

ÚJFAJTA KRITIKUS VISELKEDÉS RITKAFÖLDFÉM-VEGYÜLETEKBEN

Hagymási Imre
MTA Wigner FK Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet,
Erősen Korrelált Rendszerek „Lendület” kutatócsoport

Napjaink szilárdtest-fizikájának egyik, talán legtöbb nyílt kérdést tartalmazó területe az f elektronnal rendelkező rendszerek fizikája. Számos ritkaföldfém- vagy aktinoidavegyületben egzotikus kvantumfázisok megjelenésével találkozunk, amelyek megértése alapvető fontosságú, és még közel sem ismert. Ennek ellenére a terület fejlődése kevésbé látványos, mint a manapság nagy népszerűségnek örvendő graféné vagy nanofizikáé. Mindez arra vezethető vissza, hogy az utóbbi rendszerek esetén az egyrészcskés állapotokkal történő leírás a kísérletekkel jó egyezést ad, míg az f elektronok rendszerében – ilyenek tipikusan a cérium- vagy uránvegyületek – az elektronok közötti erős Coulomb-taszítás miatt túl kell lépni az egyrészcskés képen. Amikor az elektronok közötti Coulomb-kölcsönhatás erőssége összemérhetővé válik a sávzélességgel, erősen korrelált elektronrendszerekről beszélünk. Ezekben a rendszerekben nem alkalmazható a soktestproblémában jól bevált perturbációszámítás, hanem egyéb, nem-perturbatív módszerek alkalmazása válik szükségessé. Ilyenek például a variációs módszerek, a dinamikai átlagtérelmélet, vagy a sűrűségmátrixos renormálás-csoport-algoritmus. Habár ezek a módszerek jól veszik figyelembe az elektronok közötti erős korrelációt, mindegyikük csak bizonyos dimenziókban (egy, két, illetve végtelen dimenzióban) ad jó eredményt, vagy működik hatékonyan. Az egyéb, három dimenziós rendszerekben rendkívül sikeres sűrűségfunkcionál-elmélet pedig nem tudja reprodukálni a korreláció által okozott finom effektusokat.

Elméleti áttekintés

Az erősen korrelált elektronrendszerek iránti nagy érdeklődés a hatvanas években bontakozott ki a mágneses szennyezők szokatlan viselkedése alapján. A minimális modell, ami a vezetési elektronoknak egy mágneses szennyezőn történő szóródását írja le, a *Kondo-modell* [1]. *Kondo* mutatott rá arra, hogy nem elegendő Born-közelítésben tárgyalni a mágneses szennyezők problémakörét, hanem magasabb rendű folyamatokat is figyelembe kell venni. Kiderült, hogy magasabb rendben egyre divergensőbb járulékok jelennek meg, ami egyértelmű jele, hogy a perturbációszámítás nem alkalmazható a problémára. A modell

1964-es megszületésével egy időben *P. A. W. Anderson* javasolt egy másik modellt, az *Anderson-modell* [2], amelyben a szennyezőt egy fémbe helyezett lokalizált nívóval modellezzük, amelyre a vezetési elektronok föl-le ugorhatnak. A nívón lokális Coulomb-taszítás lép föl és emiatt lokalizált mágneses momentum alakulhat ki. Megmutatható, hogy a két modell bizonyos feltételek esetén ekvivalens egymással. Később, numerikus renormálás segítségével feltérképezték mindkét modell alacsony hőmérsékleti viselkedését, és kiderült, hogy a lokalizált mágneses momentumot a vezetési elektronok leárnékolják, egy úgynevezett Kondo-felhő alakul ki, amellyel a szennyező szingulett állapotot képez [3]. Felvetődik a kérdés, hogy mi a helyzet akkor, ha több mágneses szennyezőt helyezünk a fémbe. Amíg a szennyezők közötti távolság jóval nagyobb, mint az árnyékolási hossz, addig elfeledkezhetünk a közöttük föllépő kölcsönhatásról, a Kondo- vagy Anderson-modell kielégítő leírását adja a rendszernek. Az ellenkező határeset az, amikor a szennyezők periodikusan, egymáshoz közel helyezkednek el, és a Kondo-felhők közötti nagy átfedés miatt erős csatolás jön létre a szennyezők között. Így jutunk az úgynevezett *periodikus Anderson-modell*-hez. A szennyezők között fellépő, a vezetési elektronok által közvetített kölcsönhatást, a mechanizmus kidolgozói után (*Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida*), RKKY-kölcsönhatásnak nevezzük. Ilyen periodikus elrendezéssel találkozunk egyes ritkaföldfém-vegyületekben, ahol periodikus rendben helyezkednek el az atomi kompaktságukat megőrző f nívók, amelyek elektronjai keveredni tudnak a széles vezetési sáv elektronjaival. Az RKKY-kölcsönhatásnak köszönhetően számos ritkaföldfém-vegyületben alacsony hőmérsékleten mágnesesen rendezett alapállapotot találunk. Az említett két határeset között található az úgynevezett spinüvegállapotban lévő rendszerek, amelyekben a szennyezők egymástól viszonylag távol helyezkednek el, de az RKKY-kölcsönhatás már nem hanyagolható el, ugyanakkor nem elég erős ahhoz, hogy mágnesesen rendezett állapot alakuljon ki.

Gyakran találkozunk egyes ritkaföldfém-ionoknak különböző vegyértékeivel, ilyen például az Eu , amely Eu^{2+} és Eu^{3+} állapotaiban fordul elő. Ennek oka az, hogy az ion két vegyértékállapota között nagyon kis energiakülönbség van, és a hőmérsékleti fluktuációk következtében egyik vagy másik vegyértékállapota valósul meg. Úgy is fogalmazhatunk, hogy ezekben az anyagokban az f nívó a Fermi-energia közelében helyezkedik el, így a rajta lévő elektronok száma folyamatosan fluktuál, és átlagosan nem egész számú elektron helyezkedik el rajta. Ezt nevezzük nem egész vegyértékű, vagy vegyes valenciájú viselkedésnek.

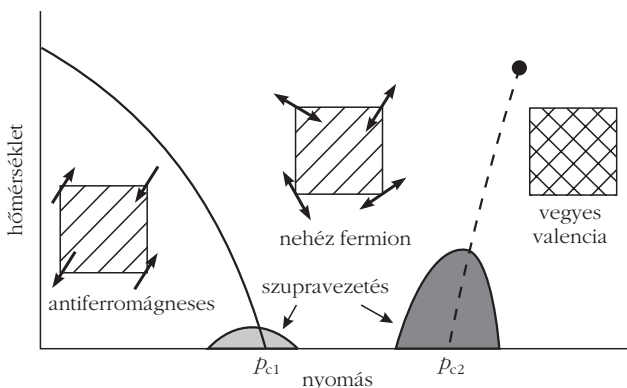
Köszönöm *Sólyom Jenő* hasznos megjegyzéseit a kéziratral kapcsolatban. A kutatás a TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg. A publikáció megjelenését az OTKA K100908 kutatási szerződés is támogatta.

A másik érdekes – és fizikailag meg is valósuló – eset az, amikor az f nívó mélyen a Fermi-energia alatt helyezkedik el, így egy elektron biztosan a nívóra ugrik, de a nagy Coulomb-taszítás miatt elhanyagolható annak valószínűsége, hogy két elektron legyen rajta. Részletes numerikus és analitikus számolások szerint az f elektronok sávja a kölcsönhatás következtében igen lapossá válik, ezáltal az f elektronok nagy effektív tömegre tesznek szert. Ez a növekedés akár százszorosa, de ezerszerese is lehet a szabadelektron-tömegnek. Az itt vázolt kép ad magyarázatot a ritkaföldfém-vegyületekben mért alacsony hőmérsékleti fahő anomális viselkedésére. Alacsony hőmérsékleten az elektronoktól származó fahő a hőmérséklet lineáris függvénye, és az arányossági tényező, amit Sommerfeld-együtthatónak is neveznek, arányos az effektív tömeggel. A kísérleti eredmények szerint a Sommerfeld-együttható akár három nagyságrenddel nagyobb lehet egyes Ce- vagy U-vegyületekben, mint a szokásos fémekben mért érték. Ezt a növekedést csak az elektronok közötti Coulomb-kölcsönhatással lehet magyarázni, mivel az esetleges többi effektus – mint például az elektron-fonon kölcsönhatás – csak jóval kisebb növekedést eredményez az effektív tömegben.

A $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ vegyület kritikus viselkedése

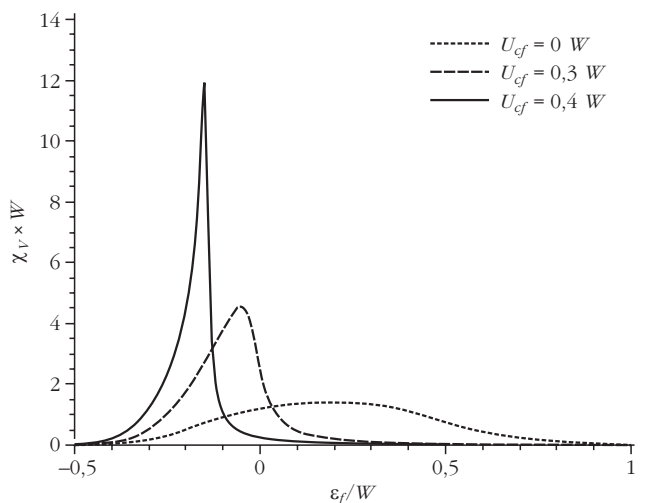
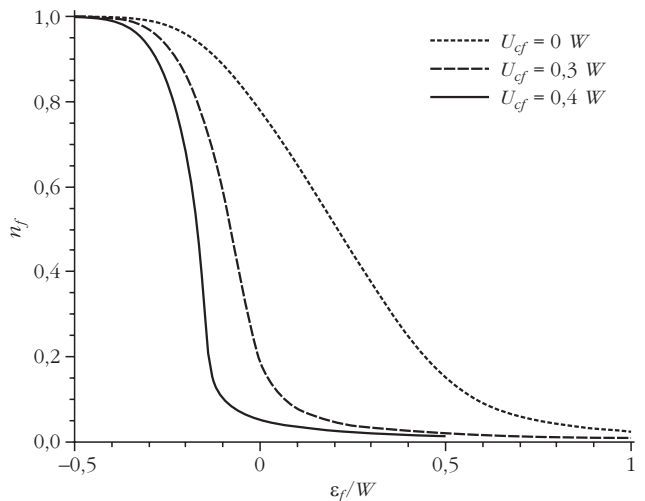
Számos esetben – mint említettük – mágnesezen rendezett alapállapotot találunk ritkaföldfém-vegyületekben. Igen meglepő volt, amikor azt találták, hogy a nyomás növelésének hatására az antiferromágneses fázis eltűnik és az anyag szupravezetővé válik. Sokáig nem volt világos, hogy miként valósulhat meg szupravezetés az antiferromágneses tartomány határán. Kiderült, hogy a szupravezetésért felelős Cooper-párok létrejöttében az antiferromágneses spinfluktuációk játszanak döntő szerepet [4], ellentétben a szokásos fémekben ismert – fononok által közvetített – mechanizmussal. A kilencvenes évek végén újabb meglepő eredményt találtak a $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ anyag fázisdiagramján (1. ábra) [5]. A nyomás tovább-

1. ábra. A $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ sematikus fázisdiagramja [5]. A p_{c1} az antiferromágneses kvantumos kritikus pont értékét, míg p_{c2} a kritikus valenciafluktuációk miatt megjelenő kvantumos kritikus pont jelzi.



bi növelésével egy újabb szupravezető fázisra bukkantak a nehéz fermionos (paramágneses) és vegyes valenciájú tartományok határán. Mivel ez a fázis igen messze helyezkedik el az antiferromágneses fázis határától, ezért a szupravezetés megjelenését szükségszerűen más mechanizmusnak kell okoznia. Jelenleg ez még mindig aktív kutatás tárgya. A mérések szerint a kritikus pont környékén, amely a nehéz fermionos és vegyes valenciájú tartományokat választja el, igen élesen, ugrásszerűen változik a Ce-ion vegyértéke [6]. Ezen oknál fogva természetesen adódik a kérdés, hogy találunk-e ilyen éles ugrást valamilyen paramétertartományban a periodikus Anderson-modellben. A részletes elméleti vizsgálatok alapján nincs ilyen tartomány, ezért szükséges a modell kibővítése további kölcsönhatások figyelembe vételével. Miyake javaslata az volt [7], hogy a vezetési és az f elektronok közötti kölcsönhatás (U_{cf}) bekapcsolása már okozhatja a vegyérték éles ugrását. Ezt különböző módszerekkel vizsgálták és azt találták, hogy a kölcsönhatás egy kritikus értékénél megjelenik a vegyérték kritikus fluktuációja, és e fölött értéke

2. ábra. Az f nívó betöltöttsége (felül) és a valencia-szuszeptibilitás (alul) az f nívó energiájának függvényében, $U_{cf}/W = 3$ és $V/W = 0,1$ paraméterek esetén. A vezetési elektronok sávjának szélességét W jelöli.



ugrásszerűen változik. A kvantum kritikus pont környékén fellépő vegyérték-fluktuációk okozhatják a szupravezetés megjelenését. Hosszú, itt nem részletezhető számolások szerint az f nívó betöltöttsége (n_f), egyre élesebben változik az f nívó energiájának (ϵ_f) függvényében U_{cf} növelésével. Megmutatható [8], hogy a valencia-szuszeptibilitás,

$$\chi_V = -\frac{dn_f}{d\epsilon_f},$$

divergál a kritikus pontban. Ezt a tendenciát szemlélteti 2. ábra, ahol U_f az f elektronok közötti Coulomb-kölcsönhatás erősségét, míg V a vezetési és az f elektronok keveredését jellemző rögzített paraméterek. Annak az eldöntéséhez, hogy valóban az említett mechanizmus okozza a szupravezető fázis megjelenését, az f nívó betöltöttségét kellene mérni az f nívó energiájának függvényében. Az f nívó betöltöttsége röntgen-fotoelektron spektroszkópiával mérhető mennyiség, az f nívó energiáját pedig a nyomás növelésével lehet változtatni. Habár ez kísérletileg közvetlenül mérhető mennyiség, azonban a mérési hibák nagysága miatt nem lehet egyértelműen megállapítani, hogy bekövetkezik-e vegyértékugrás. Ezért célszerű olyan mennyiségek kísérleti vizsgálata, amelyek pontosabban mérhetőek, és kapcsolatba hozhatóak a valencia-szuszeptibilitással. Az alábbiakban látni fogjuk, hogy az ellenállás ilyen mennyiség. A szóban forgó anyagokban az ellenállás hőmérséklet-függését alacsony hőmérsékleten az elektron-elektron szórás szabja meg, és ez a következőképpen írható:

$$\rho = \rho_0 + A T^2,$$

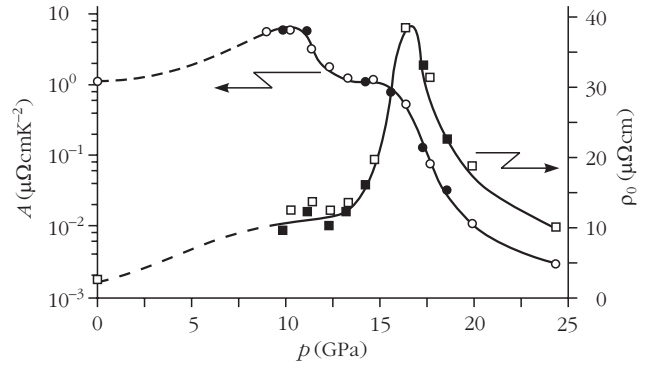
ahol ρ_0 a *maradék-ellenállás*, és az A arányossági tényező az m^* effektív tömeg négyzetével arányos:

$$A \sim (m^*)^2. \quad (1)$$

Megmutatható [9], hogy a maradék-ellenállás a következő módon függ a valencia-szuszeptibilitástól:

$$\rho_0 \sim \ln \left| -\frac{dn_f}{d\epsilon_f} \right|.$$

A 2. ábrán látható viselkedés alapján azt várjuk, hogy a kritikus pontban ρ_0 szintén divergál. A mérési eredményeket a 3. ábra mutatja. Jól látható, hogy egy éles csúcs jelenik meg a maradék-ellenállásban és a csúcs környékén A értéke több nagyságrenddel csökken. A csúcs megjelenése a valencia-szuszeptibilitásban megjelenő éles csúccsal magyarázható. Érdekes hangsúlyozni, hogy ilyen anomális viselkedést csak U_{cf} jelenlétében kapunk. Hasonló módon az A tényező viselkedése is megérthető. Belátható [11], hogy az effektív tömeg elektronok közötti kölcsönhatásból származó növekedése szoros kapcsolatban áll az f nívó betöltöttségével:



3. ábra. A maradék-ellenállás és az A tényező nyomásfüggése a CeCu_2Ge_2 vegyületben [10].

$$\frac{m^*}{m_{\text{band}}} \approx \frac{1 - n_f/2}{1 - n_f}, \quad (2)$$

ahol m_{band} a kölcsönhatás nélküli effektív tömeg. (1) és (2) összefüggések alapján könnyen látható, hogy amennyiben az f nívó betöltöttsége gyorsan lecsökken az $n_f \approx 1$ értékről, úgy az A tényezőben is gyors csökkenést várunk. A 2. ábrán látható n_f - ϵ_f függést nézve, ismét csak U_{cf} figyelembe vételével magyarázható ez a gyors csökkenés, enélkül csak jóval lassabb csökkenés jelenne meg az f nívó betöltöttségében.

◆

Összefoglalva azt mondhatjuk, hogy a vezetési és f elektronok közötti kölcsönhatás várhatóan fontos szerepet játszik a $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ vegyületben, és ez egy újfajta kritikus viselkedés megjelenését okozza. Ezt a tagot is figyelembe véve a periodikus Anderson-modellben már értelmezni lehet a vegyérték éles változását és számos egyéb kísérleti eredményt. Ezen túlmenően számos egyéb mennyiség kritikus exponensére hibahatáron belüli értéket jósol, mint például a mágneses szuszeptibilitás vagy a Sommerfeld-együttható esetén [12]. Fontos hangsúlyozni azonban, hogy a kapott eredmények a végtelen dimenziós modellre vonatkoznak, míg a valódi szilárd testek háromdimenziósak, amelyeket jelenlegi módszereinkkel nem tudunk pontosan kezelni. Tudjuk, hogy valódi háromdimenziós rendszerekben a kvantumfluktuációk nem hanyagolhatóak el, így kellő óvatossággal kell kezelni a végtelen dimenziós eredményeket.

Irodalom

1. J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* 32 (1964) 37.
2. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 124 41 (1961).
3. H. R. Krishna-murthy, J. W. Wilkins, K. G. Wilson, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 1003.
4. K. Miyake, S. Schmitt-Rink, C. M. Varma, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 6554; D. J. Scalapino, E. Loh, Jr., J. E. Hirsch, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 8190; P. Monthoux, G. G. Lonzarich, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 14598.
5. H. Q. Yuan, et al., *Science* 302 (2003) 2104.
6. J.-P. Rueff, et al., *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 186405.
7. K. Miyake, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 125201.
8. I. Hagymási, K. Itai, J. Sólyom, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 125146.
9. K. Miyake, H. Maebashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 71 (2002) 1007.
10. D. Jaccard, et al., *Physica B* 259–261 (1999) 1.
11. T. M. Rice, K. Ueda, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 6420.
12. K. Miyake, S. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* 83 (2014) 061006.