Сами температурные зависимости восприимчивости (4) безразличны к знаку ζ вследствие электрон-дырочной симметрии спектра (3), если не включена зависимость $\zeta(T)$. Но в области низких температур с особым поведением χ зависимость $\zeta(T)$ отсутствует (см. рис. 3) благодаря стабилизирующему характеру кривой плотности состояний вблизи уровня Ферми. Таким образом, знак $\zeta_{\text{согг}}$ у YbPb_3 не определен, и в таблице приведен модуль найденной величины. Устранить эту неопределенность знака можно с помощью магнитообъемного эффекта, пользуясь вычисленной выше зависимостью ζ от параметра решетки. Ожидаемая из расчета величина ζ у CaPb_3 больше, чем у YbPb_3 , и положительный знак $\zeta_{\text{согг}}$ у этого соединения более вероятен.

Полученные величины T_{SC} представляются завышенными. Из фактора Дингла для YbPb_3 [24] (относящегося, правда, к другим состояниям спектра) следует оценка $T_{SC} < 25$ К. Это результат неадекватности использованного способа учета рассеяния при низких температурах (см. [29]), связанный со спецификой фермиевской функции распределения.

4.2. Соединения CaSn_3 и YbSn_3

В соединениях олова характерный минимум χ наблюдается в области высоких температур (рис. 4) и качественно подтверждает результаты расчета спектров: уровень химического потенциала находится значительно дальше от точки вырождения, чем в соединениях свинца. При этом он оказывается за пределами линейного по компоненте k_1 закона дисперсии, где преобладает квадратичное слагаемое. В таком случае энергетический спектр может быть представлен в виде

$$E(\mathbf{k}) = E_d + ak_3 + Bk_1^2 \pm \sqrt{Dk_1^4 + b_{22}k_2^2 + b_{33}k_3^2}. \quad (7)$$

В табл. 2 приведены значения параметров D , a , b_{22} , b_{33} и B , найденных в результате аппроксимации расчетных спектров CaSn_3 и YbSn_3 выражением (7). С точностью не хуже 0,5% они справедливы до энергий $\zeta \sim 10$ мРидб. Соответствующий спектру (7) орбитальный диамагнетизм также имеет расходимость в точке вырождения, но описывается другими формулами [3]:

$$\chi_a = AF(\zeta, T, \gamma), \quad (8)$$

где

$$A = -\frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{e}{\hbar c} \right)^2 \left(1 - \frac{a^2}{b_{33}} \right) \left(b_{33} b_{22} \frac{|B|}{D} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

$$F(\zeta, T, \gamma) = \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^{3/2}} \left[\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\gamma - \varepsilon - \zeta}{T}\right)} - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\gamma + \varepsilon - \zeta}{T}\right)} \right]. \quad (10)$$

Здесь используются те же обозначения, что и в формулах (4)–(6),

$$\gamma_{\pm} = \frac{B \pm D^{1/2} \left(1 - \frac{a^2}{b_{33}} \right)^{1/2}}{|B|}. \quad (11)$$

При вычислении высокотемпературной части магнитной восприимчивости эти формулы необходимо дополнить уравнением (2) для температурной зависимости уровня химического потенциала $\zeta(T)$ (рис. 3).

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости $\chi(T)$ соединений CaSn_3 и YbSn_3 [15], а также результаты согласования с ними теоретической модели (8)–(10). При этом использовали параметры спектра из таблицы и упомянутые зависимости $\zeta(T)$, а варьировали фоновые составляющие χ_b и значения $\zeta(0)$. При актуальных для анализа температурах нет необходимости в учете T_{SC} : для реального параметра рассеяния эта поправка практически не влияет на поведение восприимчивости.

Имеющиеся экспериментальные данные для соединения CaSn_3 [15] относятся к ограниченному интервалу температур с монотонной зависимостью $\chi(T)$ и не позволяют судить о надежности подобранных параметров, хотя теория (8)–(10) вполне удовлетворительно соответствует эксперименту с разумным отступлением подобранной величины $\zeta_{\text{согг}}$ от расчетной (табл. 2).

Температурная зависимость собственной восприимчивости соединения YbSn_3 [15] насыщается при низких температурах, и на ее фоне паразитный вклад от Yb_2O_3 в экспериментальную зависимость $\chi(T)$ исключен достаточно корректно. Теория хорошо воспроизводит характерные особенности найденного поведения $\chi(T)$. Для улучшения согласия с экспериментом в зависимость $\zeta(T)$ была включена поправка на термическое расширение решетки. Для этого использованы расчетная величина $\Delta\zeta/(\Delta V/V) = -30$ мРидб и линейный коэффициент теплового расширения $\alpha = 30 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, за наименее опытных данных выбранный, как у чистых компонентов [35], и, вероятно, завышенный. Влияние

этого механизма на ζ сопоставимо с влиянием термических возбуждений (рис. 3) и почти совмещает расчетную восприимчивость с экспериментом при $T > 500$ К. Подобранная величина $\zeta_{\text{сорт}}$ у YbSn_3 (табл. 2) и полученная из первопринципного расчета отличаются на вполне допустимую величину $\sim 2,5$ мРидб.

Как и у остальных соединений, точка вырождения у YbSn_3 оказывается ближе к уровню Ферми, чем предсказывает расчет, и попадает в область спектра, промежуточную между случаями (3) и (7), а термические возбуждения захватывают оба участка. Это обстоятельство не сказывается на надежности определения величины $\zeta_{\text{сорт}}$, поскольку для обоих видов спектра при имеющихся параметрах (табл. 1 и 2) положение и структура характерного минимума $\chi(T)$ практически совпадают.

Отрицательный знак $\zeta_{\text{сорт}}$ в соединениях олова не вызывает сомнения, тем более что он согласуется со знаком поправок в восприимчивость, связанных с зависимостью $\zeta(T)$. Эволюция восприимчивости при замещении свинца оловом была бы решающей для установления знака и дальнейшего уточнения величины ζ в соединении YbPb_3 . Хотя и без этого найденное положение точек вырождения зон может служить хорошим тестом, например, при сравнении способов включения f -уровней в расчеты зонного спектра соединений двухвалентного иттербия.

5. Заключение

Подведем итог полученным в настоящей работе результатам.

1. В электронном спектре соединений YbPb_3 , YbSn_3 , CaPb_3 , CaSn_3 изолированная точка вырождения зон sp -типа на линии XR зоны Бриллюэна оказывается в непосредственной близости к уровню Ферми.

2. Источником аномально высокого диамагнетизма с сильной температурной зависимостью в этих соединениях является расходимость орбитального диамагнитного вклада в восприимчивость в самой критической точке спектра, точке вырождения зон при $T, \Gamma = 0$.

3. Аналогичные особенности электронной структуры и магнитных свойств должны проявляться и у других соединений RM_3 с решеткой типа AuCu_3 или их сплавов при заполнении зон, которое соответствует 14-ти валентным электронам на элементарную ячейку,

4. Двухзонная модель, параметризующая спектр вблизи точки вырождения, в сочетании с имеющейся теорией аномального диамагнетизма, хорошо описывает наблюдаемые характерные зависимости

$\chi(T)$ при соответствующем выборе энергии точек вырождения.

5. Найденная с точностью до долей миллиридберга энергия точек вырождения относительно E_F отличается от вычисленной из первых принципов на величину < 4 мРидб. У всех рассмотренных в работе соединений эти точки расположены ближе к уровню Ферми, чем следует из расчета. Таким образом, особенности температурной зависимости χ могут служить эффективным средством обнаружения сингулярностей спектра и уточнения их энергии без реализации электронных топологических переходов.

В заключение авторы выражают признательность Г.П. Микитику за полезные консультации.

Авторы посвящают эту статью памяти выдающегося ученого академика НАНУ Б.Г. Лазарева, одного из первооткрывателей электронных фазовых переходов 2 1/2 рода под давлением. Нам приятно, что ее тема имеет связь с этой проблемой. Соавтор статьи, И.В.С., начал свою трудовую биографию в отделе Бориса Георгиевича и остается глубоко благодарным ему за науку, в которую был посвящен им и его учениками.

1. Б.И. Веркин, И. В. Свечкарев, *УФН* **128**, 363 (1979).
2. Г.Е. Зильберман, Ф.И. Ицкович, *ЖЭТФ* **32**, 158 (1957).
3. Г.П. Микитик, И. В. Свечкарев, *ФНТ* **15**, 295 (1989).
4. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **38**, 1569 (1960).
5. N.F. Mott and H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford University Press (1936).
6. В.Г. Барьяхтар, Б.Г. Лазарев, В.И. Макаров, *ФММ* **24**, 829 (1967).
7. Г.Е. Гречнев, И.В. Свечкарев, *ФНТ* **3**, 770 (1977).
8. А.М. Косевич, *ФНТ* **30**, 135 (2004).
9. M.P. Sharma, L.G. Johnson, and J.W. McClure, *Phys. Rev.* **B9**, 2467 (1974).
10. Г.Е. Гречнев, И.В. Свечкарев, Ю.П. Середа, *ЖЭТФ* **75**, 993 (1978).
11. N.V. Brandt, M.V. Semenov, and L.A. Falkovsky, *J. Low Temp. Phys.* **27**, 75, (1977).
12. С.А. Воронцов, И.В. Свечкарев, *ФНТ* **13**, 274 (1987).
13. V.A. Desnenko, S.N. Dolya, N.V. Isaev, I.V. Svechkaev, and A.V. Fedorchenko, *ФНТ* **30**, 568 (2004).
14. А.Е. Барановский, Г.Е. Гречнев, Г.П. Микитик, И.В. Свечкарев, *ФНТ* **29**, 473 (2003).
15. J.C.P. Klaasse, F.R. de Boer, and P.F. de Châtel, *Physica* **B106**, 178 (1981).
16. B. Stalinski, A. Czopnik, N. Iliew, and T. Mydlarz, in: *Proceedings of Int. Conf. of Magnetism*, Nauka, Moscow (1973), p. 349.
17. T. Ebihara, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Aoki, H. Sato, S.K. Dhar, and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1842 (1997).
18. А.Е. Барановский, Г.Е. Гречнев, I.V. Svechkaev, and A. Czopnik, *Czech. J. Phys.* **54**, D355 (2004).

19. J.M. Wills, O. Eriksson, M. Alouani, and D.L. Price, in: *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, Hugues Dreyse (ed.), Springer Verlag, Berlin (2000), p. 148; M. Alouani and J.M. Wills, *ibid.*, p. 168; O. Eriksson and J.M. Wills, *ibid.*, p. 247.
20. K.H.J. Buschow, G.E. Grechnev, A. Hjelm, Y. Kasamatsu, A.S. Panfilov, and I.V. Svechkarev, *J. Alloys and Compounds* **244**, 113 (1996).
21. M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York/Toronto /London (1958).
22. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Karl A. Gschneidner Jr. and LeRoy Eyring (eds.), North-Holland, Amsterdam, N.Y. (1978).
23. I. Sakamoto, S. Ohara, I. Oguro, and S. Maruno, *Physica* **B230–232**, 286 (1997).
24. D. Aoki, Y. Katayama, R. Settai, N. Suzuki, K. Sugiyama, K. Kindo, H. Harima, and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 4251 (1998).
25. G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, I.V. Svechkarev, A. Delin, B. Johansson, J. M. Wills, and O. Eriksson, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 137 (1999).
26. G. E. Grechnev, R. Ahuja, and O. Eriksson, *Phys. Rev.* **B68**, 64414 (2003).
27. U. von Barth and L. Hedin: *J. Phys.* **C5**, 1629 (1972).
28. Г.П. Микитик, Ю.В. Шарлай, *ФНТ* **26**, 54 (2000).
29. С.А. Воронцов, Д.Г. Долгополов, *ФНТ* **4**, 639 (1978).
30. E. Mann, *Phys. Condens. Matter* **12**, 210 (1971).
31. T. Shao-ping, Z. Kai-ming, X. and Xi-de, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 2677 (1989).
32. A. Hasegava, in: *Crystalline Electric Field Effects in f-Electron Magnetism*, R.P. Guertin, W. Suski, and Z. Zolnierrek (eds.), Plenum, New York (1982), p. 201.
33. A.L. Cornelius, A.J. Arko, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, M.F. Hundley, C.H. Booth, N. Harrison, and P.M. Oppeneer, *Phys. Rev.* **B59**, 14473 (1998).
34. H. Fukuyama, *Progr. Theor. Phys.* **45**, 704 (1971).
35. *Физико-химические свойства элементов*, Г.В. Самсонов (ред.), Наукова думка, Киев (1965), с. 239.

Electronic spectrum peculiarities and anomalous magnetism in YbPb₃, YbSn₃, CaPb₃, and CaSn₃ compounds

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

The band structure details and the related peculiarities of magnetic susceptibility χ have been investigated theoretically in isovalent YbPb₃, YbSn₃, CaPb₃, and CaSn₃ compounds which crystallize into the cubic AuCu₃ structure. The degeneracy point of the energy bands close to the Fermi level is found to be responsible for the temperature dependent anomalous diamagnetism in these compounds. The degeneracy point positions in the band spectra of the compounds have been refined and adjusted by fitting the experimental data on $\chi(T)$.

Keywords: CaPb₃, CaSn₃, YbPb₃, YbSn₃, diamagnetism, band structure calculation.