

C. N. E. S. P. B. S. C. I. A. S.	
ARCHIVO PUBLICO	
Nº 1	AÑO 1977

TRANSICION SEMICONDUCTOR-METAL
EN MONOCALCOGENUROS DE SAMARIO

*Tesis presentada al Instituto de Física "Dr. José A.
Balseiro", Universidad Nacional de Cuyo, para optar
al Título de Doctor en Física.*

S. C. de Bariloche

-1977-

01.77.

TRANSICION SEMICONDUCTOR METAL
EN MONOCALCOGENUROS DE SAMARIO

*Tesis presentada al Instituto de Física "Dr. José A.
Balseiro", Universidad Nacional de Cuyo, para optar
al Título de Doctor en Física.*



Dr. Blas R. Alascio
Asesor Científico



Lic. Horacio S. Wio ^{ergio}
Doctorando

S. C. de Bariloche

-1977-

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Blas R. Alascio que fuera quien me sugiriera el tema de este trabajo y me guiara a lo largo de su realización.

A los Drs. A. López, J. Abriata, M. Passegí, C.F.E. Olmedo, T. P. Eggarter, A. Theumann, por las valiosas charlas y sugerencias que me permitieron aclarar aspectos de este y otros problemas.

A G. Sanchez Sarmiento, L. Arroyo, B. Cruz, por su colaboración y asistencia en el trabajo de computación requerido.

Al Consejo Nacional de Investigación, CONICET, por la beca de la que me hiciera beneficiario durante el tiempo de realización de este trabajo.

A las autoridades del Centro Atómico Bariloche por la hospitalidad que me brindara.

Finalmente a todos aquellos que de una u otra forma colaboraron para la realización de este trabajo, y a mi formación profesional en general.

A mi esposa
y mis hijos.

El camino que puede ser recorrido no es el camino perfecto
La palabra que puede ser dicha no es la palabra perfecta

Lao Tse
"TAO TE CHING"

RESUMEN

En el presente trabajo se ha desarrollado un modelo para describir la transición Semiconductor-Metal en Monocalcogenuros de Samario, inducida con presión o químicamente.

Se ha supuesto la coexistencia de dos tipos de estados distintos, unos localizados y fuertemente correlacionados, e itinerantes los otros. Los primeros del tipo 4f atómico, y los segundos se derivan de orbitales 6s y 5d.

El desarrollo del trabajo ha sido el siguiente:

En el capítulo I se han presentado las características principales de estos compuestos a través de la exposición de los experimentos realizados. Se ha mostrado la existencia de una transición de valencia en base a mediciones de parámetro de red en función de presión, que indica una compresibilidad anómala; resultando una transición abrupta en el SmS; como también de resistividad en función de presión. Se comprobó la existencia de un estado de valencia intermedia en la fase metálica del SmS, ya sea estabilizado químicamente o con presión. Se han discutido finalmente los modelos y esquemas teóricos existentes, que tratan de describir el fenómeno. En el capítulo II, inicialmente se ha recapitulado la termodinámica del Modelo de Falicov y Kimball, sobre cuya base se desarrolló el presente esquema. Se presentó un Hamiltoniano modelo, y una nueva forma de describir los estados localizados altamente correlacionados que permite individualizar en forma más adecuada los estados relevantes al problema. Se incluyeron términos de energía elástica, función del volumen y de la ocupación del nivel localizado, que se desarrollaron a segundo orden en estos parámetros, lo que da una renormalización de los parámetros que intervienen en la energía electrónica. La introducción de la energía elástica nos ha habilitado para obtener la ecuación de estado del sistema. Para simplificar los cálculos, en esta primera etapa, se considera una densi

//..

dad de estados de conducción constante, y se desprecia la contribución de los electrones de conducción a la entropía. Se ha obtenido así una descripción cualitativamente razonable de la transición en estos compuestos, del diagrama de fases, y de las propiedades de la fase semiconductor. No así de las de la fase metálica ya que las anomalías que se presentan en ella, características de un estado de valencia intermedia, se podrán explicar al considerar potenciales de hibridización, las cuales se han despreciado hasta el momento.

En el Capítulo III se ha considerado una forma de banda de conducción más realista, como así mismo la dependencia del ancho de la misma, y del $10 Dq$ (separación de la banda $5d$ en dos subbandas por efecto del campo cristalino), con el volumen, como un mecanismo para explicar la disminución de la separación del nivel localizado al fondo de la banda, al disminuir el volumen. Esto ha permitido mejorar los resultados para el diagrama de fases, obteniéndose un valor del punto crítico en mejor acuerdo con lo estimado experimentalmente. Dentro de este esquema se han estudiado los sistemas mixtos relacionados: $SmS_{1-x}Se_x$ y $Sm_{1-x}R_x^{3+}S$ (donde R^{3+} indica una tierra rara trivalente). Los resultados obtenidos son cualitativamente correctos, y señalar la importancia del tamaño de las impurezas de tierras raras trivalentes, para provocar la transición "química".

En el Capítulo IV, finalmente, se ha analizado el efecto de la hibridización entre estados localizados y de conducción, aunque fundamentalmente en forma cualitativa. Sobre la base del mismo Hamiltoniano descrito en el Capítulo II se desarrolló un cálculo de perturbaciones termodinámicas, que permitieron obtener las correcciones, a segundo orden, de la energía libre, y por lo tanto de las propiedades físicas. Si bien los valores obtenidos se encuentran aún alejados de los experimentales, la tendencia mostrada es cualitativamente correcta.

Para explicar la saturación de la susceptibilidad a $T \rightarrow 0$, en la fase metálica, se estudia el modelo de Anderson en el esquema de integrales funcionales, obteniéndose resultados que

//..

explican ese fenómeno, y permiten interpolar, dentro del límite de alta correlación, del límite magnético al no magnético, como función de la separación del nivel localizado a la energía de Fermi.

Se estudió también el efecto de la hibridización sobre la densidad de estados del sistema, en dos esquemas distintos; uno correspondiente a analizar sitios no interactuantes, por lo cual nos hemos reducido a estudiar el problema de una sola impureza; y el otro utilizando los métodos de la teoría de sistemas desordenados. Los resultados obtenidos permiten destacar la importancia del término Coulombiano como mecanismo fundamental para producir transiciones de primer orden, ya que la hibridización tiende a hacer más lenta la transición. Así mismo permiten explicar, al menos cualitativamente, ciertos resultados experimentales de la fase metálica.

En síntesis, se ha obtenido una descripción clara y cualitativamente correcta de la transición semiconductor-metal en monocalcogenuros de Samario.-

INDICE

CAPITULO I

I - 1)	Introducción	1
I - 2)	Situación Experimental	6
I - 3)	Situación Teórica	23

CAPITULO II

II - 1)	Modelo de Falicov y Kimball para transiciones semiconductor-metal	1
II - 2)	Comportamiento termodinámico y comentarios	2
II - 3)	Hamiltoniano Modelo	6
	i) Descripción de los estados electrónicos	6
	ii) Expresión del Hamiltoniano	10
II - 4)	Resolución por medio de funciones de Green-Aproximación de Hartree-Fock para la interacción Coulombiana	11
II - 5)	Expresión para la energía libre	18
	i) Hipótesis adoptada	18
	ii) Energía libre electrónica con Red Rígida	20
II - 6)	Energía de Cohesión. Renormalización de los parámetros electrónicos. Ecuación de estado	22
II - 7)	Diagrama de fases	27
II - 8)	Contribución de la entropía de la Red	32
II - 9)	Propiedades Físicas	35
	i) Valencia	35
	ii) Módulo de Bulk	36
	iii) Calor específico	40
	iv) Susceptibilidad Magnética	42
II -10)	Discusión de Resultados	46

CAPITULO III

III -	Variación del Ancho de Banda y del $10 D_T$ con Volúmen	1
III - 1)	Introducción	1
III - 2)	Energía libre - Ecuación de Estado	4
III - 3)	Diagrama de Fases	10
III - 4)	Propiedades Físicas	13
III - 5)	Aplicación al sistema $\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$	15
III - 6)	Efecto de dopado con lantánidos trivalentes	17
	i) Hamiltoniano Modelo	18
	ii) Energía libre del Sistema	20
	iii) Resultados	24
III - 7)	Comentarios	27

CAPITULO IV

IV -	Discusión del Efecto de Hibridización entre Estados Localizados y de Conducción	1
IV - 1)	Introducción	1
IV - 2)	Estimación del efecto de Hibridización mediante Perturbaciones	3
	i) Hamiltoniano	3
	ii) Correcciones a la energía libre en Segundo Orden	5
	iii) Resultados	9
IV - 3)	Susceptibilidad Magnética en el esquema de Integrales Funcionales	13
IV - 4)	Efecto de Hibridización sobre la densidad de Estados	23
IV - 5)	Comentarios finales.	36

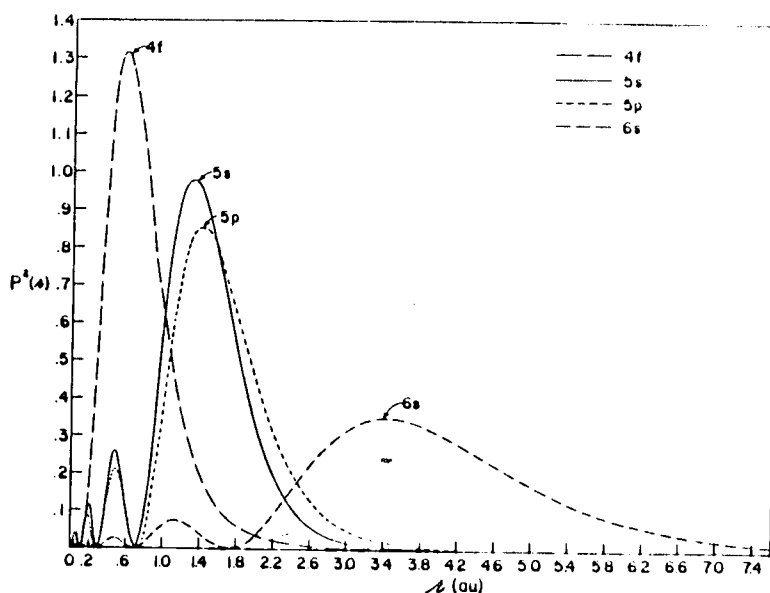


FIGURA I-1 : Densidad de carga radial para electrones 4f, 5s, 5p, y 6s del Gd^{3+} .
(De Freeman y Watson, 1962)

En estado sólido, los electrones de valencia, con caracteres s ó p , más extendidos, proveen la unión química. Las distancias interatómicas resultantes son lo suficientemente grandes para que los orbitales "internos" $3d$ ó $4f$ retengan las propiedades que tenían como electrones libres. Sin embargo algunas interacciones residuales, del tipo spin-spin o orbital-orbital, pueden provocar desviaciones apreciables de los momentos magnéticos atómicos respecto a los correspondientes al átomo libre. Los electrones $4f$ de los lantánidos bien localizados (como puede verse en la figura 1), tienen momentos magnéticos similares a los del átomo libre (que se determinan perfectamente por las reglas de Hund) mientras que los electrones $3d$, muestran desviaciones apreciables debido al "quenching" de las contribuciones de los momentos orbitales, por los campos cristalinos de la matriz.

La interacción de las capas electrónicas magnéticas con la matriz que la rodea, no sólo afecta los momentos magnéticos atómicos, sino que también da lugar a interacciones de intercambio entre

los átomos magnéticos, lo cual puede resultar, a bajas temperaturas, en algún tipo de orden o estructura magnética.

Para momentos magnéticos bien localizados, tales como los estados 4f, de los lantánidos, es posible esperar que estas interacciones entre átomos vecinos, resulten, en general, ser débiles. Resulta así que las propiedades magnéticas de un gran número de compuestos de lantánidos, son más simples, y comparables (en una primera aproximación) a las de un gas de partículas paramagnéticas no interactuantes.

Dependiendo del carácter del mecanismo de unión química, los materiales magnéticos se pueden clasificar * en metales, aisladores y semiconductores magnéticos. Para metales, la existencia de magnetismo itinerante necesita una especial justificación teórica que escapa al particular interés de este trabajo. Para semiconductores magnéticos y aisladores, el tipo de unión química estará en algún punto entre la unión iónica pura y la covalente, dependiendo de las respectivas afinidades electrónicas de anión y del catión.

El campo de los semiconductores magnéticos, como así también el del magnetismo moderno en general, ha recibido un fuerte estímulo de los estudios de los lantánidos y sus compuestos. La razón es principalmente de simplicidad: los catorce átomos de igual valencia de los lantánidos son químicamente indistinguibles, y difieren físicamente, casi por entero, en su número atómico, y en el número de electrones (y por lo tanto en su momento magnético) de su fuertemente confinada capa 4f; mientras que la química y el estudio en estado sólido de los elementos de las series d está sustancialmente complicado por el hecho de que los electrones de la capa d tienen un cierto grado de participación en la unión química, existen en los lantánidos una clara separación de estados electrónicos en estados magnéticos localizados, y electrones de valencia químicamente activos.

* La relación entre magnetismo y unión química ha sido particularmente señalada por Goodenough (1963).-

CAPITULO I

I - 1) Introducción

Todos los materiales conocidos muestran algún tipo de respuesta a los campos magnéticos aplicados. Sin embargo la clasificación de "materiales magnéticos" se reserva usualmente para aquellas sustancias en las cuales, al menos algunos de sus átomos o iones, mantienen su spin electrónico no apareado, o un cierto momento orbital, en forma espontánea. Es ya viejo el interés en hallar materiales magnéticos cuyos electrones tengan números cuánticos bajos; correspondientes a sus impulsos angulares orbitales, tales como electrones con caracteres s ó p ; pero la experiencia general muestra que la aparición de momentos magnéticos espontáneos, está unida esencialmente a la existencia de capas electrónicas incompletas d ó f . Es por ello que la física de materiales magnéticos es actualmente, en su mayor parte, la física de los elementos de "transición" y sus compuestos.

La existencia de dichos momentos magnéticos espontáneos está restringida, en alto grado, a átomos con capas electrónicas $3d$ y $4f$ (grupo del Fe primero de los grupos de "transición"), y lantánidos (usualmente denominados de las tierras raras), respectivamente. Es interesante notar que para los elementos de transición y lantánidos, las capas $3d$ y $4f$, respectivamente, tienen menos extensión radial que las capas externas p llenas, que corresponden al "núcleo de gas noble" (Waber y Cromer, 1965). En la figura 1 - podemos ver como ejemplo de lo antedicho, la parte radial de la función de onda atómica para Gd^{2+} ; tomada de Freeman y Watson (1962).

Pero más allá de este esquema simplificado existen otros fenómenos de gran importancia que justifican, también, el estudio de los lantánidos y sus compuestos. De éstos, uno de los más significativos es el de valencia intermedia o de cambio de valencia. Recientes experimentos han mostrado que los electrones de la capa 4f, usualmente bien localizados, en determinadas condiciones pueden ser fuertemente mezclados (hibridizados) con estados extendidos (o de conducción), deslocalizándose. Esto ocurre cuando dos estados de distinta valencia de la capa 4f ($4f^n$ y $4f^{n-1}$) son degenerados (Wohllleben y Coles, 1973); al producirse esta mezcla la ocupación de la capa 4f resulta no entera (entre n y $n-1$); y simultáneamente, a bajas temperaturas, el ión pierde su momento magnético. Este hecho, interesante por sí mismo, arroja nueva luz sobre el problema de formación de momentos localizados en general.

Dentro del conjunto de compuestos de lantánidos que presentan este fenómeno, algunos de los más interesantes (incluso desde el punto de vista de aplicaciones tecnológicas) son los monocalcogenuros.

En general estos son metálicos, con el lantánido en un estado de valencia 3^+ , pero como puede observarse en la figura 2 existen algunas anomalías, en las cuales el lantánido es divalente (2^+), y los compuestos resultan ser semiconductores o aisladores. Estas "anomalías" involucran el Sm, Eu, Yb y Tm (este último sólo en el Tm Te), y al O, S, Se y Te como "ligantes" (O sólo en el EuO). Dado que el Sm, Eu e Yb, es conocido que tienen un estado de valencia 3^+ , estable en condiciones normales, y dado que el radio iónico del estado 3^+ es menor que el del 2^+ , es de esperar que se induzca con presión un cambio de estado de divalente a trivalente, y consecuentemente un cambio de semiconductor a una fase metálica.

Esta transición ha sido observada experimentalmente en varios de estos compuestos (Jayaraman et al., 1970 a, b, c, 1974; Jayaraman, 1972; Chatterjee et al, 1971, 1972, etc).

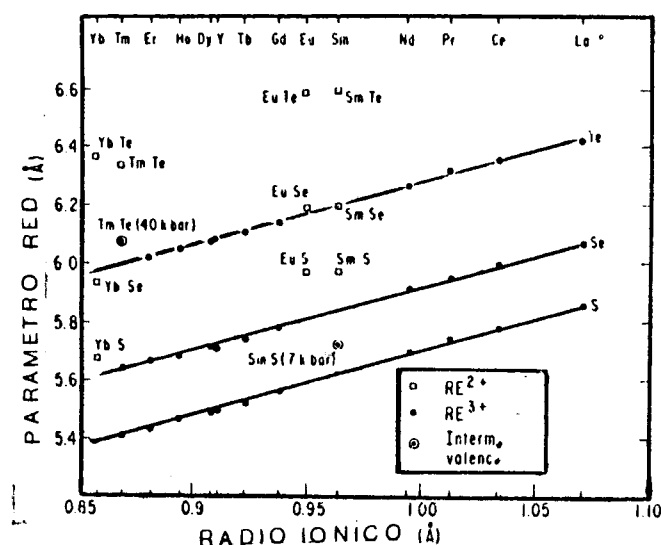


FIGURA I-2 : Parametro de red como función del radio iónico en monocalcogenuros de tierras raras. Se pueden distinguir los iones divalentes y trivalentes. (De Wohllleben y Coles, 1972)

Los monocalcogenuros de Samario han sido extensamente investigados, y en particular el SmS ha atraído mayormente la atención. Esto se debe a que la transición en SmS (a temperatura ambiente) es marcadamente de primer orden, y a una presión relativamente baja de, 6,5 kbar; y también porque esta transición puede ser inducida por la sustitución de un lantánido trivalente (Gd^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , etc) en la red de SmS, permitiendo la estabilización de la fase de "alta presión" a presión atmosférica (Jayaraman et al., 1973, 1975, a,b; Holtzberg, 1973; Tao y Holtzberg, 1975).

Por otro lado, la transición en Sm Se y Sm Te aparecen más lentos y sobre un rango mayor de presiones. El estudio de estos compuestos, monocalcogenuros de Samario, y en particular del SmS, serán el tema de este trabajo.

I - 2) Situación experimental

Los monocalcogenuros de tierras raras son compuestos que cristalizan en una estructura tipo ClNa (Iandelli, 1963), con carácter metálico si el ión del lantánido está en un estado trivalente, y semiconductor o aislante si divalente, como es el caso con el Sm, Eu, Yb y Tm. Las primeras mediciones, de propiedades de transporte en general, y efecto Hall en particular, indicaron que los monocalcogenuros de Samario son semiconductores tipo n (Didchenko y Gortsema, 1963; Reid et al., 1964; Golubkov et al., 1965), obteniéndose para el SmS una energía de activación de 0.2 ev.

La capa 4f del Sm^{2+} , está ocupada por seis electrones y tiene un estado fundamental $^7\text{F}_0$, no magnético, y un primer excitado $^7\text{F}_1$, esta estructura de niveles da lugar a un paramagnetismo de vanVleck (van Vleck, 1932), el cual fue observado en el SmS por Adamyan y colaboradores (1964), y posteriormente en el SmS, Sm Se y Sm Te por Bucher y colaboradores (1971). Otros experimentos, realizados principalmente en el SmS, fueron los de medición de conductividad térmica (Devyatkova et al, 1963); conductividad eléctrica y poder termoeléctrico (Zhuze et al., 1963) y espectroscopía de rayos-X (Blokhin et al., 1965), este reveló la existencia, en condiciones normales, de un cierto porcentaje de iones Sm en estado trivalente, el cual aumentaba con temperatura, indicando la promoción de electrones de la capa 4f a la banda de conducción. A esta misma conclusión, analizando resultados de experimentos de transporte, arribaron Mc Clure (1963) y Zhuze et al. (1963).

Sin embargo las características más notables de los monocalcogenuros de Samario surgieron al ser estudiados bajo presión. Los experimentos de Jayaraman y colaboradores (1970, a,b) revelaron la existencia de una transición isoestructural semiconductor-metal; inducida con presión. En el caso del Sm Se y Sm Te dicha transición, a temperatura ambiente, se presenta lenta, extendiéndose sobre un rango de presiones de 1 a 50 ó 60 kbar respectivamente. Para el SmS dicha transición es abrupta, y a presión relativamente baja de 6.5 kbar; también a temperatura ambiente.

Esta transición se explica por la promoción de electrones de la capa 4f del Sm^{2+} a la banda de conducción, dejando Sm^{3+} , al re-

ducirse la separación (en energía) entre el nivel localizado y el fondo de la banda de conducción, por reducción del parámetro de red ó incremento de la presión aplicada.

En la figura 3 y 4 pueden observarse los resultados para la variación de volumen y resistividad, respectivamente, en función de presión. En la primera de ellas se puede notar la anormal compresibilidad de estos compuestos. La discontinuidad que se observa aproximadamente a 100 kbar en el Sm Te se debe a una transición de la estructura tipo ClNa a otra tipo ClCs.

Posteriores mediciones del parámetro de red confirmaron estos resultados (Chatterjee et al, 1972; Jayaraman et al., 1974) como así también mediciones de resistividad eléctrica (Buchen et al., 1971; Bader et al, 1973; Penney y Holtzberg, 1975). Estos materiales pueden considerarse "blandos", con módulos de Bulk para el SmS, Sm Se y Sm Te de 600, 520 y 400 kbar respectivamente (Jayaraman et al., 1974; Kaldis y Wachter, 1972).

Mediciones de susceptibilidad magnética bajo presión fueron realizadas por Maple y Wohlleben (1973), obteniéndose por un lado una nueva confirmación de la transición electrónica, tal como se puede observar en la figura 5. Es de notar el incremento inicial de la susceptibilidad, atribuido a un aumento de la hibridización de los estados 4f con los 5d. de conducción al decrecer el gap. Por otra parte en la figura 6 es posible ver que la susceptibilidad de la fase metálica hacia la cual se ha producido el colapso, es muy debilmente dependiente de temperatura, y se satura para valores de $T \rightarrow 0$, indicando que el estado fundamental del Sm en esta fase es no magnético, contrariamente a lo que se esperaría en Sm^{3+} , lo cual es un índice de que esta fase se encuentra en una situación de valencia intermedia (Maple y Wohlleben, 1971, 1973), con una valencia de aproximadamente 2.7'

Otra experiencia realizada con presión, crucial para la verificación de existencia o no, de cambio de valencia, fue el cambio en la reflectividad óptica (Kirk et al., 1972). Este es quizás uno de los aspectos más espectaculares de la transición, ya que el SmS el cual es de color negro en la fase semiconductora, adquiere, después

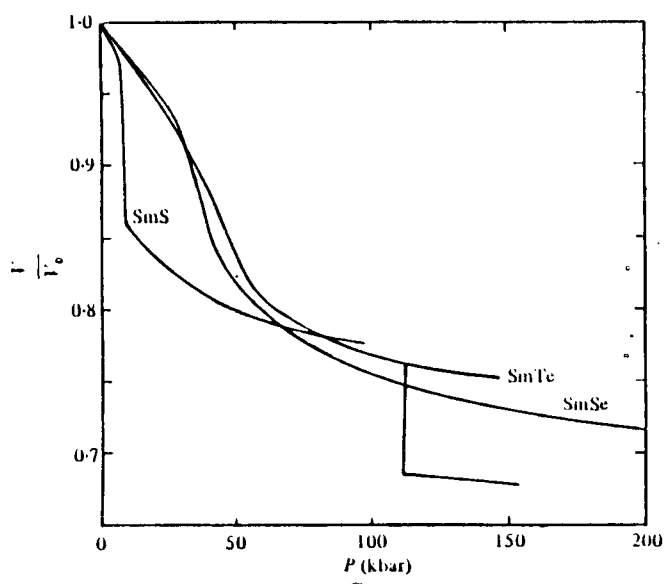


FIGURA I-3 : Relación presión-volumen para monocalcogenuros de Samario. El abrupto cambio de volumen en SmS es debido a la transición de va lencia. La discontinuidad en SmTe se debe al cambio estructural NaCl-CsCl. (De Jayaraman y colaboradores, 1974)

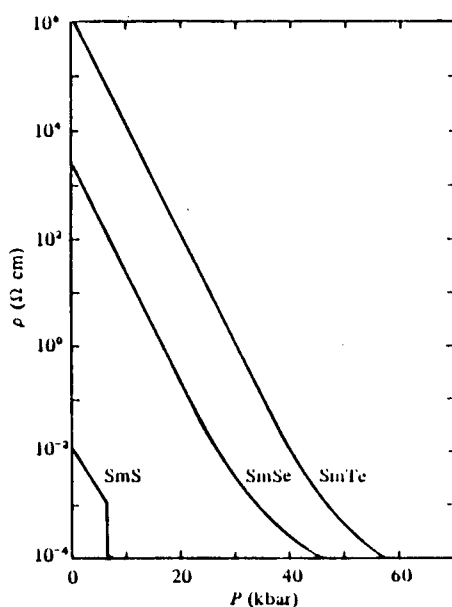


FIGURA I-4 : Resistividad en función de presión para monocalcogenuros de Sm. (De Jayaraman, 1974)

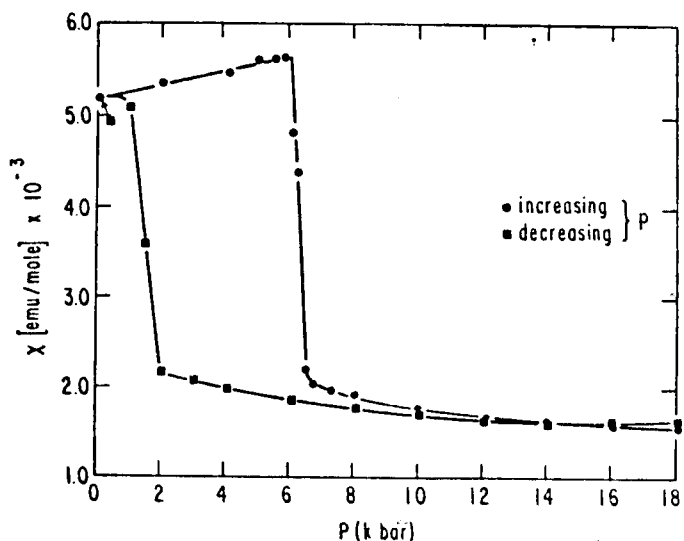


FIGURA I-5 : Susceptibilidad magnética del SmS en función de presión a temperatura ambiente. (De Maple y Wohlleben, 1971)

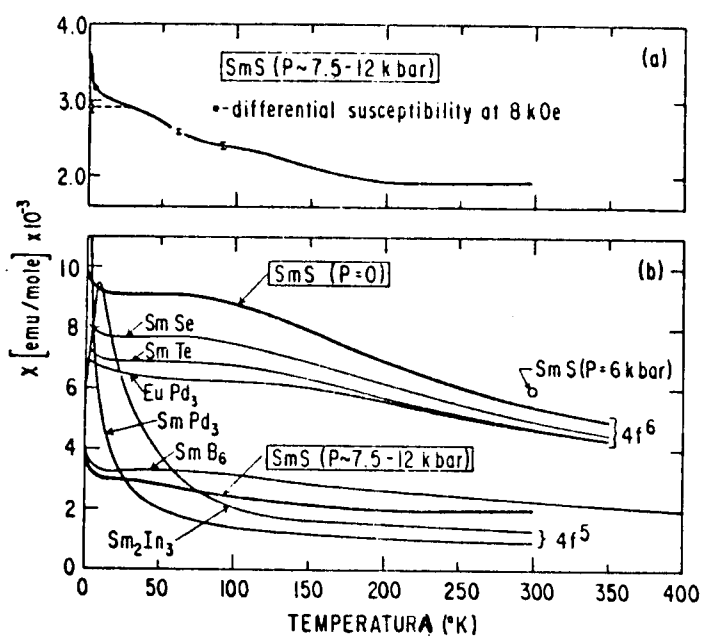


FIGURA I-6 . (a) Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad del SmS en la fase de alta presión.

(b) Comparación de la susceptibilidad de iones en las configuraciones $4f^6$ y $4f^5$ con la de la fase de alta presión del SmS y la del SmB₆. (De Maple y Wohlleben, 1971)

de la transición, un brillo dorado característico de una fase metálica. En la figura 7 se encuentran los resultados de estas experiencias.

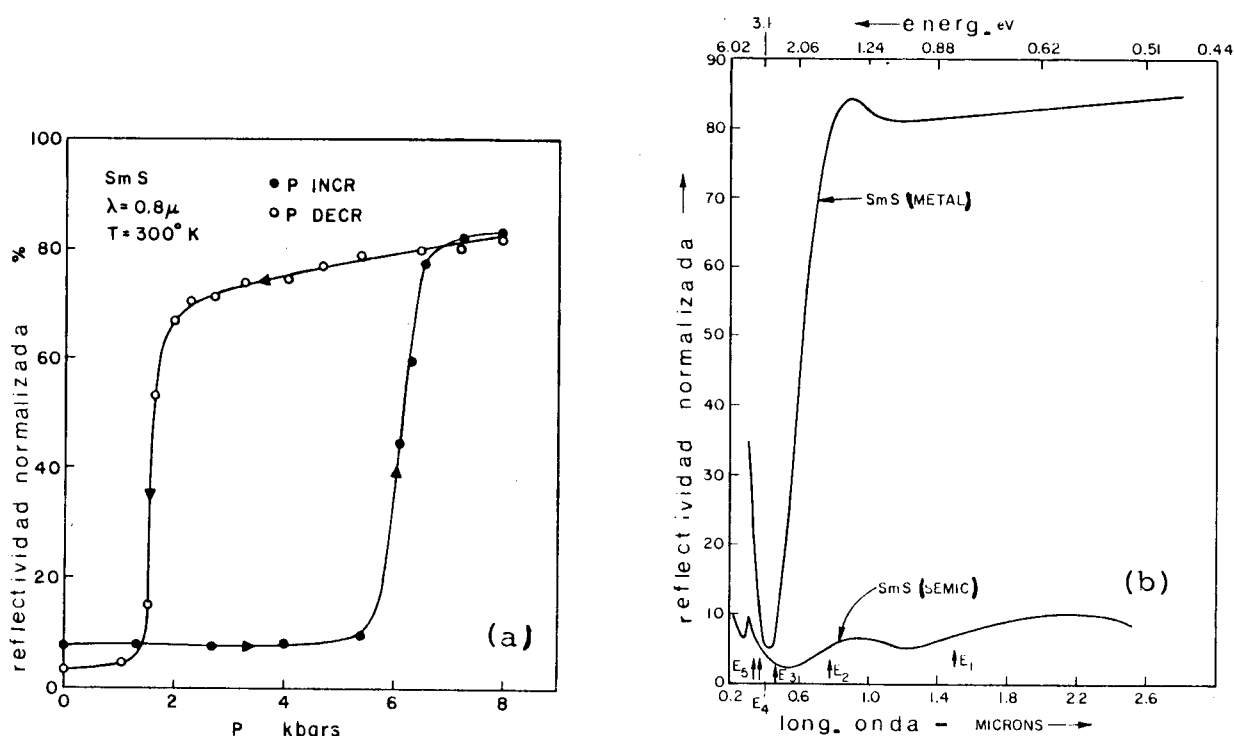


FIGURA I-7 : (a) Cambio en la reflectividad en la transición semiconductor-metal en SmS.

(b) Dependencia de la reflectividad del SmS con la longitud de onda en los estados semiconductor y metal. La curva de reflectividad del GdS metálico es idéntica a la del SmS en la fase de alta presión.

(De Kirk y colaboradores. 1972)

Experimentos de resonancia paramagnética electrónica (EPR) - (Birgeneau et al., 1972; Mehran et al., 1971, 1973; Walsh et al., 1973, 1974, 1975), como así también de resonancia magnética nuclear - (Brog y Kenan, 1973), se realizaron en SmS, y SmS dopado (con Eu y Gd fundamentalmente), de forma de estudiar a nivel microscopio la interacción electrónica y su posible rol en la transición. Estos experimentos han mostrado un corrimiento anómalo en el factor g (g-shift) que ha sido interpretado como debido a efectos de intercambio anómalo, y a un cierto solapamiento de las funciones de onda 4f.

Estudios de variación de resistividad con temperatura, y de calor específico, en ambas fases, semiconductora y metálica, fueron realizadas en SmS por Bader, Phillips y McWhan (1973). Estos resultados se encuentran en las figuras 8 y 9. En la primera de ellas es evidente el mayor calor específico de la fase metálica respecto de la semiconductora, obteniéndose para la primera un término lineal

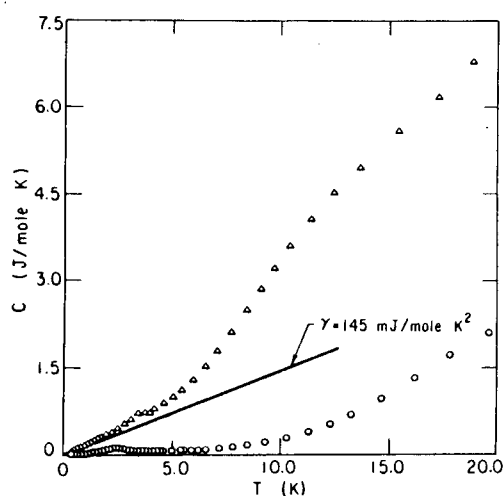


FIGURA I-8 : Calor específico del SmS a aproximadamente 15 kbars(triángulos) y a presión nula (círculos). (De Bader y colaboradores, 1973)

con la temperatura con un coeficiente $\gamma \approx 145 \text{ mJ/mol}^\circ\text{K}$ (Esto no significa que este término se deba, como es usual, a una contribución de electrones de conducción, ya que esto daría lugar a un calor específico electrónico excesivamente alto a temperatura ambiente, ver referencia citada).

Dado que los monosulfuros de tierras raras forman entre ellos soluciones sólidas en todo el rango de composiciones, conservando la estructura tipo ClNa, es de esperar que el reemplazo de iones Sm

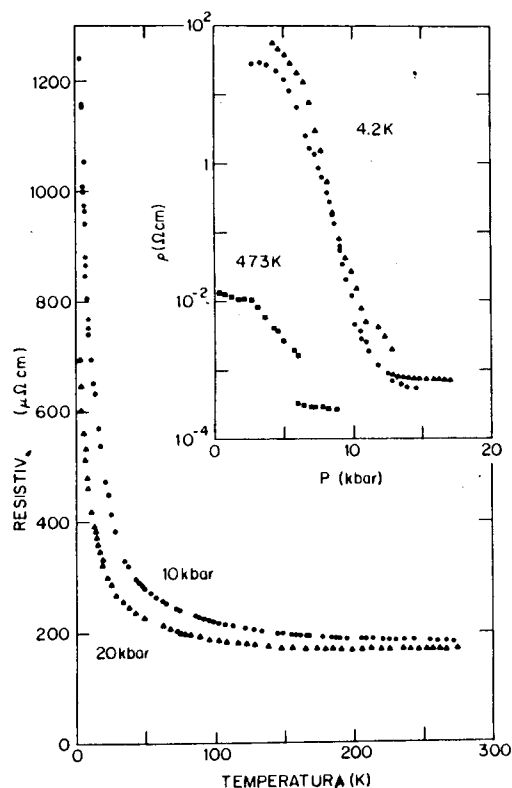


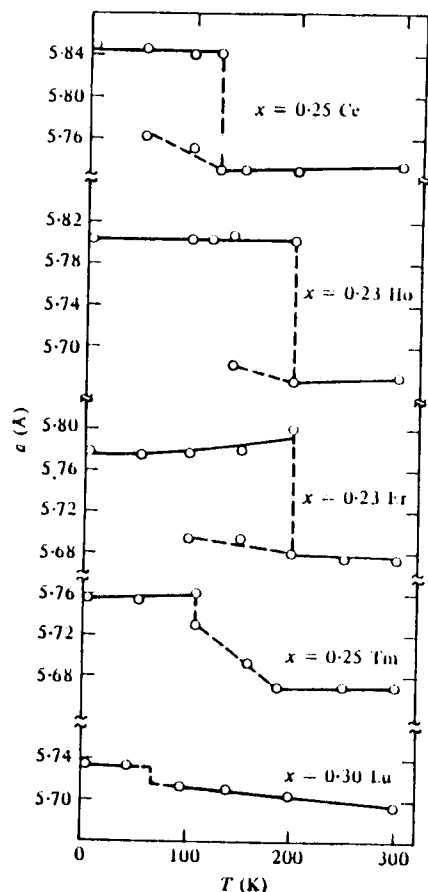
FIGURA I-9 : Resistividad en función de temperatura del SmS a 10 y 20 kbar. El recuadro compara la transición semiconductor-metal a 4.2 y 273°K. (De Bader y colaboradores, 1973)

por los de algún otro lantánido trivalente, de menor radio iónico, tenga un efecto similar al de presión. Esto se ha observado por ejemplo al utilizar como sustitutos Gd, La, Y, Ce, etc. (Jayaraman et al., 1973; Holtzberg, 1973; Tao y Holtzberg, 1975; Jayaraman et al., 1975 a; Pohl, 1976; Güntherodt y Holtzberg, 1975 a-b). Inicialmente, a pequeñas concentraciones del sustituto, el parámetro de red decrece lentamente, hasta que al alcanzar la concentración crítica correspondiente, se contrae abruptamente a un valor cercano a 5.68 Å (el valor del SmS puro es 5.97 Å). El color del material también cambia

//..

13.

abruptamente, de negro a amarillo oro. En la figura 10 vemos la variación del parámetro de red como función de concentración, para va



.FIGURA I-10 : Parametro de red para algunos compuestos del tipo $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ (donde Ln es un lantánido trivalente), como función de temperatura. Las discontinuidades se deben a transiciones de valencia de la fase dorada (metálica) a la fase negra (semiconductora). (De Jayaraman y colaboradores, 1975a)

rios lantánidos. El caso particular del Gd, se encuentra indicado en la figura 11, en la parte a) vemos la variación del parámetro de red con concentración, y en la b) la relación entre presión de transición y concentración de Gd.

Las mediciones de espectroscopía de rayos X por Shaburov y colaboradores (1973) (1975) tanto en SmS puro, como dopado con Gd, permiten estudiar el efecto de "corrimiento químico" de las líneas K del Sm, y han mostrado que la valencia del Gd no cambia durante la transición jugando el papel de un compresor químico pasivo.

De esta forma es posible estabilizar la fase metálica a presión atmosférica. Un resultado interesante es el que se verifica al enfriar a temperaturas de nitrógeno líquido, muestras que están por

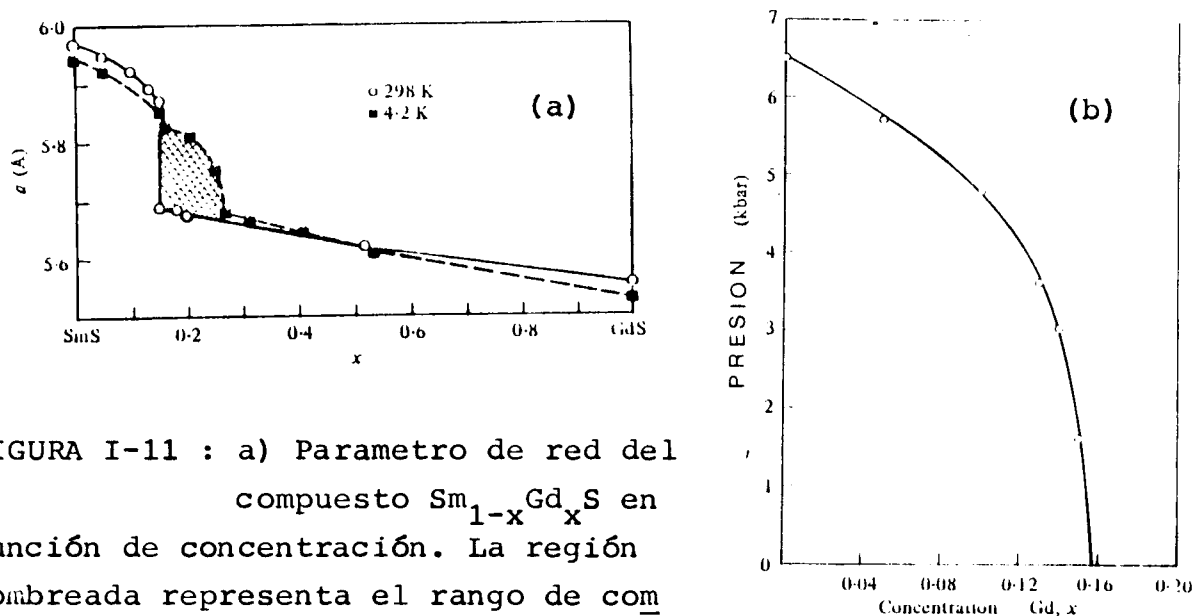


FIGURA I-11 : a) Parametro de red del compuesto $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ en función de concentración. La región sombreada representa el rango de composiciones en las cuales ocurren transiciones marcadamente de primer orden (transiciones explosivas). b) Efecto de la sustitución por Gd en la presión de transición del SmS a temperatura ambiente.

(De Jayaraman y colaboradores, 1973)

encima de la concentración crítica (pero muy cerca de ella). La muestra inicialmente dorada presenta una transición de primer orden, explosiva, y se transforma en un polvo negro (Jayaraman et al., 1973; Holtzberg, 1973, etc). Si se calienta este polvo negro este retoma el color dorado característico de la fase metálica.

Estos hechos llevan a preguntarse sobre el diagrama de estabilidad de fases T-P (ó T-concentración). Un primer intento de determinarlo en el SmS puro fue el realizado por Tonkov y Aptekar (1974), el rango de temperaturas estudiado va de -60°C a 500°C . De sus mediciones resulta una pendiente $\frac{dT}{dP}$ = positiva, un punto crítico estima-

do en el orden de los 1000 a 1100 °K.

A resultados similares llegaron Jayaraman et al. (1975 a). Sin embargo existen diversas razones para no llegar a conclusiones definitivas sobre el signo de la pendiente. En trabajos previos es te se había estimado como negativo (Bader et al., 1973; Jayaraman et al., 1970, b). Por otro lado la entropía magnética asociado al estado $^6H_{5/2}$ del ión en la fase metálica es mucho mayor que lo co rrespondiente al estado 7F_0 de la fase semiconductor.

Sin embargo, efectos de hibridización podrían llegar a reducir significativamente la diferencia. Para delucidar este punto se hará necesaria la realización de nuevas experiencias. En la figura 12,

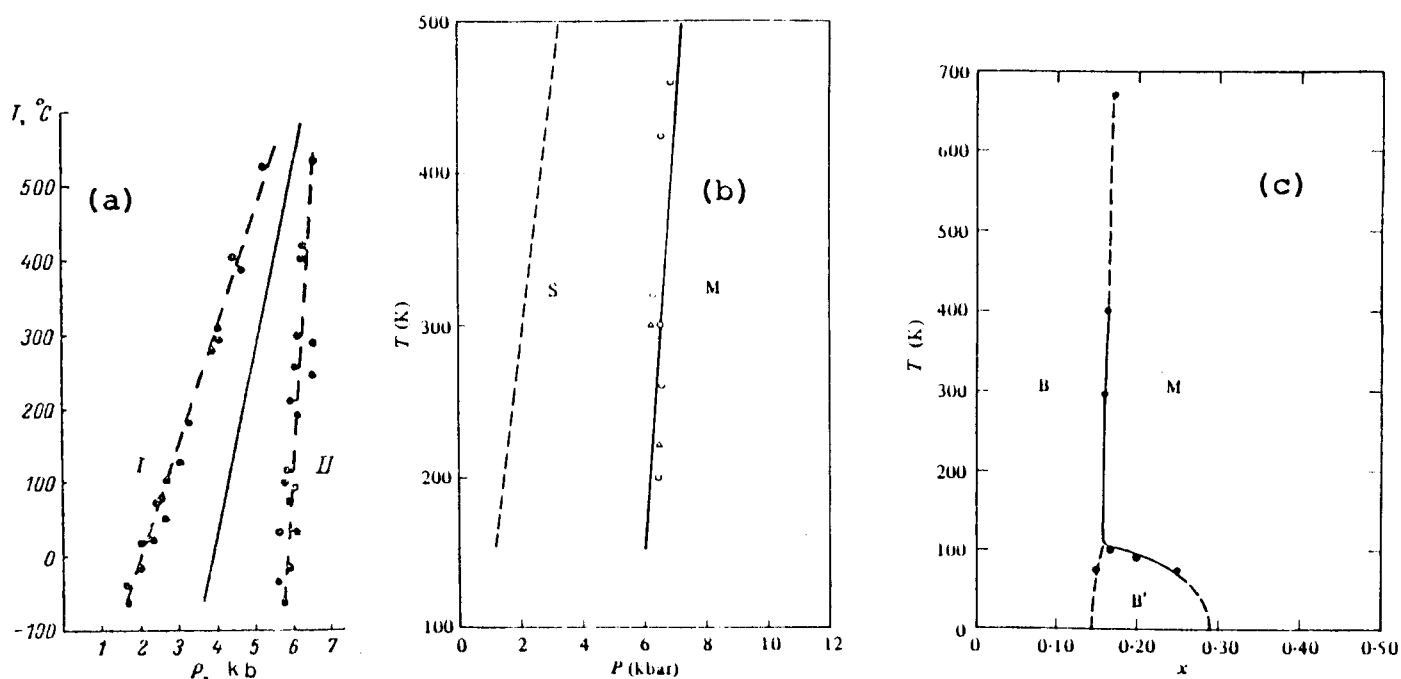


FIGURA I-12 : a) Diagrama de fases P-T del SmS (De Tonkov y Aptekar, 1974).

b) Diagrama de fases P-T del SmS (De Jayaraman y colaboradores, 1975a). c) Diagrama de estabilidad de fases x-T del sistema $Sm_{1-x}Gd_xS$ (De Jayaraman y colaboradores, 1975a).

tenemos los resultados referidos, en la parte a) los de Tonkov y Aptekar, en la b) los de Jayaraman et al., ambos para el SmS puro; y en la c) el diagrama T-x para el $\text{SmS}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ (Jayaraman et al., 1975 a).

Un compuesto "sustitucional" que ha sido ampliamente estudiado es el $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Se}$ (Reid et al., 1964; Avignon y Dumas, 1972; Dumas y Schlenken, 1974; Grushko et al., 1975) en el cual se han realizado mediciones de resistividad, efecto Hall, distintas propiedades eléctricas y ópticas, "corrimiento químico" de las líneas de rayos X, etc. Por otro lado los resultados de mediciones de resistividad en cristales mixtos de SmS - SmSe por Bucher y Maines (1972), los cuales se encuentran en la figura 13, fueron interpretados por

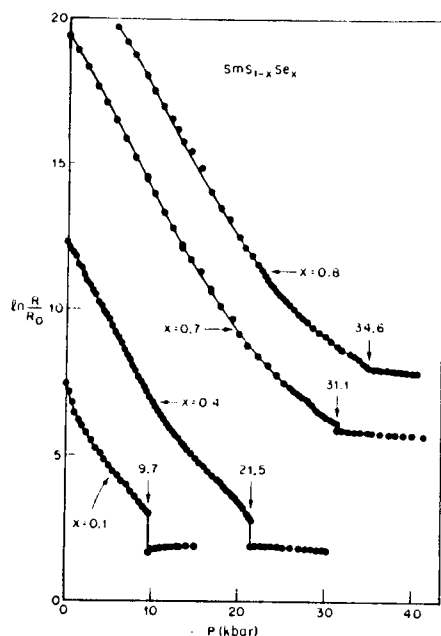


FIGURA I-13 : Representación de $\ln(R/R_0)$ en función de presión para varias composiciones del sistema $\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$. R y R_0 son las resistividades totales de las muestras medidas a presión P, y cero respectivamente. (De Bucher y Maines, 1972)

estos diciendo que la concentración crítica de $x=.8$ ($\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$) separa regiones de transiciones semiconductoras-metal de primer orden ($x<.8$), de los de segundo orden ($x>.8$). Esta interpretación adolece de fallas, y es más realista la que lleva a Tonkov y Aptekan (1974) a predecir la existencia de transiciones de primer orden en el SmSe y SmTe por debajo de temperatura ambiente.

Volviendo al parámetro de red, este es un indicador de lo que está sucediendo a nivel microscópico en estos sistemas, ya que refleja los cambios de tamaño del ion Sm, los cuales a su vez están

directamente relacionados con su estado de valencia. Los parámetros de red que caracterizan el SmS con Sm^{2+} y con Sm^{3+} son respectivamente 5.97 y 5.62 Å. Cualquier parámetro de red intermedio sugiere la existencia de una valencia intermedia del ión Sm. Mediciones de parámetro de red (Chatterjee et al., 1972; Holtzberg, 1973; Tao y Holtzberg, 1975); susceptibilidad magnética (Maple y Wohlleben, 1971; Tonnance et al., 1972; Tao y Holtzberg, 1975), espectroscopía por fotoemisión de rayos X (XPS) (Freeouf et al., 1974; Campagna et al., 1974, a,b,1976; Pollak et al., 1974; Rowe et al., 1976), estudios de efecto Mössbauer (Coey y Ghatak, 1975; Coey et al., 1975, 1976), han establecido firmemente que en la fase metálica de alta presión (o químicamente estabilizada) del SmS, el ión Sm no es completamente trivalente. En la figura 14 vemos el espectro de XPS para los tres calcógenuros

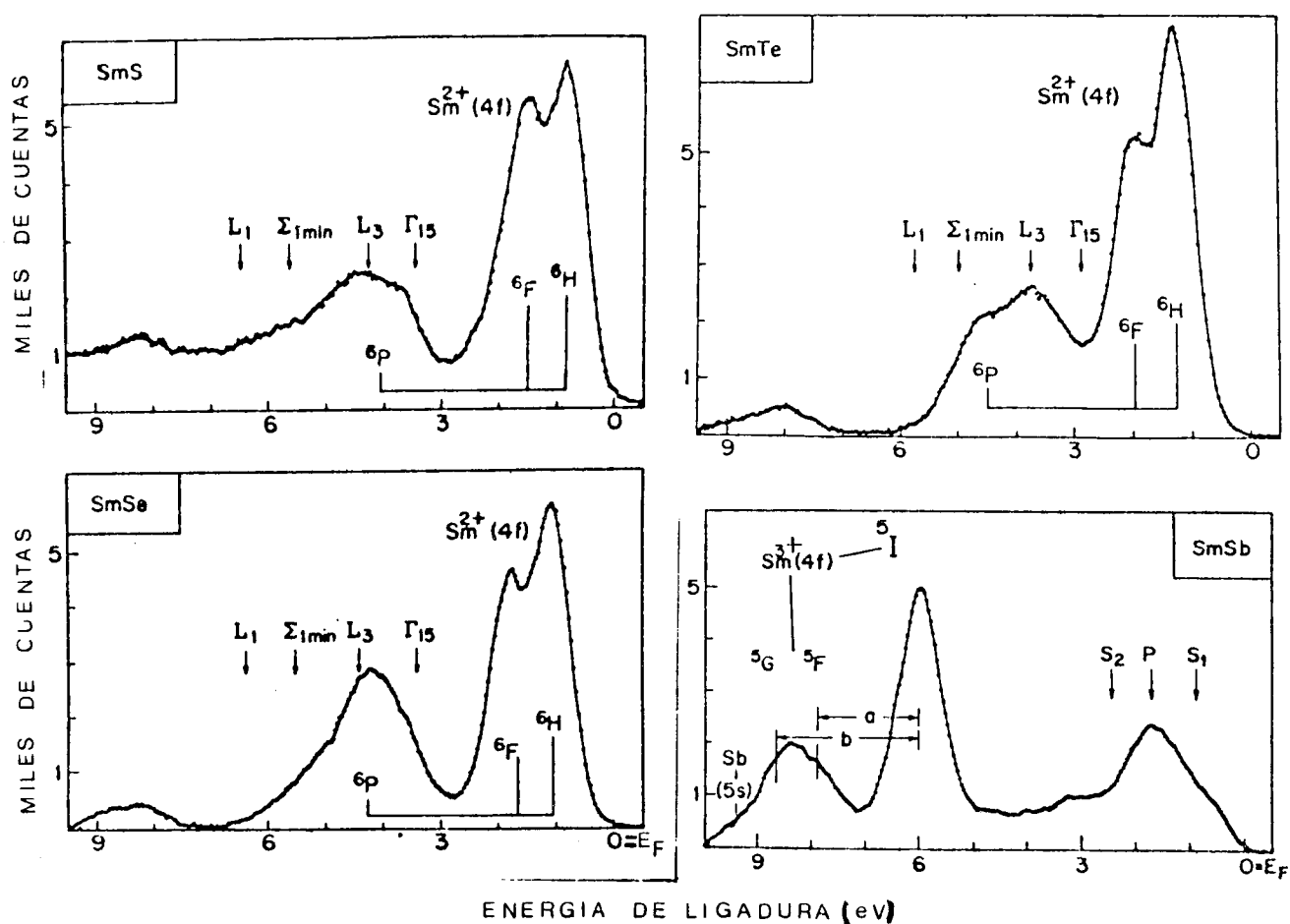


FIGURA I-14 : Espectro de fotoemisión de rayos-x (XPS) de alta resolución, de las bandas de valencia y multipletes 4f del SmS, SmSe, SmTe y SmSb. (De Campagna y colaboradores, 1974b)

//..

18.

SmS, SmSe y SmTe, comparados con el SmSb (en el cual el Sm es trivalente) y en la figura 15 los espectros de XPS para $\text{Sm}_{.85}\text{Th}_{.15}\text{S}$ y

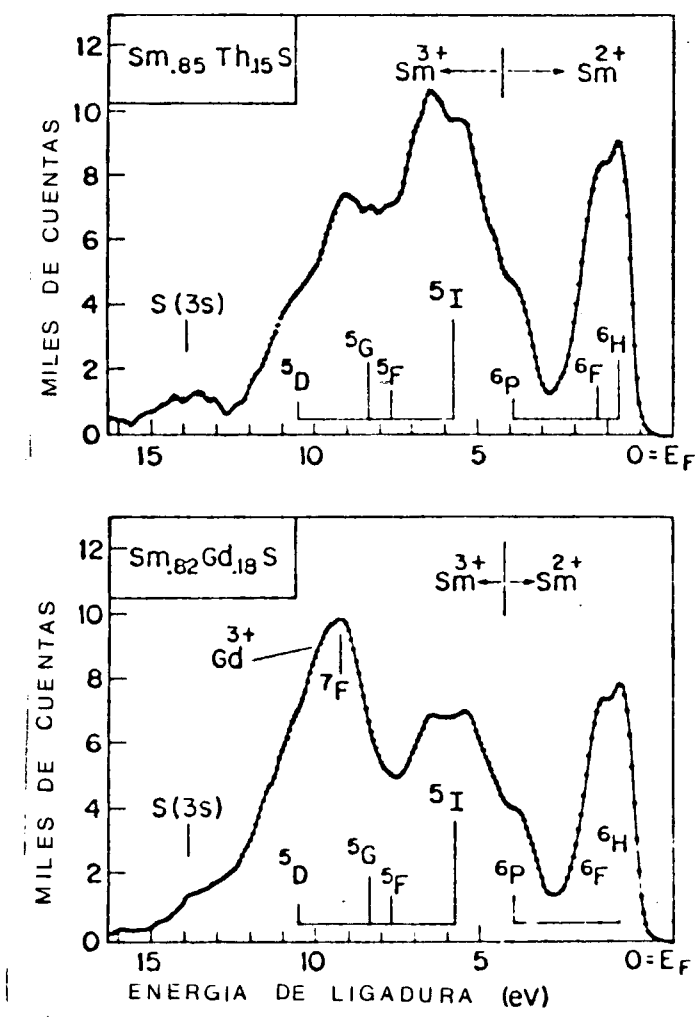


FIGURA I-15 : Coexistencia de iones divalentes y trivalentes de Sm en la fase metálica del SmS químicamente estabilizada, como se detecta por fotoemisión de rayos-x(XPS). (De Campagna y colaboradores, 1974a)

$\text{Sm}_{.82}\text{Gd}_{.18}\text{S}$, en los cuales se ha "estabilizado" la fase metálica, es posible ver la coexistencia de ambos estados de valencia (Sm^{2+} y Sm^{3+}).

En la figura 16 se ve el espectro Mössbauer del SmS a pre-

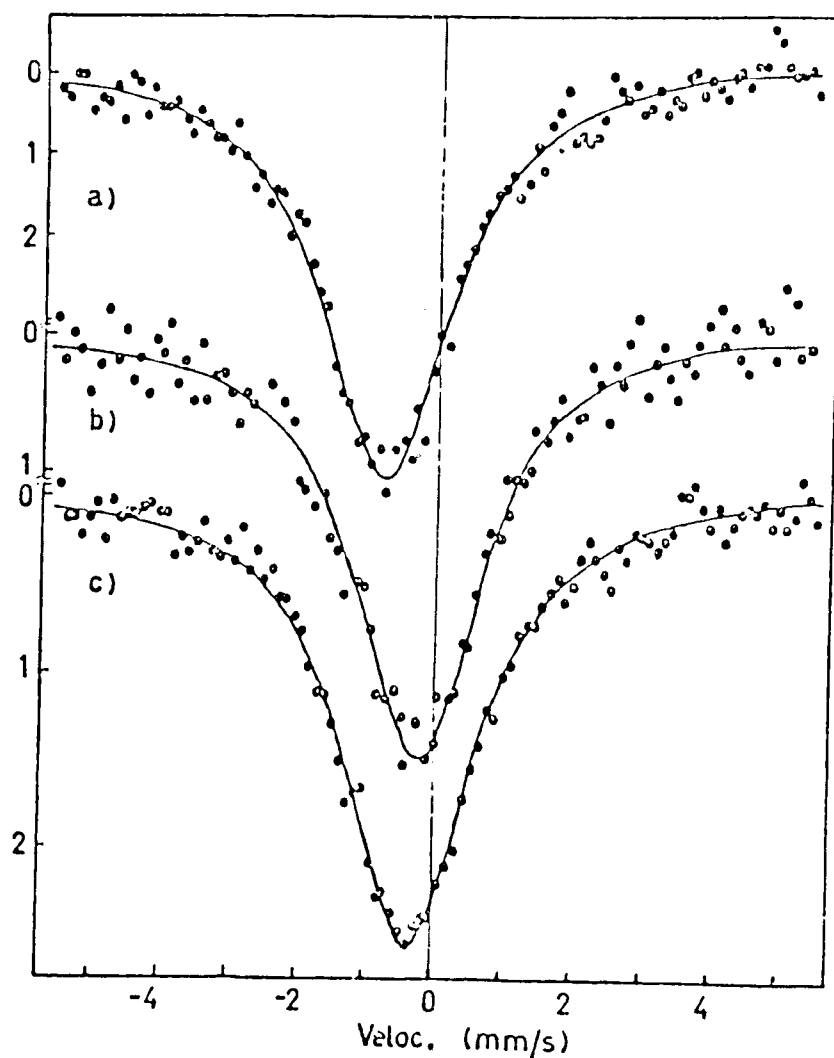


FIGURA I-16 : Espectro Mössbauer a temperatura ambiente : a) SmS a presión atmosférica, b) SmS a 11 kbars, y c) $\text{Sm}_{.77}\text{Y}_{.23}\text{S}$ a presión atmosférica. (De Coey y colaboradores, 1975)

sión atmosférica y a 11kbars, y del $\text{Sm}_{.77}\text{Y}_{.23}\text{S}$ a presión atmosférica.

Por otro lado el estudio de otras diversas propiedades ópticas (Holtzberg y Tomance, 1971; Kaldis y Wachter, 1972; Suryanarayanan et al., 1972; Guntherodt y Holtzberg, 1975,a,b; Smirnov et al., 1976) han permitido formarse una idea concreta sobre el esquema electrónico

de estos compuestos; en la figura 17 podemos ver dicho esquema.

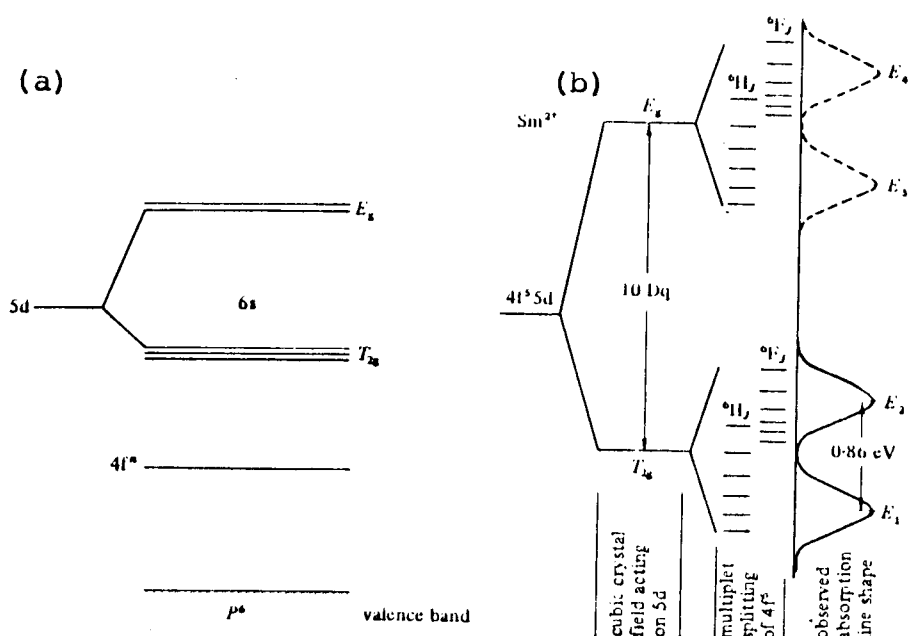


FIGURA I-17 : a) Aspecto general de la estructura de bandas de los monocalcogenuros de tierras raras divalentes. En el estado atómico la separación de los niveles $5d$ por campo cristalino es discreta como se ve, pero en el cristal se ensanchan para formar bandas. (De Methfessel y Mattis, 1968)

b) Separación por campo cristalino del $5d$ ($10Dq$) y del multiplete $4f^5$. Los picos de absorción representan transiciones del nivel $4f^6$ a los dos conjuntos de bandas que surgen de los estados indicados. (De Holtzberg y Torrance, 1972)

Este es similar al propuesto por Methfessel y Mattis (1968) para los monocalcogenuros de tierras raras, en general y por Wachter (1972) para los calcogenuros de Eu.

Otras mediciones en estos compuestos han sido las de módulo de Bulk, velocidad del sonido y propiedades elásticas (Melcher et al., 1975; Penney et al., 1976; Güntherodt et al., 1976), scattering

Raman electrónico (Nathan et al., 1975) y scattering inelástico de neutrones (Shapiro et al., 1975) que permiten estudiar las excitaciones Singlete $\rightarrow$ triplete en la fase semiconductora. Adsorción, conductividad y efecto Hall en "films" metálicos de SmS han sido medidos por Pohl et al. (1975), como así mismo la inducción de la transición de fase superficial en SmS por efecto de pulsos de laser (Pohl et al., 1974; Pohl y Wachter, 1975).

Si bien hemos visto que hay una gran cantidad de experimentos realizados en estos compuestos y otros relacionados (puede verse, por ejemplo, los trabajos con características de "review" de Methfessel y Mattis, 1968; Wachter, 1972; Holtzberg et al., 1973; Mott, 1974; Wohlleben y Coles, 1973; Jayaraman et al., 1975 b; Güntherodt, 1974, 1976; Varma, 1976; Wohlleben, 1976), se necesitan, sin embargo, mayor número de resultados experimentales para clarificar algunos puntos no totalmente aclarados como por ejemplo: la pendiente dT/dP en el diagrama de fases, las características de la fase de valencia intermedia, propiedades elásticas, etc.

Como resumen haremos un breve repaso de los resultados experimentales más destacables:

Mediciones de parámetro de red en función de presión indican una compresibilidad anómala, apareciendo una transición abrupta en el SmS. La resistividad en función de presión indica una transición semiconductor-metal, lenta para el SmSe y SmTe, y abrupta en el SmS.

La susceptibilidad magnética a temperatura ambiente medida en función de presión señala también la existencia de una transición. La susceptibilidad de la fase metálica se satura a bajas temperaturas, indicando un comportamiento típico de fases de valencia intermedia.

El calor específico de la fase metálica presenta un coeficiente del término lineal en T anormalmente alto, indicando que existe una contribución extra a la densidad de estados de la banda de conducción en el nivel de Fermi, atribuido al nivel 4f. Este es otro fenómeno típico de valencia intermedia.

Experimentos de XPS y efecto Mossbauer en la fase metálica (ya sea estabilizado químicamente o con presión) indican nuevamente un estado de valencia intermedia.

Como punto final, en la tabla I-1 se encuentran los valores de los parámetros relevantes de estos sistemas.

Tabla I - 1 : Valores de algunos parámetros relevantes de los monocalcogenuros de Samario, y de otros lantánidos como comparación.

Compuesto	Paramet Red (Å)	Modulo Bulk (kb)	Separación 4f - fondo Banda Cond (ev)	$\frac{dE_g}{dp} \left(\frac{\text{meV}}{\text{kb}} \right)$	Transición de Fase	V/V_0 para $E_g \rightarrow 0$
Eu Te	6.60	400±50	~ 2.	-12.0	NaCl C_s Cl ~ 110 kb	.58
Eu Se	6.19	520±50	~ 1.7	- 8.4	NaCl C_s Cl ~ 145 kb	.59
Eu S	5.97	610±50	~ 1.64	- 7.9	NaCl C_s Cl ~ 215 kb	.66
Eu O	5.14	1100±50	~ 1.12	- 4.4	Colapso Elect. ~ 300 kb	.77
Yb Te	6.36	460±50	~ 1.80	-11.±1	Colapso Elect. 150-200 kb	.65
Yb Sc	5.93	610±50	~ 1.50	-20.±1	Colapso Elect. 150-200 kb	.75
Yb S	5.68	720	~ 1.0	-6.±1	Colapso Elect. 150-200 kb	.77
Tm Te	6.34	460	0.2	-10.0	Colapso Elect. Continuo 1 - 40 kb	.95
Sm Te	6.60	400	0.7	-11.9	Colapso Elect. Continuo 1 - 60 kb	.85
Sm Se	6.22	520	0.5	-11.0	Colapso Elect. Continuo 1 - 50 kb	.92
Sm S	5.97	600	0.2	-10.0	Colapso Elect. Discontinuo 6.5 kb	.98
Gd S	5.56	1200±50	-	-	Metálico	-

I - 3) Situación Teórica

Desde el descubrimiento de la existencia de una transición semiconductor-metal en monocalcogenuros de Samario se han utilizado diversos esquemas para explicarla. El mecanismo electrónico aceptado en general es el de la promoción de un electrón de la capa 4f a la banda de conducción, tal como se deduce de la evidencia experimental. Es por ello que la posible tendencia a establecer analogías con una transición de Mott (Mott, 1968 y referencias allí citadas) no es correcta, ya que en el esquema de Mott se halla involucrada una sola banda, mientras que en estos compuestos se tienen, al menos, dos tipos de estados distintos, unos localizados y fuertemente correlacionados (4f), y otros itinerantes (5d-6s), debilmente hibridizados entre sí.

Un modelo que toma como punto de partida estados con las características de los arriba indicados, es el propuesto por Falicov y colaboradores (Falicov y Kimball, 1969; Ramirez, Falicov y Kimball, 1970). Este modelo propuesto para describir transiciones semiconductor-metal en SmB_6 y óxidos de metales de transición, permite obtener, en la aproximación de campo molecular, transiciones lentas y abruptas. Sobre la base de este modelo se realizaron las primeras discusiones de los resultados experimentales (Jayaraman et al., 1970,b; Bucher et al., 1971; Bucher y Maines, 1972). Posteriormente se desarrollaron diversos modelos dirigidos fundamentalmente a describir el fenómeno que estamos estudiando. Alascio y López (1974) sobre la base del modelo de Falicov-Kimball, introducen la dependencia de la energía respecto del volumen a través de considerar la energía de cohesión, estudiando los distintos tipos de transición que se presentan a $T=0$. Posteriores extensiones del modelo a temperatura finita, incluyendo términos de entropía magnética, permitieron obtener al diagrama de fases p-v (Wio, Alascio y López, 1975); como así también mejorar los resultados obtenidos para los sistemas puros, incluyendo los efectos de volumen sobre las bandas de energía, y obtener resultados en buen acuerdo con los datos experimentales para los sistemas dopados (Wio, 1976).

Anderson y Chui (1974) modificaron el esquema Friedel de una aleación elástica, considerando a los átomos de Sm en sus diferentes

estados de valencia (Sm^{2+} y Sm^{3+}) como impurezas de distinto tamaño, obteniendo que las tensiones involucradas pueden dar lugar a efectos anarmónicos que resultan en una fuerza atractiva que favorece la transición.

Otros autores que incluyen los efectos de volumen son Hirst (1974) y Varma y Heine (1975). El primero desarrolla su modelo sobre la base de un esquema de fluctuaciones interconfiguracionales, utilizando para introducir términos de energía que dependen de volumen la función "universal" de Birch (1952) (esta elección aparece como artificial ya que dicha función resulta de estudios realizados de transmisión de ondas sonoras en la estructura terrestre), obteniendo la relación P-V a temperatura nula, resultando transiciones lentas o abruptas dependiendo de los parámetros, e incluso estados metálicos con valencias no enteras. La extensión de este modelo a temperatura finita, realizada por Jefferson (1975, 1976) para estudiar tanto el SmS puro como el dopado, lleva a obtener una temperatura crítica muy baja, lo que se puede sospechar de los resultados a temperatura nula, dado el pequeño efecto de histéresis que se observa (si asimilamos las líneas teóricas de pérdida de estabilidad con el efecto de histéresis). Por su parte Varma y Heine basan su modelo en un esquema de Hubbard de dos bandas introduciendo una dependencia fenomenológica del módulo de Bulk, como así mismo del ancho de la banda, con el volumen, obteniendo la ecuación de estado a $T=0$. Si bien no consideran una interacción coulombiana del tipo de la propuesta por Falicov y Kimball, los términos anarmónicos que resultan dan una contribución equivalente. La baja histéresis observada a $T=0$ hace suponer que la temperatura crítica resultará baja como en el caso anterior.

Otro modelo, basado en una teoría fenomenológica de Scattering resonante, fue propuesta por Sicardi et al. (1975). Se considera un nivel $4f$ con ancho finito, que se anula por debajo de la banda de conducción. Un desplazamiento continuo del nivel hacia el fondo de la banda de conducción provoca un cambio discontinuo en la ocupación del nivel, cuando el mismo cruza el fondo de la banda. De sus resultados no es posible obtener transiciones lentas. Sin embargo si se incluye el corrimiento del nivel que resulte del cálculo en Hartree-Fock implícito en el modelo, las transiciones resultan siempre len-

tas, y no se presentan transiciones discontinuas.

Avignon y Ghatak (1975) introducen el efecto de hibridización en el modelo de Falicov y Kimball, pero consideran un nivel localizado de ancho constante, tanto en la fase semiconductora como en la metálica, lo cual si bien no es correcto, permite obtener resultados razonables para la ocupación. Por otra parte la forma de determinar la transición no es correcta, pues toman como referencia una de las líneas de pérdida de estabilidad, en vez de utilizar el criterio de Maxwell. Otros autores que estudian el efecto de hibridización en el modelo de Falicov-Kimball han sido Khomskii y Kocharjan (1976), Kanda et al, (1976), Goncalvez da Silva y Falicov (1975). Los primeros estudian la formación de pares excitámicos electrón-agujero, como también la existencia de un estado fundamental con mezcla de configuración, aún con hibridización nula, debido al efecto de la interacción coulombiana. Los segundos por su parte estudian a $T=0$ y en la aproximación de Hartree-Fock las funciones de Green que les permiten determinar la densidad de estados tanto de la banda de conducción como de los estados localizados, obteniendo transiciones lentas y abruptas. El único punto discutible es que han despreciado el efecto de hibridización sobre la banda de conducción. Da Silva y Falicov consideran el caso de ancho de banda nula lo cual si bien da resultados razonables para la ocupación, da lugar a una excesiva contribución de la entropía en la fase metálica.

Por su parte Kaplan y colaboradores (Kaplan y Mahanti, 1975; Mahanti, Kaplan y Barma, 1976; Barma, Kaplan y Mahanti, 1976) estudian un hamiltoniano de hibridización que corresponde a la promoción simultánea en dos sitios, dado que la simetría del cristal Cl Na da como resultado que los elementos de matriz de hibridización entre estados f y d se anulan al considerarlos en un mismo sitio, este efecto contribuye favorablemente a la transición.

Schweitzer (1975) ha estudiado, considerando el mecanismo de hibridización propuesto por Kaplan y colaboradores, la existencia de un estado fundamental que exhiba una mezcla de configuraciones, como así mismo la estabilidad de este estado respecto de la delocalización de electrones.

Stevens (1976) ha analizado las características de los estados a considerar en un Hamiltoniano que permita una descripción adeu

cuada del SmS, su esquema es similar al propuesto por Huber y Alascio (1976) para los compuestos en los cuales se presenta el fenómeno de valencia intermedia, y ambos se hallan fundamentados en ideas sugeridas por Hirst (1970). Jefferson y Stevens (1976) utilizan este esquema para estudiar en perturbaciones en V/T (donde V es el elemento de matriz de la hibridización) el efecto de la hibridización cuando la energía de excitación es nula, a altas temperaturas.

Por su parte Huber y Alascio estudian en perturbaciones en V/Δ (donde Δ es la energía de excitación), las correcciones a la energía libre y a las distintas propiedades físicas en el caso general, aplicado al caso particular del SmS por Wio y Olmedo (1976). Bringer realiza un análisis perturbativo similar, a temperatura nula, para un sistema de Spin $1/2$, utilizando el criterio correcto de comparar las energías libres en ambas fases.

El modelo que se desarrolla en este trabajo permite dar una descripción cualitativamente correcta de la transición, sobre la base del modelo de Falicov y Kimball, introduciendo los términos de dependencia de energía con el volumen en forma mucho más consistente que los métodos fonomenológicos utilizados en otros modelos.

CAPITULO II

II - 1) Modelo de Falicov y Kimball para transición Semiconductor-Metal

Tomaremos como punto de partida el esquema propuesto por Falicov y Kimball (Falicov y Kimball, 1969; Ramirez, Falicov y / Kimball, 1970) para transiciones semiconductoras-metal. Repasaremos brevemente cuales son los fundamentos de este modelo.

Se suponen dos tipos distintos de estados, unos localizados y otros itinerantes. Los estados de una partícula relevantes consisten entonces de (a) bandas de conducción, formados por estados de Bloch (extendidos), y (b) un conjunto de estados localizados centrados en los sitios de la red ocupados por los iones metálicos (en nuestro caso Sm). Para $T \rightarrow 0$ dado que se supone que los estados localizados son de menor energía que los de conducción, se tendrá el estado fundamental en el cual dichos estados están ocupados, y vacía la banda de conducción. Se tendrá entonces que las excitaciones de cuasipartículas corresponden, ya sea a agujeros localizados, o electrones itinerantes en la banda de conducción.

Las interacciones importantes son:

i) Interacción coulombiana $f - f$ en un mismo átomo, que se caracteriza por medio de un parámetro U . Esta interacción es la que determina el carácter fuertemente correlacionado de los estados f . Al estar el estado de una partícula a una distancia E del nivel de Fermi, el de dos partículas estará a una energía $E + U$ / aproximadamente. Dado que $U \gg E$, se considera $U \rightarrow \infty$.

ii) Interacción coulombiana entre electrones (o agujeros) localizados y electrones de conducción. Esta interacción es menor que la anterior (un orden de magnitud o más), y se la considera en la aproximación de campo medio molecular o de Hartree-Fock. Se lo supone, además, constante e independiente de la energía. Dicha /

..//

//..

2.

interacción es positiva (repulsiva) entre electrones y negativa (atractiva) entre electrones y huecos.

iii) Las interacciones son de corto alcance, es decir son no nulas solo para cuasipartículas que estén en una misma celda del cristal.

Si bien en el caso de tener un semiconductor, con las características arriba indicadas, es de gran importancia conocer / la verdadera dependencia en energía del fondo de la densidad de estados de la banda de conducción; a fin de simplificar el tratamiento analítico en una primera etapa, se considera una densidad de estados rectangular. Se verá posteriormente cual es el efecto de considerar una densidad de estados más adecuada en relación / al problema que nos ocupa.

Teniendo una descripción cualitativa de cuales son los aspectos esenciales del modelo, pasaremos a analizar su comportamiento termodinámico.

II - 2) Comportamiento Termodinámico del Modelo de Falicov y Kimball y comentarios.

El comportamiento termodinámico del modelo como fuera ya estudiado por Falicov y colaboradores, está basado en los resultados de Strässler y Kittel (1965), quienes estudiaron, a través de un esquema simple, los posibles tipos de transiciones a la aproximación de campo molecular. Para la determinación de la transición es conveniente analizar la energía libre del sistema como función de la ocupación termodinámica (probabilidad de ocupación), ya sea de electrones o de huecos, de los niveles localizados, ya que la misma es el parámetro de orden adecuado al problema.

Consideraremos subsistemas con un estado fundamental de energía ϵ_0 y degeneración g_0 cuando no hay huecos; y de energía ϵ_1 y degeneración g_1 cuando han perdido un electrón (o sea / hay un hueco). La banda de conducción, que estará vacía si el sistema está en su estado fundamental, y con un electrón en caso contrario, se extenderá de energías 0 a W , con un número α de esta-

..//

//..

3.

dos. Si con n_1 denotamos el número de subsistemas, del total N , que han perdido un electrón, el parámetro de orden que describirá al sistema será:

$$n = n_1/N$$

El número de arreglos independientes que tienen n_1 subsistemas con un hueco es:

$$g_1^{n_1} g_0^{N-n_1} [N!/n_1! (N-n_1)!]$$

por lo tanto la entropía $S_L(n)$, será para $n_1 \gg 1$.

$$S_L(n) = -kN\{n \ln n + (1-n) \ln (1-n) - n \ln g_a - (1-n) \ln g_0\}$$

(II-1)

La entropía asociada a la banda será (Alascio, Grünfeld y López, 1972):

$$S_c = -k \int D(\epsilon) \{n(\epsilon) \ln n(\epsilon) + [1-n(\epsilon)] \ln [1-n(\epsilon)]\} d\epsilon \quad (II-2)$$

La energía del sistema estará dada por:

$$E = N\{\epsilon_0(1-n) + \epsilon_1 n\} + \int D(\epsilon) n(\epsilon) \epsilon d\epsilon - Gn \int D(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon \quad (II-3)$$

donde el último término corresponde a la atracción colombiana entre electrones de conducción y huecos localizados. La energía libre será entonces:

$$F = \{E - T(S_L(n) + S_c)\} / N \quad (II-4)$$

La minimización de esta energía libre respecto de la función distribución de estados de la banda $n(\epsilon)$, sujeta a la condición de vínculo:

$$nN = \int D(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon \quad (II-5)$$

nos da:

$$\frac{\delta F}{\delta n(\epsilon)} = \epsilon - Gn + kT \ln \left[\frac{n(\epsilon)}{1-n(\epsilon)} \right] - \xi = 0 \quad (II-6)$$

donde ξ es el multiplicador de Lagrange que da cuenta de la condición (5). Esto lleva a la relación:

//..

4.

$$n(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon - Gn - \xi}{kT}\right)} \quad (\text{II-7a})$$

Si reemplazamos la función de tipo Fermi, por una función escalón (lo que implica despreciar la entropía de la banda de conducción),

$$n(\epsilon) = \theta(\xi + Gn - \epsilon) \quad (\text{II-7b})$$

donde $\bar{\epsilon} = \epsilon - Gn$ corresponde a las energías de las cuasipartículas corregidas por la interacción coulombiana con los huecos localizados. Dado que la densidad de estados es: $D(\epsilon) = N^\alpha / W$, se tendrá

$$\begin{aligned} E &= N\{\epsilon_0 + (\epsilon_1 - \epsilon_0)n - Gn^2 + \frac{\alpha}{W} \int_0^{\xi + Gn} \epsilon d\epsilon\} \\ &= N\{\epsilon_0 + \Delta n - Gn^2 + \frac{\alpha}{2W} [\xi + Gn]^2\} \end{aligned} \quad (\text{II-8a})$$

Al reemplazar (II-7b) en la expresión (II-5) se obtiene:

$$\xi = \epsilon_{\text{Fermi}} = \left(\frac{W}{\alpha} - G\right)n$$

con lo que la expresión para la energía se reduce a:

$$E = E_0 + N\{\Delta n + Bn^2\} \quad (\text{II-8b})$$

donde $E_0 = N\epsilon_0$ es la energía del estado fundamental, $\Delta = \epsilon_1 - \epsilon_0$ es la diferencia de energía entre los dos estados y $B = \frac{W}{2\alpha} - G$.

La expresión para la energía libre queda entonces, tomando la energía del estado fundamental como cero:

$$F = \Delta n + Bn^2 + kT\{n \ln n + (1-n) \ln(1-n) - n \ln g_1 - (1-n) \ln g_0\} \quad (\text{II-9})$$

El valor de n de equilibrio está dado por la condición $\partial F / \partial n = 0$, ó sea:

$$\Delta + 2Bn + kT\left\{\ln\left(\frac{n}{1-n}\right) - \ln(g_1/g_0)\right\} = 0 \quad (\text{II-10a})$$

que se puede reescribir como:

$$n = 1 / \{ 1 + \exp \left[\frac{\Delta + 2Bn - kT \ln(g_1/g_0)}{kT} \right] \} \quad (\text{II-10b})$$

De esta expresión, que en general tiene tres soluciones, es posible obtener los valores de n , de equilibrio, en función de temperatura, o del parámetro Δ , el cual puede ser variado experimentalmente con presión.

Analizando la energía libre dada por (II-9) se puede mostrar que el tipo de transición está determinada por el signo de B . (Alascio, Grünfeld y López, 1972). Si B es positiva se tendrá, en todo el rango de temperaturas, transiciones lentas; mientras que si B es negativo, se tendrán transiciones de primer orden para temperaturas menores que $T_c = -B/2k$. Si $g_1 > g_0$, para un dado valor de Δ es posible obtener una transición de primer orden a una fase metálica aumentando temperatura; mientras que para $g_1 < g_0$, el mismo efecto se presentará disminuyendo temperatura.

De lo expuesto se desprende que la interacción coulombiana entre huecos localizados y electrones itinerantes, como así mismo la entropía de Spin asociada a los estados localizados, determina el mecanismo para la existencia de transiciones de fase de 1er. orden.

Si bien el aspecto cualitativo de la transición semiconductor-metal puede ser descripto a través del modelo, se presentan algunas deficiencias, por ejemplo:

- i) No es posible explicar las propiedades magnéticas de la fase metálica (en general los fenómenos que se presentan en estado de valencia intermedia).
- ii) Desde un punto de vista microscópico, es necesario considerar los parámetros como función del volumen atómico (o del parámetro de red) y obtener la dependencia con la presión mediante la ecuación de estado del sistema (Alascio y López, 1974; Wio, Alascio y López, 1974).

En lo que sigue tomaremos como punto de partida este modelo, pero introduciéndole algunas modificaciones, de forma de dar una descripción cualitativa más correcta de la transición.

II - 3) Hamiltoniano Modelo

i) Descripción de los estados electrónicos

La descripción completa de todos los estados, e interacciones electrónicas que surgen al considerar estos compuestos, y en general la de los compuestos y aleaciones de tierras raras en las cuales se presenta el fenómeno de valencia intermedia; es prácticamente imposible. Por ello se hace necesario un formalismo que permita una adecuada descripción de los estados iónicos y seleccionar aquellos relevantes al problema tratado. La importancia de una correcta descripción de los estados iónicos, como punto de partida en cualquier tipo de cálculo de propiedades en este tipo de sistemas fue primeramente señalada por Hirst (1970).

Sin embargo, en soluciones sólidas o compuestas, las interacciones entre el ión de la tierra rara y el medio en el cual se halla, producen una mezcla de estos estados. Hirst ha señalado que se producen grandes anomalías, siempre que la mínima energía de excitación para promover un electrón desde el estado iónico a la banda de conducción, sea menor o del orden del valor de la interacción de mezcla. Este valor es proporcional al cuadrado del elemento de matriz del Hamiltoniano entre los estados iónicos involucrados. Dado que el carácter iónico de los estados está bien determinado, es necesario desarrollar una descripción de la mecánica estadística de estos sistemas, tomando como punto de partida los estados iónicos altamente correlacionados.

Esta descripción ha sido desarrollada por Huber y Alascio (1976) y será la que utilizaremos en nuestros cálculos.

Haremos una breve revisión de esta descripción.

Por simplicidad consideraremos solamente el caso de una impureza aislada en una matriz cristalina, para el caso que nos interesa, que corresponde a un sistema "concentrado", la generalización es inmediata.

Para realizar una apropiada descripción de los estados de muchas partículas, dos tipos de estados son relevantes.

- a) Estados atómicos "l", localizados, altamente correlacionados, que se suponen octogonales para distintos sitios de la red.
- b) Estados de banda correspondientes a electrones itinerantes. Se debe notar que los estados de muchas partículas, incluyen implícitamente los electrones en las capas completas.

Los estados de muchas partículas para los orbitales localizados se construyen de la forma:

$$|l^P, LSJM\rangle = \sum_{m_1\sigma_1, \dots, m_p\sigma_p} b(LSJM; m_1\sigma_1, \dots, m_p\sigma_p) f_{m_1\sigma_1}^\dagger \dots f_{m_p\sigma_p}^\dagger \quad (\text{II-11})$$

donde $f_{m\sigma}^\dagger$ son los operadores de creación en los estados localizados y $b(LSJM, m\sigma\dots)$ son los coeficientes de acoplamiento requeridos para formar el estado de p partículas, orbital L , Spin S , momento angular total J , y componente según z M . Los estados con diferente número N de electrones en la banda para cada estado partículas $LSJM$ de la configuración l^P , se obtiene de:

$$|\{\vec{k}, \sigma\}^N; l^P, LSJM\rangle = C_{\vec{k}_1\sigma_1}^\dagger \dots C_{\vec{k}_N\sigma_N}^\dagger |l^P, LSJM\rangle \quad (\text{II-12})$$

El Hamiltoniano puede ser escrito en función de operadores de proyección sobre estos estados en la forma: $H = H_0 + H_{\text{hyb}}$, donde

$$H_0 = \sum_{\{\vec{k}, \sigma\}^N} | \{\vec{k}, \sigma\}^N, l^P LSJM \rangle E_{\{\vec{k}, \sigma\}^N, l^P LSJM} \langle \{\vec{k}, \sigma\}^N, l^P LSJM | \quad (\text{II-13a})$$

$$H_{\text{hyb}} = \sum_{\substack{\vec{k}, \sigma \\ L'S'J'M'}} \left\{ C_{\vec{k}, \sigma}^+ | \{\vec{k}, \sigma\}^{N, \ell P_{\text{LSJM}}} \rangle V_{\substack{\vec{k}, \sigma \\ \{\vec{k}, \sigma\}^{N_{\text{LSJM}}} \\ L'S'J'M'}} \right. \\ \left. \langle \{\vec{k}, \sigma\}^{N, \ell P+1} L'S'J'M' | + \text{h.c.} \right\} \quad (\text{II-13b})$$

El Hamiltoniano H resulta esencialmente separado en dos partes: H_0 que es diagonal en el número de electrones en los estados localizados y de banda, y H_{hyb} que describe la parte restante del Hamiltoniano microscópico completo, excepto aquellos términos que cambian el número de electrones localizados (y de banda) en más de dos. La energía de excitación necesaria para promover el cambio de un electrón localizado a la banda, puede ser muy pequeña. Por el contrario, la energía necesaria para cambiar el número de electrones localizados en dos, es por lo menos del orden de la repulsión colombiana entre electrones localizados, consecuentemente, los términos correspondientes en el Hamiltoniano no juegan papel alguno.

$E\{\vec{k}, \sigma\}^{N, \ell P_{\text{LSJM}}}$ son las energías correspondientes al estado con N electrones en la banda y p en el orbital localizado (ambos números son enteros) con los números cuánticos LSJM. Las interacciones básicas que se suponen incluidas en esta energía son: las energías cinética y de una partícula de los electrones, más la interacción colombiana entre electrones, como así mismo el acoplamiento Spin-órbita (sólo para electrones localizados) en la presencia de un campo magnético externo.

$$V_{\substack{\vec{k}, \sigma \\ \{\vec{k}, \sigma\}^{N_{\text{LSJM}}} \\ L'S'J'M'}}$$

da lugar a la transferencia de un electrón de la banda de conducción al estado localizado y viceversa. Generalmente este parámetro puede depender de la ocupación, tanto de los estados de banda como de los localizados no involucrados en el proceso de transferencia.

//..

9.

Si no consideramos la interacción coulombiana entre electrones localizados y de conducción, podremos escribir:

$$E_{\{\vec{k}, \sigma\}^N, \ell^p \text{LSJM}} = E_{\{\vec{k}\sigma\}^N} + E_{\ell^p \text{LMJM}}$$

Además si anuláramos la correlación entre electrones de conducción y redujéramos el Hamiltoniano de hibridización al de una partícula, arribaríamos a un Hamiltoniano tipo Anderson (1961). Despreciando las interacciones electrónicas en la banda, usaremos una representación mixta, en la cual mantendremos los operadores de proyección para describir los estados localizados, y los estados de banda los describiremos por operadores en segunda cuantificación. El Hamiltoniano reducido se podrá escribir:

$$H_{\text{red}} = H_{\text{loc}} + H_{\text{band}} + \tilde{H}_{\text{hyb}} = H_0 + \tilde{H}_{\text{hyb}} \quad (\text{II-14a})$$

donde

$$H_{\text{loc}} = \sum_{\substack{p, k_p, M(k_p) \\ \{\vec{k}, \sigma\}^N}} E_{p, k_p, M(k_p)} |\{\vec{k}, \sigma\}^N, p, k_p, M(k_p)\rangle \langle \{\vec{k}\sigma\}^N, p, k_p, M(k_p)| \quad (\text{II-14b})$$

donde usamos k_p para describir al conjunto LSJ de la configuración con p electrones localizados, $M(k_p) = M$ y $E_{p, k_p, M(k_p)} = E_{\ell^p \text{LSJM}}$

$$H_{\text{band}} = \sum_{\vec{k}\sigma} E_{\vec{k}\sigma} C_{\vec{k}\sigma}^+ C_{\vec{k}\sigma} \quad (\text{II-14c})$$

y

$$\tilde{H}_{\text{hyb}} = \sum_{p, k_p, M(k_p), k_{p+1}, M(k_{p+1})} \left\{ V_p^{\vec{k}\sigma}(k_p, M(k_p); k_{p+1}, M(k_{p+1})) \times \right. \\ \left. \times C_{\vec{k}, \sigma}^{\dagger} \left| \{ \vec{k}\sigma \}^N, p, k_p, M(k_p) \right\rangle \left\langle \{ \vec{k}, \sigma \}^N, p+1, k_{p+1}, M(k_{p+1}) \right| + \text{hc} \right\} \quad (\text{II-14d})$$

ii) Expresión del Hamiltoniano

De acuerdo a lo anteriormente desarrollado, y al esquema de niveles conocido para el Sm en ambas fases, el Hamiltoniano modelo adaptado tendrá la forma:

$$H = H_{\text{banda}} + H_{\text{loc}} + H_{\text{coul}} + H_{\text{hyb}} \quad (\text{II-15})$$

donde

$$H_{\text{banda}} = \sum_{k_1 \sigma} \epsilon_{k\sigma} C_{k\sigma}^{\dagger} C_{k\sigma} \quad (\text{II-15a})$$

describe los estados de conducción como ya hemos visto. Para los localizados se debe recordar que los estados relevantes en ambas fases son, en la fase aislante el estado fundamental con $J=0$, y el primer excitado con $J=1$, que se encuentra a una energía de aproximadamente 410°K del primero (Bader et al., 1973) (Birgeneau et al., 1972). En la fase metálica, el estado fundamental tiene un $J=5/2$ que es separado por campo cristalino en un duplete Γ_7 y un cuadruplete Γ_8 unos 165 K por encima del primero (Bader et al., 1973). Simplificaremos la notación de los estados proyectados a fin de facilitar el algebra. Así $|j, N\rangle$ indicará el estado N (que incluye los números cuánticos: $p, LSJM$) del ión Sm en el sitio j . De acuerdo a esto se tiene:

$$H_{loc} = \sum_j \{ E_0 |j,0\rangle\langle j,0| + \sum_M E_M |j,M\rangle\langle j,M| + \\ + \sum_{R_2} E_{R_2} |j, R_2\rangle\langle j, R_2| + \sum_{R_4} E_{R_4} |j, R_4\rangle\langle j, R_4| \} \quad (II-15b)$$

donde los dos primeros términos corresponden al ion Sm^{2+} , con $J=0$ y $J=1$ respectivamente; y los dos últimos al Sm^{3+} , duplete y cuadruplete respectivamente.

El término de interacción colombiana entre estados localizados y de conducción, lo escribiremos como atracción entre agujeros localizados y electrones de conducción, con lo que quedará:

$$H_{loc} = - \sum_{jR_S} \sum_{kk'} \frac{G}{N} e^{+i(k-k')R_j} |j, R_S\rangle\langle j, R_S| C_{k\sigma}^\dagger C_{k'\sigma} \quad (II-15c)$$

donde R_S incluye la suma sobre los R_2 y R_4 .

Por último, el término de hibridización está dado por:

$$H_{hyb} = \sum_{jk\sigma NR} \{ V_{jk\sigma}^{NR} C_{k\sigma}^\dagger |j, R\rangle\langle j, N| + V_{jk\sigma}^{NR*} |j, N\rangle\langle j, R| C_{k\sigma} \} \quad (II-15d)$$

donde N incluye suma sobre $J=0$ y todas las proyecciones del $J=1$, y R incluye la suma sobre R_2 y R_4 . En esta primera etapa no consideraremos este término. El Hamiltoniano que consideraremos será entonces:

$$H_0 = H_{band} + H_{loc} + H_{coul} \quad (II-15')$$

II - 4) Resolución por medio de funciones de Green - Aproximación de Hartree Fock para la interacción Coulombiana.

Definiremos las probabilidades de ocupación de cada uno de los estados localizados considerados como:

$$\begin{aligned}
P_0 &= \frac{1}{N} \sum_j \langle |j,0\rangle \langle j,0| \rangle \\
P_M &= \frac{1}{N} \sum_j \langle |j,M\rangle \langle j,M| \rangle \\
P_{R_S} &= \frac{1}{N} \sum_j \langle |j,R_S\rangle \langle j,R_S| \rangle
\end{aligned}
\tag{II-16}$$

donde $\langle A \rangle = \text{tr} \{ e^{-\beta H_0} A \} / \text{tr} e^{-\beta H_0}$, y tenemos la condición de normalización:

$$P_0 + \sum_M P_M + \sum_{R_2} P_{R_2} + \sum_{R_4} P_{R_4} = 1 \tag{II-17}$$

El número medio de huecos en los estados localizados, está dado por:

$$n = \sum_{R_2} P_{R_2} + \sum_{R_4} P_{R_4} = 1 - (P_0 + \sum_M P_M) \tag{II-18}$$

Para determinar el valor medio termodinámico de n , utilizaremos el método de las funciones de Green, para lo cual definiremos los operadores de "creación" y "destrucción":

$$F_{NR}^{(j)+} = |j,N\rangle \langle J,R| \quad ; \quad F_{NR}^{(j)} = |j,R\rangle \langle j,N| \tag{II-19}$$

donde N indica los estados con $J=0,1$ del Sm^{2+} , y R los R_2 y R_4 del Sm^{3+} . En la notación de Zubarev (1960) tendremos:

$$G_{NR}^{(j)}(t) = \langle\langle F_{NR}^{(j)}(t) ; F_{NR}^{(j)+}(0) \rangle\rangle \tag{II-20}$$

$$G_{k\sigma,k'\sigma'}(t) = \langle\langle C_{k\sigma}(t) ; C_{k'\sigma'}^\dagger(0) \rangle\rangle$$

Estas funciones de Green están conectadas con los propagadores de un electrón puesto en el estado N perteneciente a la configuración $4f^6$, a un estado R con un electrón menos, de la configuración $4f^5$; y al de un electrón de conducción puesto en el estado $(k'\sigma')$ a un estado $(k\sigma)$ respectivamente.

La ecuación de movimiento para la transformada de Fourier de las funciones de Green dadas por (II-20) es (Zubarev, 1960):

$$\omega \ll A; B \gg_{\omega} = \frac{\langle [A; B]_{\pm} \rangle}{2\pi} + \ll [A; H_0]_{\pm}; B \gg \quad (\text{II-21})$$

donde $[]_{\pm}$ indica conmutador si -, y anticonmutador si +. Para dichas funciones de Green se tendrá:

$$\begin{aligned} \omega G_{NR}^{(j)}(\omega) &= \frac{P_N + P_R}{2\pi} + (E_N - E_R) G_{NR}^{(j)}(\omega) + \\ &+ \frac{G}{N} \sum_{kk', \sigma} e^{+i(k-k')R_j} \ll F_{NR}^{(j)} C_{k\sigma}^{\dagger} C_{k', \sigma} | F_{NR}^{(j)+} \gg \end{aligned} \quad (\text{II-22a})$$

$$\omega G_{k\sigma, k'\sigma'}(\omega) = \frac{\delta k k' \delta \sigma \sigma'}{2\pi} + \epsilon_{k\sigma} G_{k\sigma, k'\sigma'}(\omega) - \quad (\text{II-22b})$$

$$- \frac{G}{N} \sum_{k_1 R_j} e^{i(k-k_1)R_j} \ll |j, R\rangle \langle j, R| C_{k_1 \sigma} | C_{k', \sigma'}^{\dagger} \gg$$

Las funciones de Green de orden superior que aparecen debido a la interacción Coulombiana (los dos últimos términos de (II-22a) y (II-22b)), los desacoplaremos en una forma simple, que veremos luego es equivalente a la aproximación de Hartree-Fock. De esta forma se linealiza el problema de muchos cuerpos, suponiendo que los electrones de conducción se mueven en un potencial autoconsistente en el cual se incluye el efecto de los huecos localizados y viceversa. Dicho desacople es el siguiente:

$$\ll F_{NR}^{(j)} C_{k\sigma}^{\dagger} C_{k', \sigma}; F_{NR}^{(j)+} \gg \approx \delta k k' \langle C_{k\sigma}^{\dagger} C_{k\sigma} \rangle G_{NR}^{(j)}(\omega) \quad (\text{II-23a})$$

$$\ll |j, R\rangle \langle j, R| C_{k_1 \sigma}; C_{k', \sigma'}^{\dagger} \gg \approx \langle |j, R\rangle \langle j, R| \rangle G_{k_1 \sigma; k', \sigma'}(\omega) \quad (\text{II-23b})$$

Reemplazando estas expresiones en las (22) se tiene:

$$\left[\omega - (E_N - E_R + G_N) \right] G_{NR}^{(j)}(\omega) = \frac{P_N^+ P_R}{2\pi} \quad (\text{II-24a})$$

$$\left[\omega - \varepsilon_{k\sigma} + G_N \right] G_{k\sigma k'\sigma'}(\omega) = \frac{\delta k k' \delta \sigma \sigma'}{2\pi} \quad (\text{II-24b})$$

donde se ha utilizado la relación $n = \frac{1}{N} \sum_{k\sigma} \langle C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma} \rangle$, y se ha tomado $\langle |j, R\rangle \langle j, R| \rangle$ independientemente de j , o sea, se han tomado todos los sitios como equivalentes.

Para obtener los valores medios termodinámicos de los operadores, tal como se indican por ejemplo en la ecuación de movimiento (II-21), se utiliza la relación para la función de correlación (Zubarev, 1960).

$$\langle B(0) A(t) \rangle = i \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) e^{-i\omega t} \left[\langle \langle A; B \rangle \rangle_{\omega + i\epsilon} - \langle \langle A; B \rangle \rangle_{\omega - i\epsilon} \right] d\omega \quad (\text{II-25})$$

donde $f(\omega) = 1/[1 + \exp[\beta(\omega - \mu)]]$ es la función de Fermi, y μ el potencial químico. De acuerdo con esto, las funciones de correlación asociadas a las funciones de Green anteriores (II-24a y b) serán:

$$\frac{1}{N} \sum_j \langle F_{NR}^{(j)+} F_{NR} \rangle = P_N = \frac{1}{N} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \left[G_{NR}^{(j)}(\omega + i\epsilon) - G_{NR}^{(j)}(\omega - i\epsilon) \right] d\omega \quad (\text{II-26a})$$

$$n_{k\sigma} = \langle C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma} \rangle = i \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \left[G_{k\sigma k\sigma}(\omega + i\epsilon) - G_{k\sigma, k\sigma}(\omega - i\epsilon) \right] d\omega \quad (\text{II-26b})$$

Se tiene la relación simbólica, para $s \rightarrow 0$ ($s > 0$):

$$\frac{1}{\omega - E \pm i\epsilon} = \text{v.p.} \frac{1}{\omega - E} \pm i\pi \delta(\omega - E) \quad (\text{II-27})$$

donde v.p. denota valor principal de la integral. Utilizando esta relación, las expresiones (II-26a y b) se reducen a:

$$P_N = (P_N + P_R) f(E_N - E_R + Gn) \quad (\text{II-28a})$$

$$n_{k\sigma} = f(\epsilon_{k\sigma} - Gn) \quad (\text{II-28b})$$

La densidad de estados de la banda de conducción está dado por:

$$D_b^\sigma(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k \delta(\omega - \epsilon_{k\sigma} + Gn) \quad (\text{II-29})$$

donde la suma sobre k se debe realizar sobre la primer zona de Brillouin. La expresión de la densidad de estados indica que la banda se desplaza en una energía $-Gn$, sin deformarse.

Si consideramos el caso de campo magnético exterior nulo, los estados de una misma configuración que difieren tan solo en la proyección de su momento angular total según z, serán degenerados. Así los estados con $J=1$ (de la configuración $4f^6$) tendrán una energía E_1 ; los correspondientes a R_2 y R_4 (de la configuración $4f^5$) tendrán energías E_2 y E_4 respectivamente, y serán equivalentes en cada caso, por lo que la expresión (II-28a) junto con la (II-17) dan lugar al sistema de ecuaciones

$$P_0 = (P_0 + P_2) f(E_0 - E_2 + Gn) \quad (\text{II-30a})$$

$$P_0 = (P_0 + P_4) f(E_0 - E_4 + Gn) \quad (\text{II-30b})$$

$$P_1 = (P_1 + P_2) f(E_1 - E_4 + Gn) \quad (\text{II-30c})$$

$$P_0 + 3 P_1 + 2 P_2 + 4 P_4 = 1 \quad (\text{II-30d})$$

donde P_0 es la probabilidad del estado con $J=0$, P_1 la del estado con $J=1$ (ambas de la configuración $4f^6$); P_2 la de tener un estado del duplete Γ_7 , P_4 la del cuadruplete Γ_8 (de la configuración $4f^5$), y la ecuación (II-30d) no es más que la (II-17) donde se

han explicitado las degeneraciones. Si llamamos:

$$f_{rq} = f(E_r - E_q + G_n)$$

resolución del sistema de ecuaciones (II-30) nos lleva a:

$$n = 1 / \left\{ 1 + \frac{1 + 3 \left(\frac{1 - f_{02}}{1 - f_{12}} \right) \left(\frac{f_{12}}{f_{02}} \right)}{2 + 4 \left(\frac{1 - f_{04}}{1 - f_{02}} \right) \left(\frac{f_{02}}{f_{04}} \right)} \left(\frac{f_{02}}{1 - f_{02}} \right) \right\} \quad (\text{II-31})$$

esta expresión se reduce, utilizando la relación $(1-f(\epsilon))/f(\epsilon) = \exp \beta(\epsilon - \mu)$; quedando:

$$n = 1 / \left\{ 1 + \frac{1 + 3 \exp \beta(E_0 - E_1)}{2 + 4 \exp \beta(E_2 - E_4)} \exp \beta(E_2 - E_0 - G_n + \mu) \right\} \quad (\text{II-31}')$$

De acuerdo a los valores de energía ya dados para la separación entre las multipletes en cada fase, tendremos: $E_0 - E_1 = -410^\circ\text{K}$, $E_2 - E_4 = -165^\circ\text{K}$. Podemos definir una "multiplicidad efectiva", dependiente de temperatura:

$$Q(T) = \frac{1 + 3 \exp(-410/T)}{2 + 4 \exp(-165/T)} \quad (\text{II-32})$$

con lo que la expresión para el valor medio del número de huecos en la capa 4f se podrá escribir:

$$n = 1 / \{ 1 + \exp \beta(\Delta - G_n - kT \ln Q(T) + \mu) \} \quad (\text{II-33})$$

donde $\Delta = E_2 - E_0$, es la diferencia de energía entre los estados fundamentales de ambas configuraciones ($4f^6$ y $4f^5$).

//..

17.

En lo que respecta a la banda de conducción tendremos:

$$n = \frac{1}{N} \sum_{k\sigma} \langle C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma} \rangle = \sum_{\sigma} \int D_b^{\sigma}(\epsilon) f(\epsilon - G_n) d\epsilon \quad (\text{II-34})$$

Si tomamos una densidad de estados rectangular para la banda de conducción, de ancho W:

$$D_b(\epsilon) = \begin{cases} \frac{\alpha}{W} & 0 < \epsilon < W \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (\text{II-35})$$

se tiene:

$$n = \frac{\alpha}{W} \int_0^W f(\epsilon - G_n) d\epsilon$$

Si consideramos temperaturas suficientemente bajas como para poder aproximar $f(\epsilon - G_n) \approx \theta(\epsilon - G_n - \mu)$, donde $\theta(x)$ es la función de Heaviside, lo que significa despreciar la entropía de los electrones de conducción (más adelante discutiremos cual es el error que se introduce con esta aproximación), la expresión (II-36) se reduce a:

$$n = \alpha(G_n - \mu)/W \Rightarrow \mu = n(G - W/\alpha) \quad (\text{II-37})$$

Reemplazando en la expresión (II-33) queda finalmente:

$$n = 1 / \{ 1 + \exp \beta [\Delta + 2 B n - kT \ln Q(T)] \} \quad (\text{II-38})$$

donde $B = \frac{W}{2\alpha} - G$.

Volviendo a las expresiones (II-23), el significado del desacople realizado en las ecuaciones de movimiento de las funciones de Green corresponde a considerar que la interacción Coulombiana entre huecos localizados y electrones itinerantes se manifiesta sobre cada uno de ellos como un campo eléctrico medio producido por el resto de las partículas. El desacople realizado mediante las aproximaciones (II-23a y b) consiste en reemplazar la interacción Coulombiana, por el siguiente potencial para una partícula:

$$\begin{aligned}
& - \frac{G}{N} \sum_{jRk\sigma} e^{i(k-k')R_j} |j,R\rangle \langle j,R| C_{k\sigma}^\dagger C_{k'\sigma} = -G \sum_{jR} |j,R\rangle \langle j,R| C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma} \\
& - \frac{G}{N} \sum_{k\sigma jR} \{ \langle j,R | \langle j,R | > C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma} + \langle n_{k\sigma} \rangle |j,R\rangle \langle j,R| \} \\
& = -Gn \left\{ \sum_{k\sigma} C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma} + \sum_{jR} |j,R\rangle \langle j,R| \right\} \quad (II-39)
\end{aligned}$$

donde los $C_{j\sigma}^\dagger$ son operadores que crean electrones en estados de Wannier en el sitio j , con Spin σ relacionados con los $C_{k\sigma}^\dagger$ por $C_{j\sigma}^\dagger = 1/\sqrt{N} \sum_k e^{ikR_j} C_{k\sigma}^\dagger$; y similar para los operadores de destrucción $C_{i\sigma}$ con los $C_{k\sigma}$.

La expresión (II-39) corresponde precisamente al potencial autoconsistente de Hartree-Fock para la interacción Coulombiana.

II - 5) Expresión para la Energía Libre

i) Hipótesis adoptada:

El estado termodinámico del sistema está determinado, a cada temperatura, por los valores de equilibrio de n , $n_e(\epsilon)$ y v_{at} , siendo este último parámetro el volumen de la celda atómica en el cristal. $n_e(\epsilon)$ es la función de distribución de electrones de conducción: $n_e(\epsilon) = f(\epsilon - G_n)$. Estos valores deben ser los que minimizan la energía libre del sistema, dada por la función de Gibbs:

$$G = E + pV - TS \quad (II-40)$$

donde E es la energía interna, p la presión externa, V el volumen del sistema, T la temperatura y S la entropía. Se tiene

$$G = F + pV \quad (II-41)$$

donde F es la energía libre de Helmholtz.

En sistemas condensados, la variación de volumen que

//..

tiene lugar en procesos isobáricos o isotérmicos es, en general, pequeña. Por ello es usual caracterizar la energía libre del sistema mediante la función F de Helmholtz; fácil de evaluar si se conoce la función de partición del sistema.

Pero en los sólidos que sufren transiciones de valencia, las variaciones de volumen son considerables, por lo cual resulta inapropiado describir al sistema por medio de la energía libre F . En el caso de monocalcogenuros de Sm., el cambio de volumen asociado a la transformación $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ es del orden de 10 al 15%.

Desde el punto de vista microscópico, es conveniente utilizar el volumen como variable fundamental al realizar el análisis termodinámico, pues los parámetros que caracterizan las interacciones electrónicas, iónicas, etc., se calculan como funciones de la separación interiónica. Sin embargo desde el punto de vista experimental, la presión es el parámetro independiente más apto. Esto nos lleva a considerar la relación $\phi(p, v, T) = 0$, ó ecuación de estado del sistema. Para expresar la ecuación de estado de un sistema cristalino, se requiere determinar la energía de cohesión del sólido, que es en general un problema sumamente complicado. En el presente caso, dado que, como lo indica la estructura tipo ClNa, los monocalcogenuros de Samario tienen carácter fundamentalmente iónico (Didchenko y Gortsema, 1963; Golubkov et al., 1965; Reid et al. 1964; etc), su energía iónica puede ser razonablemente descripta por contribuciones tipo Madelung y repulsiva (Tossi, 1964; Kittel, 1971).

La hipótesis que haremos será considerar que la energía libre total del sistema puede expresarse de la forma:

$$F(v, n) = F_{\text{elect}}(v, n) + F_{\text{coh}}(v, n) \quad (\text{II-42})$$

donde F_{elect} , es la energía libre, suma de las contribuciones debidas a los huecos localizados, electrones de conducción e interacción entre ambos, calculados en una red cristalina rígida. F_{coh} es la energía libre asociada a la cohesión del sólido, este término debe depender de la ocupación de los estados localizados, pues al producirse cambios en dicha ocupación varía el volumen atómico del Sm., y por lo tanto el parámetro de red, variando en consecuencia las

energías de interacción.

Respecto a la validez de la hipótesis realizada, al desglosar la energía libre total del sistema en la suma de términos (II-42), si bien es una estimación relativamente grosera de las interacciones reales, es el camino más simple para incluir el efecto de volumen, sobre una base microscópica.

ii) Energía Libre Electrónica con Red Rígida

De acuerdo con el comentario anterior, es necesario expresar la energía libre electrónica como función del número medio de huecos en el estado localizado. Para ello consideraremos el Hamiltoniano (II-15') en el cual tomaremos la interacción Coulombiana en la aproximación de Hartree-Fock. La gran función de partición para el sistema estará dada por:

$$Z_{\text{elect}} = \text{tr} \{ \exp -\beta [H - \mu N] \} \quad (\text{II-43})$$

donde μ es el potencial químico, N el operador del número total de partículas. Dado que los operadores que actúan sobre estados localizados y de conducción, lo hacen sobre espacios de Hilbert distintos (Messiah, 1965), podemos escribir

$$Z_{\text{elect}} = Z_{\text{cond}} \cdot Z_{\text{loc}} \quad (\text{II-44})$$

la energía libre está dada por:

$$F_{\text{elect}} = \beta \mu \bar{N} - \frac{1}{\beta} \ln Z_{\text{elect}} \quad (\text{II-45a})$$

donde $\bar{N}$ es el valor medio del número total de partículas en el ensemble Gran Canónico (Huang, 1963). De la relación (II-44) resulta:

$$F_{\text{elect}} = F_{\text{cond}} + F_{\text{loc}} \quad (\text{II-45b})$$

donde:

$$F_{\text{cond}} = \beta \mu \bar{N}_{\text{cond}} - \frac{1}{\beta} \ln Z_{\text{cond}} \quad (\text{II-45c})$$

$$F_{\text{loc}} = \beta \mu \bar{N}_{\text{loc}} - \frac{1}{\beta} \ln Z_{\text{loc}} \quad (\text{II-45d})$$

Las expresiones de las funciones de partición son respectivamente:

$$Z_{loc} = e^{-\beta E_0} + \sum_M e^{-\beta E_M} + \sum_{R_2} e^{-\beta (E_{R_2} - G_n - \mu)} + \sum_R e^{-\beta (E_{R_4} - G_n - \mu)} \quad (II-46a)$$

$$Z_{cond} = \prod_{k\sigma} [1 + e^{-\beta (\epsilon_{k\sigma} - G_n - \mu)}] \quad (II-46b)$$

Operando en forma similar al punto anterior, se obtiene para la energía libre, considerando una densidad de estados rectangular para la banda de conducción:

$$F(n) = \Delta n + Bn^2 + kT \{ n \ln n + (1-n) \ln (1-n) - n \ln [2 + 4e^{-165/T}] + (1-n) \ln [1 + 3e^{-410/T}] \} \quad (II-47)$$

donde Δ es la energía necesaria para sacar un electrón de la capa 4f del Sm, considerando la red rígida, y $B = \frac{W}{2\alpha} - G$ como anteriormente. Como vemos nuestro resultado es totalmente equivalente a la expresión (9) anteriormente obtenida, donde tenemos ahora degeneraciones "efectivas", dependientes de temperatura. Nuevamente hemos despreciado la entropía de los electrones de conducción. Es posible ver que esta contribución, comparada por ejemplo con la contribución magnética, es pequeña. No es fácil hacer una estimación de la corrección que introduce este término, pero un análisis relativamente sencillo (Olmedo, 1974) permite estimarla proporcional a $(kT)/W$ (donde T es la temperatura y W el ancho de la banda). Las estimaciones de W indican que es del orden de 2 - 3 ev, con lo cual puede decirse que la contribución, para la temperatura de interés, será muy pequeña.

II - 6) Energía de Cohesión. Renormalización de los parámetros Electrónicos. Ecuación de Estado

En el punto anterior, hemos determinado la contribución electrónica a la energía libre, para expresar en forma completa la función de Gibbs, debemos agregar los términos que corresponden a la energía de cohesión. Como ya dijimos, debido al carácter fundamentalmente iónico de estos compuestos, los mismos estarán bien descritos por términos repulsivos y de Madelung.

De hecho, las fases a las cuales se ha producido el colapso, son metales pobres, y conservan un alto grado de ionicidad como lo indica la estabilidad de la estructura Cl Na (Jayaraman et al, 1975). Entonces, para incluir en la ecuación de estado los efectos más importantes debidos a cambios de valencia, escribiremos (Alascio y López, 1974; Wio, Alascio y López, 1974):

$$G = E_{\text{Coh}} + F(n) + p V \quad (\text{II-48})$$

donde

$$E_{\text{Coh}} = Z \lambda \exp(-R/\rho) - \frac{Mq^2}{R} \quad (\text{II-49})$$

de esta expresión λ da la magnitud de la fuerza repulsiva, Z es el número de coordinación ($Z=6$ para la estructura ClNa), R es la distancia entre primeros vecinos, ρ es una distancia característica de la interacción repulsiva, M es la constante de Madelung ($M \approx 1.75$ para el ClNa [Kittel, 1971]), y q la carga iónica. La expresión II-48) puede ser puesta en función de la presión, temperatura y número de huecos en la capa 4f, si se elimina, mediante la ecuación de estado la dependencia con el volumen. Dicha ecuación es:

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} \quad \delta \quad \frac{\partial G}{\partial R} = 0 \quad (\text{II-50})$$

Para realizar esto se deben hacer algunas consideraciones sobre los parámetros que entran en la energía de cohesión, y su dependencia con la ocupación de los niveles localizados. El parámetro ρ , relacionado con el radio iónico deberá estar determinado por la ocupación de la capa 4f. Dentro de la simplicidad del esquema que estamos realizando, adoptaremos: $\rho = \rho_0 (1 - \alpha n)$. De

cambios en la constante de red en calcogenuros de tierras raras (Wollheben y Colss, 1972) se puede inferir $\alpha \approx .05$. Para la separación interiónica tomaremos $R = R_0 (1-\delta)$, donde δ incluye la dependencia tanto de la presión como del número de huecos en la capa 4f. ρ_0 y R_0 son los parámetros correspondientes a la configuración $4f^6$ (Sm^{2+}).

En lo que respecta a la carga iónica q , la supondremos constante. Esto se debe a que si bien el electrón de la capa 4f es promocionado a la banda de conducción, la misma está formada por los niveles 5d de los iones metálicos (Sm), lo que implica que la carga efectiva de los cationes (Sm) "sentida" por los aniones (S, Se, Te) y que es lo que interviene en el término cohesivo, en promedio no cambia, y tan sólo podría haber efectos locales.

Los términos electrónicos Δ y B también cambiarán con la separación interiónica, para cambios pequeños en R (δ pequeña) tomaremos:

$$\Delta = \Delta_0 - \eta R_0 \delta \quad (\text{II-51})$$

y consideraremos que B no cambia. Recientes cálculos de Herbst et al., 1973, para el SmS, por medio del método de átomo normalizado, permiten estimar, interpolando linealmente, que η está limitado entre 2 y 35 eV/Å aproximadamente. Una razón para la variación de Δ ha sido indicada por Kaldis y Wachter (1972): la banda de conducción, derivada de los niveles 5d de los iones de Sm, es separada, por efecto de campo cristalino, en dos sub-bandas: t_{2g} y e_g . Mientras que el "centro de gravedad" de la misma permanece fijo respecto del nivel 4f, esta separación aumenta al disminuir el parámetro de red, por lo tanto la distancia del nivel 4f al fondo de la sub-banda t_{2g} disminuye. Si bien el ancho de las sub-bandas también aumenta al disminuir el parámetro de red (lo que se debería reflejar en el B), aquí no tenemos en cuenta este efecto. Posteriormente veremos el resultado de incluir estos efectos en la energía libre.

Otra suposición que realizamos es considerar que las separaciones entre los estados 7F_0 y 7F_1 la configuración $4f^6$ del Sm, y entre el duplete Γ_7 y el cuádruplete Γ_8 de la $4f^5$ no varía sensiblemente (Methfessel y Mattis, 1968; Turberfield et al., 1971; Birge-neau et al., 1972; Derpent, A., 1967; Born y Heller, 1964). Tenemos entonces la energía libre:

//..

24.

$$G = E_{\text{Coh}} + pV + \Delta n + Bn^2 + kT \{ n \ln n + (1-n) \ln(1-n) - n \ln [E + 4 \exp(-165/T)] + (1-n) \ln [1 + 3 \exp(-410/T)] \} \quad (\text{II-52})$$

En vista de la naturaleza semicualitativa de las suposiciones realizadas, es razonable no considerar la dependencia completa de G con el volumen, sino considerar un desarrolló a segundo orden en αn y δ , de los términos asociados a la entalpía H:

$$H = E_{\text{Coh}} + pV + \Delta n + Bn^2 \quad (\text{II-53})$$

lo cual es suficiente para nuestros propósitos. Resulta así:

$$H = a + b\delta + c\delta^2 \quad (\text{II-54})$$

donde:

$$a = \frac{Mq^2}{R_o} \left(\frac{\rho_o}{R_o} - 1 \right) + 2pR_o^3 + \left(\Delta_o - \frac{Mq^2 \alpha}{R_o} \right) n + (B + 3R_o^3 p_1^2) n^2 \quad (\text{II-55a})$$

$$b = -6R_o^3 (p + p_o n) \quad (\text{II-55b})$$

$$c = 3R_o^3 (p_1 + 2p) \quad (\text{II-55c})$$

con

$$p_o = \frac{1}{6R_o^3} \left[nR_o + Mq^2 \alpha \left(1/\rho_o - 1/R_o \right) \right] \quad (\text{II-56a})$$

$$p_1 = \frac{Mq^2}{6R_o^3} \left[1/\rho_o - 2/R_o \right] \quad (\text{II-56b})$$

Se debe notar que p_1 es tres veces el modulo de Bulk (Kittel, 1971). Para escribir las relaciones anteriores, hemos usado la expresión para determinar la separación de equilibrio a presión nula y $n=0$, que se determina por $(d E_{\text{Coh}}/dR) = 0$ que implica: $R_o^2 \exp(-R_o/\rho_o) = Mq^2 \rho_o / z \lambda$.

La expresión (II-50) para determinar la relación presión volumen se convierte en:

$$\frac{\partial H}{\partial \delta} = 0 \quad (\text{II-50'})$$

de donde resulta

$$\delta = \frac{-b}{2c} = \frac{p_o n + p}{p_1 + 2p} \quad (\text{II-57})$$

dado que p_1 oscila entre 1200 y 1800 kbar para los calcogenuros de Samario (Jayaraman et al., 1975 b), podemos desprestigiar p en el denominador. Dado que para el cristal ClNa es $v_1 = 2R^3$, la relación entre volumen y presión será:

$$v \approx v_0 (1 - 3\delta + 3\delta^2) \quad (\text{II-58})$$

con $v_0 = 2 R_0^3$. Reemplazando la expresión (II-57) en la II-53) tendremos:

$$H = H_0 + \Delta_{\text{eff}} n + B_{\text{eff}} n^2 \quad (\text{II-59})$$

donde H_0 incluye términos que no dependen de n , y:

$$\Delta_{\text{eff}} = \Delta_0 - M_q^2 \alpha / R_0 - 6 R_0^3 p_0 p / p_1 = \Delta_0 - \gamma p \quad (\text{II-60a})$$

$$B_{\text{eff}} = B + \frac{3 R_0^3}{p_1} (p_1^2 \alpha^2 - p_0^2) \quad (\text{II-60b})$$

La expresión resultante para la energía libre G :

$$G = G_0 + \Delta_{\text{eff}} n + B_{\text{eff}} n + kT \{ n \ln n + (1-n) \ln(1-n) + \\ - n \ln[2 + 4 \exp(-165/T)] - (1-n) \ln[1 + 3 \exp(-410/T)] \} \quad (\text{II-61})$$

es de la forma dada por Aptekar y Ponyatovskiy (1968) en un método fenomenológico para el estudio de transformaciones de fase isomorfas de sistemas pseudo-binarios.

En la tabla I figuran los valores de los parámetros adoptados. Los mismos se obtienen ya directamente de resultados experimentales, o por relaciones teóricas. Tenemos así que γ se obtiene de la variación de resistividad con presión (Jayaraman et al., 1970 a,b; 1975 b; Bucher et al., 1971). (Recientes cálculos de Johanson y Rosen-green (1976), con el método de pseudopotenciales, dan valores en buen acuerdo con los obtenidos experimentalmente), Δ_0 de los valores medidos para energías de excitación (Didchenko y Gortsema, 1963; Golubkov et al., 1965; Zhuze et al., 1963; Bucher et al., 1971). Respecto a este valor, recientes mediciones ópticas (Kaldis y Wachten, 1972; Betlogg et al., 1974, 1975) realizadas en "films" de SmS indicaría que dicha energía sería del orden o menor que 10 meV. Sin embargo como ya lo puntualizaran Bucher et al. (1971) los resultados de este tipo de mediciones no deben ser tomados a la ligera, ya que para la realización de estos experimentos se requiere colocar el film en un soporte

//..

26.

adecuado, lo que da lugar a tensiones que falsean los datos obtenidos, ya que el "gap" que se mide no será el que corresponde a presión nula, sino a una presión, seguramente muy cercana a la de transición. Por ello hemos adoptado como más confiable los datos obtenidos por diversos experimentos de transporte y que son en general coincidentes. De la expresión ya dada para determinar la separación de equilibrio, a $p = 0$ y $n = 0$, y relacionándolo con la compresibilidad, o modulo de Bulk, en las mismas condiciones, se obtiene el valor de ρ_0 , y el de R_0 está dado por mediciones del parámetro de red con rayos X (Jayaraman et al., 1970 a y b; Bucher et al. 1971, etc). Por último p_0 se determina por su relación con γ , dadas R_0 y p_1 .

Con los resultados así obtenidos, el valor de η para el SSm resulta de aproximadamente $2.4 \text{ ev}/\text{\AA}$, quedando dentro de los límites estimados por Herbest et al. (1973). El único parámetro a ajustar es el B_{eff} .

Tabla II-1

	$\tilde{\Delta}_0 \text{ (ev)}$	$B_{eff} \text{ (ev)}$	$\gamma \text{ (ev/kb)}$	$p_1 = 3M_B \text{ (kb)}$	$p_0 \text{ (kb)}$	$\rho_0 \text{ (\AA)}$	$R_0 \text{ (\AA)}$	$T_C \text{ (}^\circ\text{K)}$	Transic	T amb.
SSm	.2	-.1119	.010	1800	181	.408	2.984	~ 650	1ºorden	$p=6.5\text{kb}$
SeSm	.5	$\sim -.010$	.011	1560	152	.503	3.112	$\sim 60^\circ$	lento	20-50kb
TeSm	.7	$\sim -.005$	.0119	1200	106	.453	3.298	$\sim 30^\circ$	lento	35-65kb

II - 7) Diagrama de Fases

Para determinar los valores de presión a los cuales, a una dada temperatura, se produce la transición, debemos estudiar los mínimos de la energía libre G , dado en la expresión (61). A una cierta temperatura, y para valores de $p \sim 0$, la forma general de la energía para el SmS es la de la Figura (II-1,a) para ese valor de presión el mínimo absoluto de G está cerca de $n=0$, por lo que corresponderá a la fase aislante.

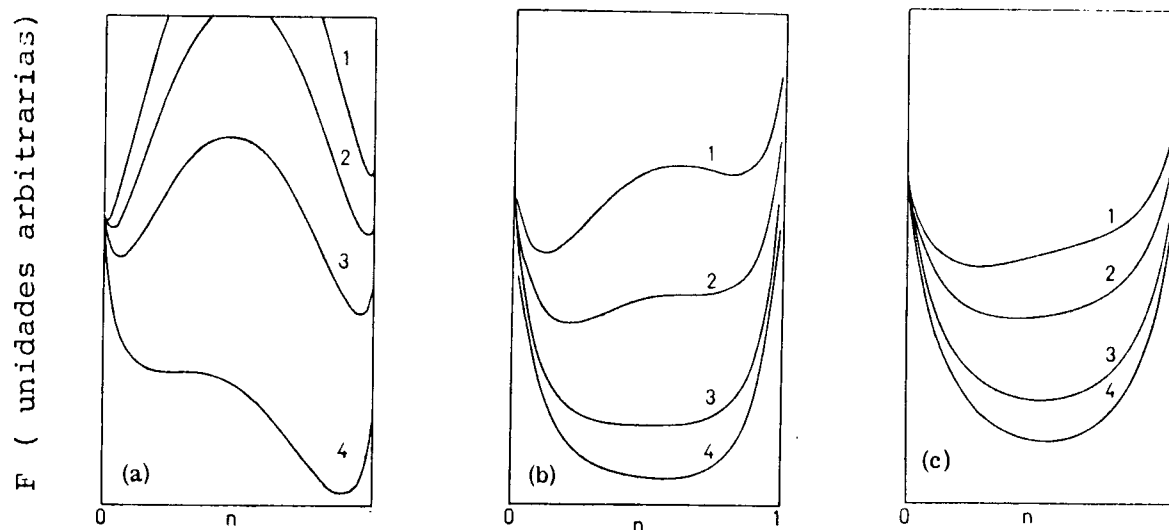


FIGURA II-1 : Energía libre como función de n . Las curvas 1,2,3 y 4 están en orden de temperaturas ó presiones crecientes. (a) La curva 2 corresponde a una temperatura ó presión a la cual ocurre una transición de primer grado. (b) La curva 3 corresponde a una transición crítica. (c) Esta es la situación correspondiente a una transición super-crítica.

Al aumentar p , cambia Δ_{eff} (disminuye), hasta que para cierto valor $p > p_c$ el mínimo absoluto estará alrededor de $n=1$, se tendrá entonces la fase metálica. La condición de transición corresponderá a que las energías libres de los dos mínimos coincidan (Curva 2), para $p=p_c$. La transición es de primer orden.

A temperaturas mayores, tendremos la situación presentada en la figura (II-1-b), para $p \sim 0$ tenemos nuevamente el mínimo en $n \sim 0$, correspondiendo a la fase aislante, al aumentar p , los mínimos se confunden, como se ve en la curva 3, indicando que se está en una transición crítica es decir a la temperatura y presión que determinan el punto crítico del diagrama de fases.

A temperaturas mayores aún, se tiene la situación de la figura (II-1-c) que corresponden a transiciones supercríticas, teniendo se un cambio en el orden de la transición que en este caso será lenta.

Estos resultados se pueden estudiar analíticamente, la condición para determinar los mínimos es: $\partial G / \partial n = 0$, lo que da lugar a la relación:

$$n = 1 / \{1 + \exp \beta [\Delta_{\text{eff}} + 2 B_{\text{eff}} n - kT \ln Q(T)]\} \quad (\text{II-62})$$

que coincide con la expresión (II-38) obtenida anteriormente. Esta ecuación puede dar lugar a tres soluciones, en cuyo caso, dos corresponden a los mínimos y la tercera al máximo que se ha indicado en la figura (II-1). Esta ecuación puede ser resuelta en forma gráfica o numérica, y para determinar cual es la solución que corresponde al mínimo absoluto, es necesario calcular, en principio, el valor numérico de la G en cada caso. Pero existe una forma mucho más sencilla para determinar el carácter de la transición. La transformación de fases a una cierta temperatura, será de primer orden si para un cierto valor de p existen n_1 y n_2 tales que:

$$G(n_1) = G(n_2) \quad G'(n_1) = G'(n_2) \quad (\text{II-63})$$

Estas condiciones, dada la forma de G que se pueda expresar como la suma de dos términos: una lineal en n , y el otro invariante respecto al cambio $n \rightarrow (1-n)$; solo se satisfacen en el caso de que existan dos soluciones simétricas respecto de $n=1/2$. Por lo tanto a la

..//

presión de transición $G' (1/2)=0$, lo cual implica que dicha presión se determina por:

$$p = \frac{1}{\gamma} [\Delta_0 + B_{eff} - kT \ln \Omega(T)] \quad (II-64)$$

Además para que la transición sea de primer orden a dicha temperatura, la función G debe tener un máximo en $n=1/2$. Esta condición se expresa por:

$$G''(n) = 2 B_{eff} + \frac{kT}{n(1-n)} < 0 \quad \text{para } n=1/2$$

$$T < - \frac{B_{eff}}{2K} \quad (II-65)$$

Para que la transformación sea crítica es necesario que a la temperatura de transición se tenga $\partial n / \partial T)_p = \infty$, es decir que se tenga una solución triple en $n=1/2$. Teníamos la relación (II-62) que se puede poner $n=f(n)$, por lo tanto tendremos:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_p + \frac{\partial f}{\partial n} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_p$$

o sea

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_p / \left[1 - \frac{\partial f}{\partial n} \right] \quad (II-66)$$

Por lo tanto la condición $\partial n / \partial T)_p = \infty$ se reduce a $\partial f / \partial n = 1$ lo que nos da la relación para determinar la temperatura crítica T_c :

$$n^2 - n - \frac{kT}{2 B_{eff}} = 0 \quad \text{para } n=1/2$$

$$T_c = - \frac{B_{eff}}{2k} \quad (II-67)$$

Que corresponde al límite de la desigualdad (II-65).

El ajuste del B_{eff} lo realizamos de la siguiente forma. Para el SmS, el punto de transición bien determinado es el de temperatura ambiente, a la cual la presión de transición es de $p=6.5\text{kbar}$. Reemplazando estos datos en la expresión (II-64) (ya determinados γ

y Δ_0) se obtiene $B_{eff} = -.1119\text{ev}$, lo que da lugar a una temperatura crítica de $T_c \approx 650^\circ\text{K}$. Determinar el B_{eff} para el SmSe y SmTe, dado que no hay mediciones a bajas temperaturas, no es fácil, y lo hemos realizado a través de la comparación con las curvas $\Delta v/V_0$ vs p (Chatterjee et al., 1972), lo cual introduce un gran margen de error. De cualquier forma los resultados son cualitativamente buenos.

En la figura (II-2) vemos el diagrama P-T para el SmS. Como ya dijimos, de la elección de parámetros hecho resulta una temperatura crítica de aproximadamente 650°K , que es bastante inferior a la estimada experimentalmente, que es de alrededor de $1000-1100^\circ\text{K}$ (Tonkov y Aptekar, 1974). No debe extrañarnos esta discrepancia dadas las crudas aproximaciones realizadas. Posteriormente al incluir una banda más realista y efectos de volumen en ella, veremos que los resultados mejoran sensiblemente.

La pendiente de la curva de transición dT/dp , está dada, aproximadamente, a partir de la relación (64) por:

$$\frac{dT}{dp} \approx \frac{-\gamma}{k \ln Q(T)} \quad \text{para } T > 400^\circ\text{será:}$$

$$\frac{dT}{dp} \approx -286^\circ\text{K/Kbar} \quad (\text{II-68})$$

La pendiente estimada por Tonkov y Aptekar (1974) es positiva y del orden de $dT/dp \sim 240^\circ\text{K/Kbar}$. En nuestro modelo dicha pendiente está fundamentalmente determinada por la entropía magnética. Hay dos efectos importantes que pueden alterar el resultado obtenido. Uno de ellos es la entropía de la red, que discutiremos en el punto siguiente, y la otra es el efecto de hibridización. A priori se puede pensar que dado que en la fase metálica se tiene un estado de valencia intermedia, uno de cuyos efectos se refleja en el apantallamiento del momento magnético de la fase metálica, la cual da como resultado la saturación de la magnetización a bajas temperaturas, en vez del comportamiento tipo Curie que se podría esperar de un $J=5/2$ (Maple y Wohllesen, 1971), y que se atribuye a fuertes efectos de hibridización en ese estado (Maple y Wohllesen, 1971, 1973); dicho efecto debería, por lo tanto disminuir sensiblemente la entropía magnética de la fase metálica; pudiendo llegar a cambiar el signo de la pendiente.

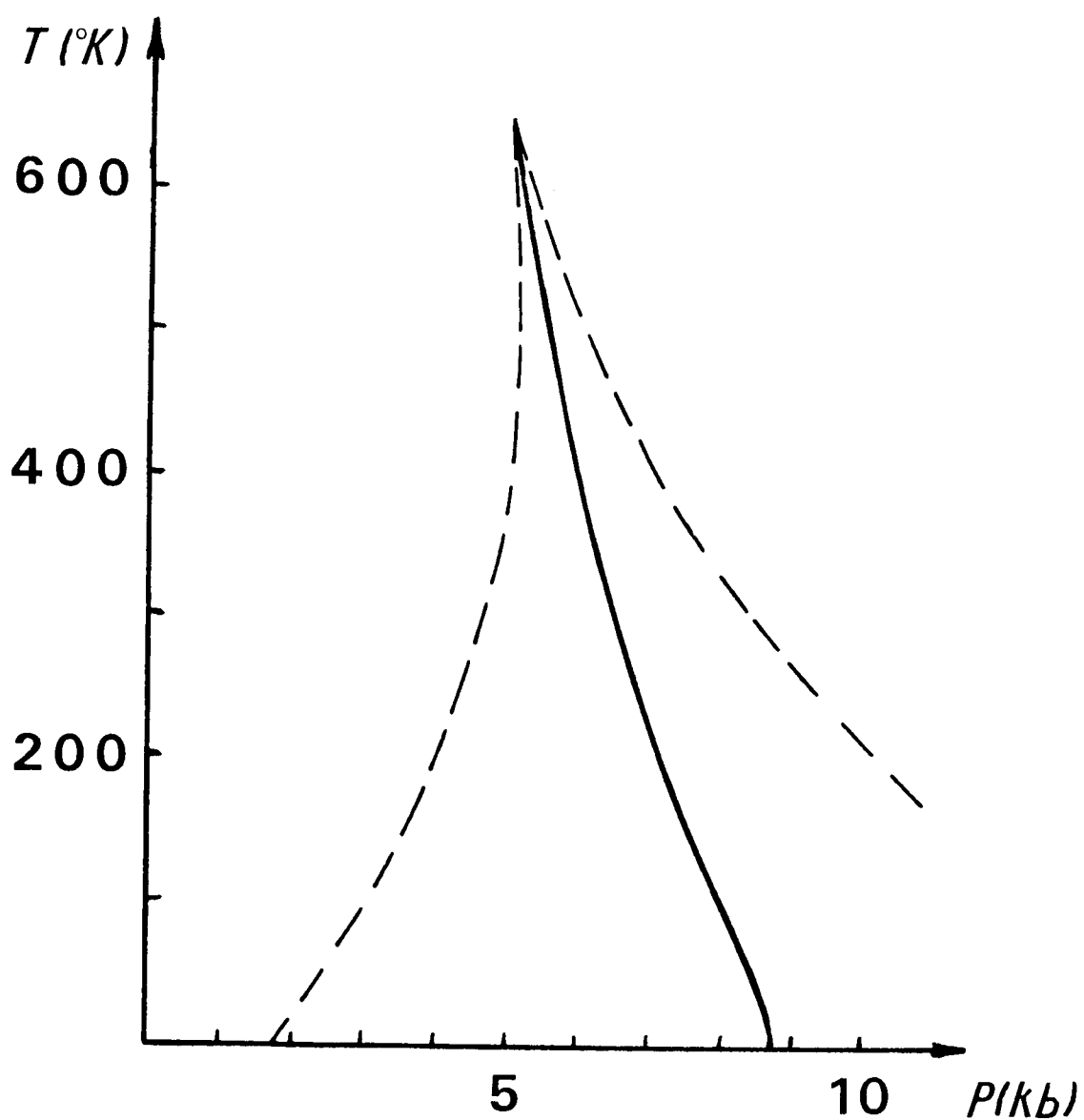


FIGURA II-2 : Diagrama de fases P-T, teorico, del SmS. La linea llena es la curva de equilibrio de fases, las quebradas son las lines teóricas de perdida de estabilidad.

Posteriormente estudiaremos cual es el efecto, sobre el diagrama de fases de la hibridización.

Respecto a los diagramas P-T del SeSm y TeSm, son cualitativamente semejantes al del Sm, teniendo como único dato experimental, que la temperatura crítica es inferior a la ambiente (Tonkov y Aptekar, 1974).

En el diagrama de fases del S Sm, figura (II-2) las curvas indicadas con línea quebrada corresponden a las líneas teóricas de pérdida de estabilidad, las cuales pueden relacionarse en alguna medida con el efecto de histéresis, si bien los valores son sensiblemente mayores que los determinados experimentalmente (Maple y Wohleben, 1971; Kirk et al., 1972; Jayaraman et al., 1975 a, b; etc). La condición para determinar dichas líneas es (Aptekar y Pomyatovsky, 1968):

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n^2} = 2 B_{eff} + \frac{kT}{n(1-n)} = 0 \quad (\text{II-69})$$

que indican los puntos en los cuales alguno de los mínimos desaparece.

II - 8) Contribución de la entropía de la red

Una estimación razonable de la contribución de las vibraciones de la red a la entropía no es sencilla, ya que involucra el adoptar un modelo que describa dichos estados de vibración del cristal, como así también su acoplamiento con los estados electrónicos.

Sherrington y von Molnar (1975) han propuesto un modelo puramente cualitativo para estudiar efectos polarónicos en fases de valencia intermedia, pero la adopción de una versión más elaborada de este esquema, a fin de adaptarlo a nuestra descripción, nos llevaría a problemas de cálculo tales, que no se justifican dada la crudeza del modelo.

Una forma relativamente sencilla de introducir la energía libre vibracional, sería utilizar un modelo de Einstein (Kittel, 1971), en el cual la temperatura característica se tomaría dependiente del volumen y de la ocupación del nivel localizado (Olmedo, 1974).

Sin embargo para estudiar esta contribución, o sea la variación de entropía involucrada en la transición, nos basaremos en un análisis de Clausius Clapeyron (Landau y Lifshitz, 1950). La expresión correspondiente determina la variación de presión con la temperatura a lo largo de la curva de equilibrio de fases, y está dada por:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (\text{II-70})$$

donde ΔS indica la variación de entropía y ΔV la de volumen, en la transformación. Separaremos la variación de entropía en dos contribuciones, una electrónica (que correspondería a los resultados anteriores), y otra vibracional (Esto es coherente con la separación ya indicada en la expresión II-41):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{elect}}}{\Delta V} + \frac{\Delta S_{\text{vib}}}{\Delta V} \quad (\text{II-70}')$$

Vamos a analizar el segundo de los términos en base a los resultados del modelo de Debye (Landau y Lifshitz, 1950).

De acuerdo a este modelo, la entropía, a temperaturas del orden o mayores que la de Debye (para el SmS se ha estimado $\theta_D \sim 200\text{-}300^\circ\text{K}$ (Bader et al., 1973)):

$$S = -3 k \ln(\theta_D/T) \quad (\text{II-71})$$

La temperatura de Debye se puede relacionar con la velocidad del sonido en el material (Blackman, 1955):

$$\frac{1}{\theta_D^3} \propto V \left\{ \frac{1}{\bar{v}_\ell^3} + \frac{1}{\bar{v}_t^3} \right\} \quad (\text{II-72})$$

donde $\bar{v}_\ell$ es la velocidad del sonido longitudinal y $\bar{v}_t$ la transversal, y V es el volumen. La velocidad del sonido se relaciona con las constantes elásticas, en la notación habitual (Callen, 1960; Kittel, 1971), se tiene por ejemplo para la dirección [111].

$$\bar{v}_\ell = \left(\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho} \right)^{1/2}; \quad \bar{v}_t = \left(\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{II-73})$$

donde ρ es la densidad.

Melcher et al. (1975) y Dernier et al. (1976) han medido las propiedades elásticas del SmS puro en la fase semiconductor (a presión nula) y del $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ en ambas fases (semiconductor y metálica). Si aceptamos los datos obtenidos para la fase metálica químicamente estabilizado, como correspondientes a la fase metálica estabilizada con presión, resulta:

$$\theta_{D_M} / \theta_{D_A} \sim 1 \quad (\text{II-74})$$

lo que lleva a una variación de la entropía despreciable, por lo tanto no habría una contribución significativa como para producir un cambio en la pendiente dT/dp , ó como para alterar los resultados obtenidos para el diagrama de fases $P - T$.

Es posible argumentar que el análisis anterior tiene validez limitada a la zona de longitudes de ondas largas dentro del espectro de vibraciones. Sin embargo, muy razonablemente, el mismo señala una tendencia en el comportamiento respecto de la transición, que lleva a resultados en acuerdo cualitativo con las evidencias experimentales. Por otro lado, se ha verificado que de diversas formas de determinar θ_D (calor específico, propiedades elásticas, etc), el valor $\Delta\theta_D / \theta_D$ es prácticamente una constante (aún cuando haya variaciones en θ_D), y es el parámetro relevante para tener una información de carácter global del fenómeno en estudio (Abriata, 1970).

Por otro lado Dernier et al. (1976) indica la existencia de constantes de Grüneisen "grandes y negativas". Dicha constante se define por:

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V} \quad (\text{II-75})$$

por lo tanto esto indicaría que la temperatura de Debye en la fase metálica sería menor que en la semiconductor, lo que contribuiría a hacer más negativa la pendiente. Sin embargo, dado que dicha constante depende muy fuertemente de las propiedades elásticas y de la fase en la que se encuentra el material, este método de estimación resulta menos adecuado que el explicado anteriormente.

II - 9) Propiedades Físicas

Con lo desarrollado en los puntos anteriores hemos abtenido una expresión para la energía libre del sistema y ajustado los parámetros de forma de tener una descripción cualitativamente buena del mecanismo de transición y del diagrama de fases de estos compuestos. Sin embargo esto no es suficiente para concluir que el modelo es completamente adecuado para describir el fenómeno en estudio. Es necesario calcular diversas propiedades físicas, a fin de comparar los resultados teóricos con los datos experimentales existentes. Esto permitirá establecer el grado de validez y las limitaciones del modelo propuesto, como así mismo permitirá señalar el tipo de correcciones a introducir a fin de mejorar el modelo y disminuir las discrepancias que existan con los sistemas reales.

Pasaremos entonces a estudiar algunas de estas propiedades.

i) Valencia

Como ya hemos indicado anteriormente, el estado de valencia de los iones de tierras raras en monocalcogenuros es 2^+ si el compuesto es aislante ó semiconductor (Eu, Sm, Yb), y 3^+ si es metálico (Gd, La, Ce, etc). En la fase semiconductor del SmS se observa entonces, que el ión Sm es divalente. Sin embargo al ser estabilizada la fase metálica, ya sea con presión o químicamente, diversos experimentos indican que el ión Sm no es completamente trivalente, sino que, por el contrario, estaría en un estado de valencia intermedia. Esto se deduce de la saturación de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas (Maple y Wohlleben, 1971), de mediciones de parámetro de red que dan valores intermedios entre el Sm^{2+}S y Sm^{3+}S (Chatterjee et al., 1972, etc), de los espectros de XPS (Carpagna et al., 1974 ab, 1976), de efecto Mössbauer (Coey y Ghatak, 1975; Coey et al., 1975, 1976), etc.

Dentro del modelo empleado definiremos la valencia como el número de huecos localizados más dos:

$$Z = 2 + n(p, T) \quad (\text{II-76})$$

por lo tanto se requiere conocer los valores de equilibrio a cada presión y temperatura. Esto se puede realizar resolviendo autoconsistentemente la expresión (II-62). Se obtiene así que los valores de

la valencia en ambas fases, antes y después de la transición a temperatura ambiente, son:

$$Z_{\text{semic.}} = 2.015 \qquad Z_{\text{met.}} = 2.985 \qquad (\text{II-77})$$

El resultado correspondiente a la fase metálica, se encuentra en franca discrepancia con lo estimado experimentalmente (referencias antes señaladas) que es: $Z_{\text{met.}} \sim 2.7$, o sea un cambio de .7 en la ocupación del nivel localizado, mientras que el modelo indica un cambio prácticamente entero. Esta es una falla significativa del modelo, y permite adelantar que habrá discrepancias en otras propiedades físicas de la fase metálica que estén relacionadas con la existencia del fenómeno de valencia intermedia.

ii) Modulo de Bulk

El módulo de Bulk, inverso de la compresibilidad se define por:

$$M_B = - V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \qquad (\text{II-78})$$

Para calcular la derivada $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$, calcularemos primero su inversa, o en otras palabras la compresibilidad y obtendremos luego el módulo de Bulk, invirtiendo la expresión.

La Compresibilidad se define como:

$$\kappa = - \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \qquad (\text{II-78'})$$

podemos poner:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p} \right)_T = V_0 \left(\frac{\partial (\Delta V/V_0)}{\partial p} \right)_T \qquad (\text{II-79})$$

donde $\Delta V = V - V_0$, y V_0 es el volumen a presión cero. De la expresión (II-58) que nos da V en función de γ , tenemos:

$$\left(\frac{\partial (\Delta V/V_0)}{\partial p} \right)_T = 3 (2\delta - 1) \left(\frac{\partial \delta}{\partial p} \right)_T \qquad (\text{II-80})$$

y de la expresión (II-57)

$$\left. \frac{\partial \delta}{\partial p} \right|_T \approx \frac{1}{p_1} \left(1 + p_0 \frac{\partial n}{\partial p} \right) \quad (\text{II-81})$$

Por otro lado:

$$\frac{V_0}{V} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-1} = \frac{1}{1 + 3\delta(\delta-1)} \quad (\text{II-82})$$

Reemplazando en la (78') e invirtiendo:

$$M_B = \frac{p_1}{3} \frac{(1+3\delta(\delta-1))}{(2\delta-1)} \frac{1}{\left[1 + p_0 \frac{\partial n}{\partial p} \right]} \quad (\text{II-83})$$

De la expresión (62) resulta, en forma similar a la (II-66)

$$\frac{\partial n}{\partial p} = \frac{\left. \frac{\partial f}{\partial p} \right|_T}{\left(1 - \frac{\partial f}{\partial n} \right)} \quad (\text{II-84})$$

En la figura (II-3a) vemos los resultados para la variación del módulo de Bulk con presión, para el SmS. Lamentablemente no existen datos experimentales para el compuesto puro, y estimarlos de los gráficos de variación de volumen con presión es difícil toso.

Por otro lado, si los comparamos con los datos obtenidos para el $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$ (donde R es alguna tierra rara trivalente, p.ej.: Gd, Y), en función de concentración ("presión química"), y que según varios autores están en acuerdo con lo observado para el compuesto puro (Melcher et al., 1975; Penney et al., 1976; Güntheradt et al., 1976), y que para el caso de Y como dopante se hallan en la figura (II-3 b), vemos que el comportamiento cualitativo está en buen acuerdo, incluso en el hecho de que cerca de la transición, la fase metálica es más comprensible que la aislante y que existe una discontinuidad en el módulo de Bulk.

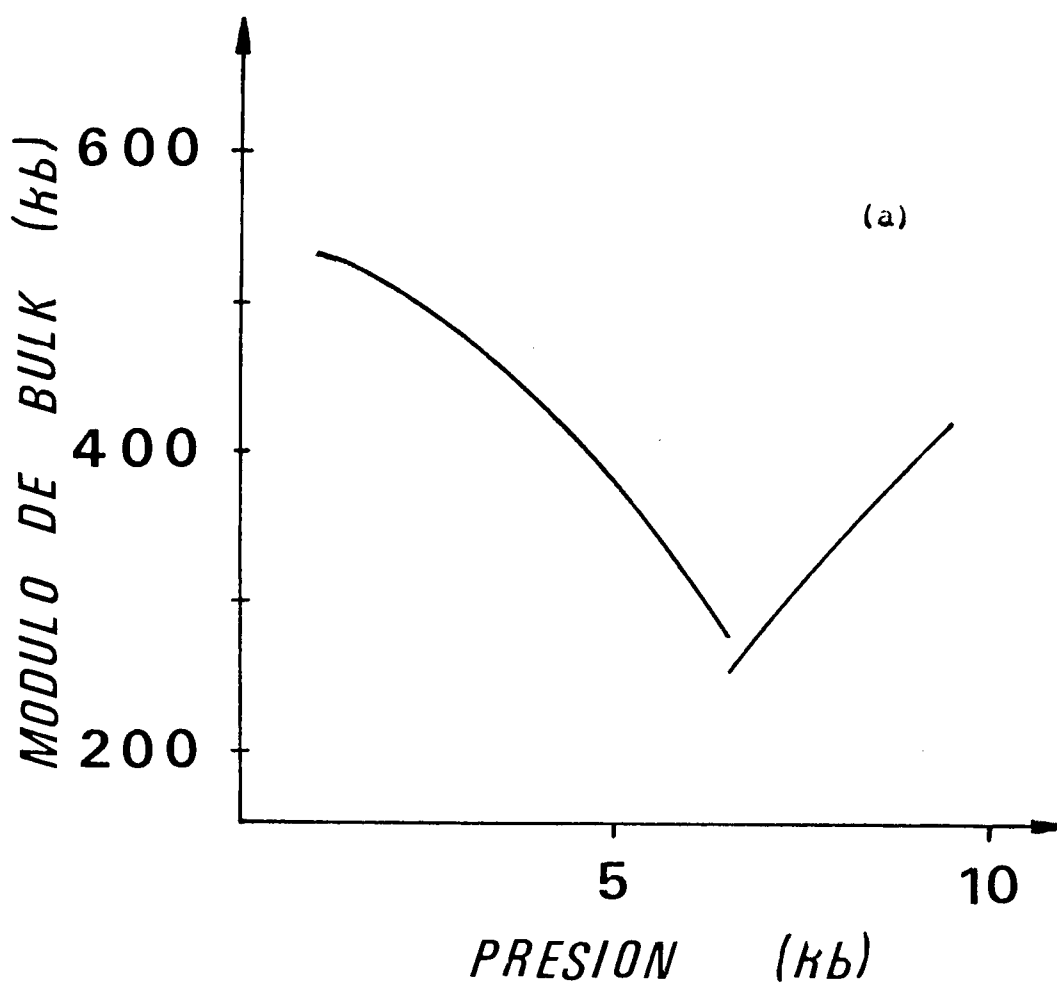
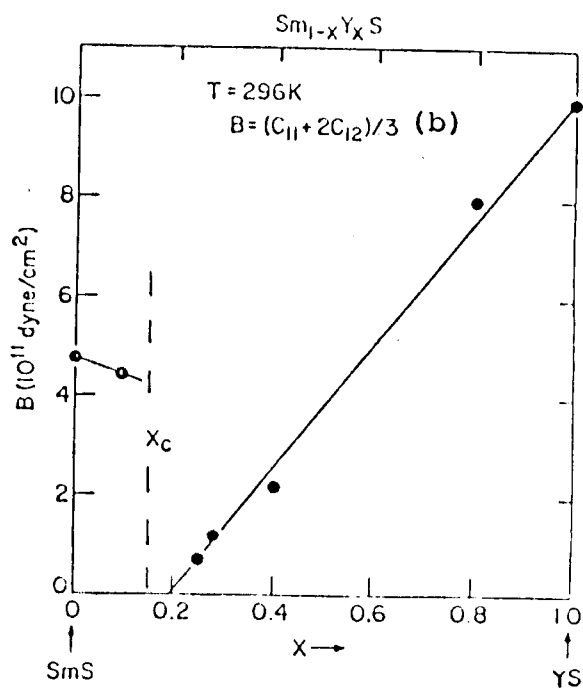


FIGURA II-3 : a) Modulo de Bulk teórico en función de presión para el SmS puro($T = 296^{\circ}\text{K}$)
 b) Modulo de Bulk para el sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$, a 296°K , en función de concentración. (De Melcher y colaboradores, 1975)



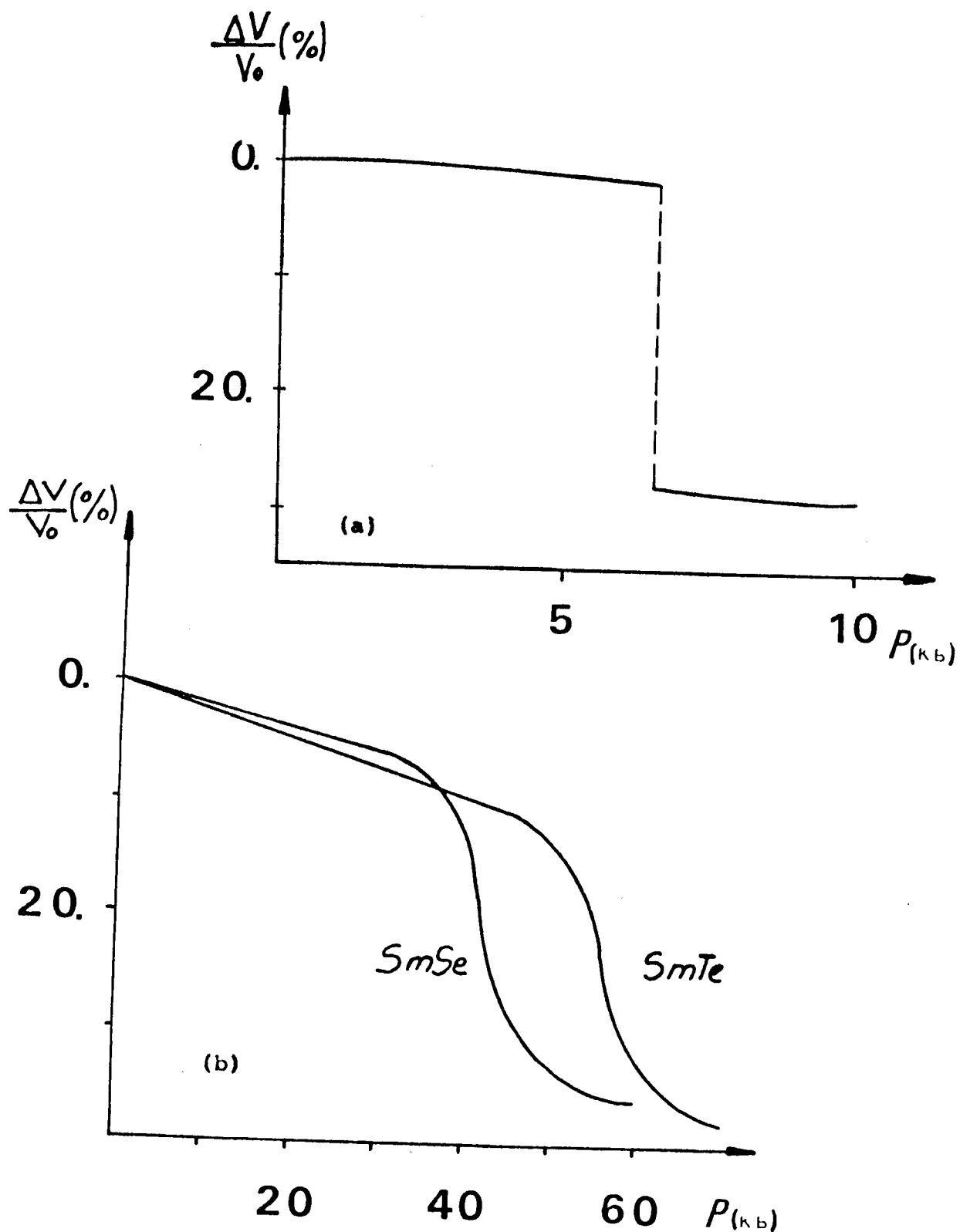


FIGURA II-4 : Variación de volumen en función de presión, teórica, para : a) SmS, b) SmSe y SmTe.

A pesar de esto es más conveniente comparar las variaciones de volumen con presión que resultan del modelo, con los datos experimentales que se encuentran en la figura (I-3). En la figura (II-4) tenemos en la parte a) la curva correspondiente al SmS, y en la b) la del Sm Se y Sm Te.

Para el primero, del modelo, se estima un cambio del orden del 28%, mientras que experimentalmente se observa un cambio de aproximadamente 15%. Para los segundos el modelo da como resultado cambios del 38%. mientras que experimentalmente resulta del orden de 25%. Sin embargo el comportamiento cualitativo del modelo, en este aspecto, es aceptable.

iii) Calor Específico

Si bien es usual estudiar el calor específico a volumen constante, dadas las características del problema, y los datos experimentales existentes (Bader et al., 1973), corresponde estudiar el calor específico a presión constante.

Esto se define por:

$$C_p = \left. \frac{\partial}{\partial T} (E + pV) \right|_p \quad (\text{II-85})$$

donde $E = \langle H \rangle$ indica el valor medio termodinámico del Hamiltoniano (II-15'). Este se puede calcular si se conoce la densidad espectral total en función de la energía $\rho(\omega)$, siendo:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \omega f(\omega) \rho(\omega) d\omega \quad (\text{II-86})$$

Usando los resultados previos, y tomando las energías modificadas por efecto de volumen resulta:

$$\langle H \rangle + pV = \Delta_{\text{eff}} n - Gn^2 + \int \omega f(\omega) \tilde{\rho}_b(\omega) d\omega \quad (\text{II-87})$$

donde $\tilde{\rho}_b(\omega)$ indica la densidad de estados de conducción modificada por efectos de volumen. Dado que nos interesan temperaturas bajas, bastará con tomar para la función de Fermi (Kittel, 1971)

$$f(\omega) \approx \theta(\omega - \mu) - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \delta'(\omega - \mu) \quad (\text{II-89})$$

//..

41.

de donde resulta:

$$E+pV = \Delta_{\text{eff}} n + B_{\text{eff}} n^2 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \tilde{\rho}_b(\mu) \quad (\text{II-90})$$

reemplazando esto en la expresión (II-85) tendremos:

$$C_p = (\Delta_{\text{eff}} + 2 B_{\text{eff}} n) \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p + \frac{\pi^2}{3} k^2 N \tilde{\rho}_b(\mu) T \quad (\text{II-91})$$

$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p$ se obtiene en forma similar a la (II-66) resultando:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p = & \left[\frac{n(1-n)}{1+2\beta B n(1-n)} \right] \left[\frac{\beta}{T} (\Delta_{\text{eff}} + 2 B_{\text{eff}} n) + \frac{165}{T^2} \frac{4e^{-165/T}}{2+4e^{-165/T}} - \right. \\ & \left. - \frac{410}{T^2} \frac{3e^{-410/T}}{1+3e^{-410/T}} \right] \quad (\text{II-92}) \end{aligned}$$

Dado que nos interesan temperaturas del orden de $T \lesssim 10^\circ\text{K}$, el segundo y tercer sumandos del segundo corchete serán exponencialmente chicos, por lo que se podrán despreciar, quedando entonces:

$$C_p \approx Nk \left\{ \left[\beta (\Delta_{\text{eff}} + 2 B_{\text{eff}} n) \right]^2 \frac{n(1-n)}{1+2\beta B n(1-n)} + \frac{\pi^2}{3} k \tilde{\rho}_b(\mu) T \right\} \quad (\text{II-93})$$

En la fase semiconductor, el nivel de Fermi estará por debajo del fondo de la banda de conducción. Por otro lado n será de orden de cero, o más específicamente:

$$n \sim e^{-\beta \Delta_{\text{eff}}}$$

con lo cual podemos aproximar:

$$C_p(\text{semic}) \approx Nk(\beta\Delta_{\text{eff}})^2 e^{-\beta\Delta_{\text{eff}}} \quad (\text{II-94a})$$

que es de la forma de una anomalía Schottky (Kittel, 1971). Sin embargo dado que la separación Δ_{eff} , es del orden de los 2000°K, este efecto no se observará teniéndose en cambio la contribución de la red, proporcional a T^3 y que es la que se observa experimentalmente.

En la fase metálica $\rho_b(\mu) \sim 6/W$, $n \sim 1$ ó aproximadamente:

$$1 - n \sim e^{-\beta(\Delta_{\text{eff}} + 2B_{\text{eff}})}$$

queda entonces:

$$C_p(\text{Metal}) \approx Nk\{[\beta(\Delta_{\text{eff}} + 2B_{\text{eff}})]^2 e^{-\beta(\Delta_{\text{eff}} + 2B_{\text{eff}})} + \frac{2\pi^2}{W} k T\} \quad (\text{II-94b})$$

Si estimamos el ancho de la banda del orden de los 3 ev, el coeficiente del término lineal en T resultará $\gamma \sim 2\text{mJ/Mol}^\circ\text{K}$. De los resultados experimentales de Bader y colaboradores (1973), se obtiene $\gamma \sim 145\text{mJ/Mol}^\circ\text{K}$. Este valor de γ tan alto se atribuye a una contribución adicional a la densidad de estados en el nivel de Fermi. Esta contribución provendría de los estados 4f, ensanchados por efecto de la hibridización con estados de conducción, y que se encontrarían muy cerca del nivel de Fermi, como se desprende de los resultados experimentales que indican un estado de valencia intermedia en la fase metálica.

iv) Susceptibilidad Magnética

De lo ya comentado para la valencia, resulta evidente que no existirá acuerdo entre la susceptibilidad magnética calculada, en la fase metálica, con los datos experimentales. Sin embargo no carece de interés estudiar los resultados del modelo.

En general tendremos dos contribuciones, una debida a los iones, y otra correspondiente a los electrones promovidos a la banda de conducción. La segunda contribución dará una susceptibilidad tipo Pauli (Kittel, 1971) que no consideraremos, y estudiaremos tan sólo la debida a los iones.

La susceptibilidad magnética se define como (HUang, 1963)

$$\chi = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial h^2} \right|_{h=0} \quad (\text{II-95})$$

donde Z es la función de partición de los estados localizados, dada por la expresión (II-46) (con las energías corregidas por efectos de cambio de volumen), y h el campo magnético externo aplicado. Si se consideran las correcciones de la energía a segundo orden en h se tendrá (Zeiger y Pratt, 1973; White, 1970):

$$E(\text{LSJM}) = E^{(0)}(J) + \langle J, M | H_z | J, M \rangle + \frac{|\langle J, M | H_z | J+1, M \rangle|^2}{E^{(0)}(J) - E^{(0)}(J+1)} +$$

$$+ \frac{|\langle J, M | H_z | J-1, M \rangle|^2}{E^{(0)}(J) - E^{(0)}(J-1)} \quad (\text{II-96})$$

Donde $\langle H_z \rangle$ indica los elementos de matriz del término Zeeman del Hamiltoniano ($H_z \propto L_z + 2 S_z$) que intervienen en las correcciones en primer y segundo orden en h . Al considerar estas correcciones a las energías del estado fundamental y primer excitado de la fase se miconductora ($J=0$ y $J=1$ respectivamente) se obtiene una contribución tipo Van Vleck (Zeiger y Pratt, 1973), que es independiente de tempe ratura, para temperaturas bajas.

Considerando los valores correspondientes al SmS en (II-96), y reemplazándolos en la (II-46), y esta a su vez en la (II-95) resul ta:

$$\chi = N \mu_B^2 \left\{ \frac{8(1-n)}{E(J=1) - E(J=0)} \left(\frac{1 - e^{-410/T}}{1 + 3 e^{-410/T}} \right) + g_J^2 \frac{(J+1)J}{3kT} n \right\} \quad (\text{II-97})$$

donde N es el número de Avogadro, μ_B el magnetón de Bohr, g_J el factor de Landé (en este caso correspondiente al $J = 5/2$ de la fase metálica. El del $J=1$ de la fase aislante es nulo). Para simplificar los cálculos hemos despreciado la separación entre Γ_7 y Γ_8 del $J=5/2$.

Analizando la expresión para presión y temperatura nula se obtiene

$$\chi (F=0, p=0) = \frac{8 N \mu_B^2}{E(J=1) - E(J=0)}$$

la separación entre el estado fundamental ($J=0$) y el primer excitado ($J=1$) es de 410°K , con lo que se obtiene un valor de $\chi \sim 7.32 \cdot 10^{-3}$ emu/mol, la cual está en buen acuerdo con la que se obtiene para el ión Sm^{2+} : $7.2 \cdot 10^{-3}$ emu/mol (Van Vleck, 1932), pero es algo menor que el que se extrapola de los datos experimentales $\chi \sim 9.47 \cdot 10^{-3}$ emu/mol (Bucher et al., 1971). Esta discrepancia con los valores experimentales se mantiene (siempre a presión nula) a temperatura finita, como puede verse en la figura (II-5) en la cual se ha graficado el resultado para el SmS, y comparado con los datos experimentales de Bucher y colaboradores (1971).

Existen diversas contribuciones que pueden explicar estas discrepancias. Por un lado se debería introducir la corrección diamagnética debida a los aniones S^{2-} ($\chi_{\text{S}^{2-}} \sim -40 \cdot 10^{-6}$ emu/mol) y al "núcleo" de las capas electrónicas completas del Sm (χ_e "core") ($\chi_{\text{xe}} \sim -66 \cdot 10^{-6}$ emu/mol); estos al ser por lo menos dos órdenes de magnitud menores no influirán apreciablemente.

Otra corrección a tener en cuenta es el paramagnetismo del gas de electrones, que dado que se está en el estado semiconductor, dará una contribución pequeña.

Existen finalmente dos contribuciones muy importantes, una debida al efecto de mezcla e hibridización entre los estados localizados y los de banda, y otra a interacciones de intercambio entre los iones Sm. Una estimación del primero en base a un cálculo de perturbaciones fue realizado por Balseiro, Passeggi y Alascio (1975). Si bien

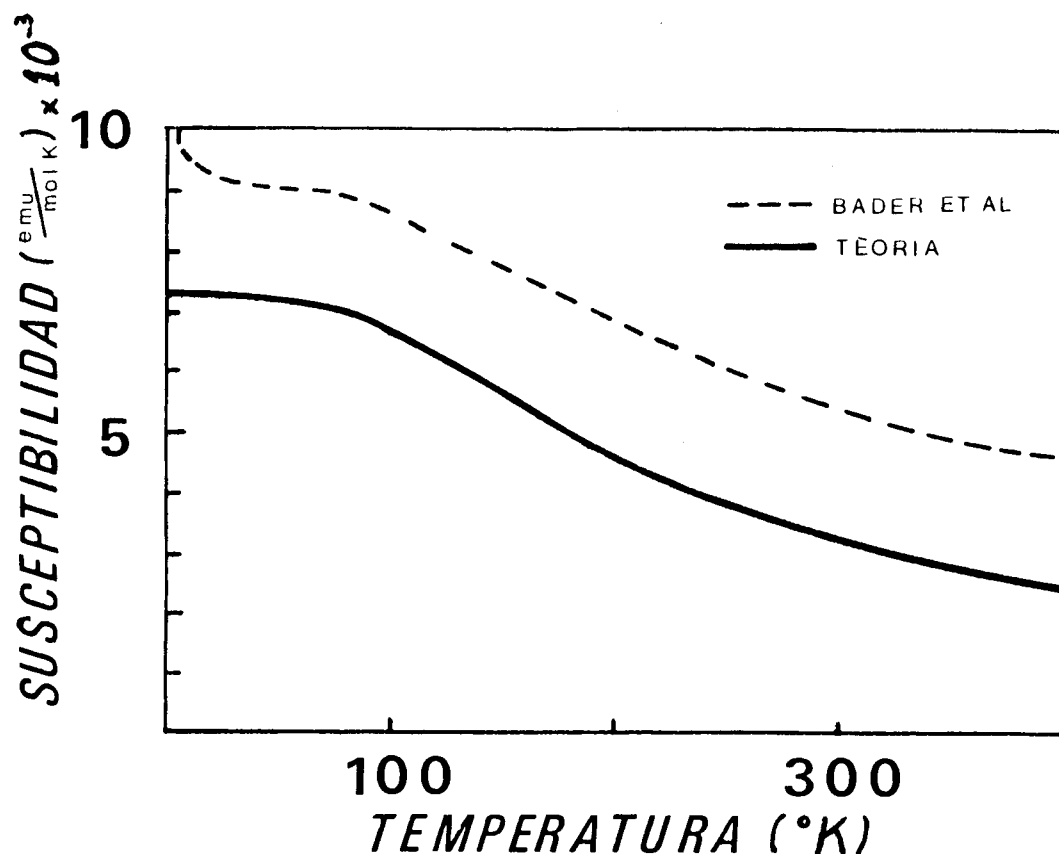


FIGURA II-5 : Susceptibilidad magnética en función de temperatura, a presión nula, para el SmS.

La línea continua corresponde a lo calculado con el presente modelo, la quebrada a los datos experimentales de Bader y colaboradores(1971).

obtuvieron que sería necesario un elemento de matriz excesivamente alto para dar cuenta del exceso de susceptibilidad, sus resultados dan fuerza al argumento introducido por Maple y Wohleben (1971) de que el incremento de susceptibilidad de la serie Sm Te, Sm Se y SmS se debe a un aumento del efecto de hibridización al disminuir el "gap". Posteriores resultados de Nathan y colaboradores (1975), al realizar dispersión Raman, mostraron la importancia de las interacciones de intercambio, que de ser consideradas en el cálculo de

Balseiro, et al., darían lugar a valores del elemento de hibridización más razonables.

Volviendo a la expresión (II-97), si analizamos el resultado que se obtendría en la fase metálica (presiones grandes), resulta una ley de Curie que, como ya anticipáramos, difiere de lo observado experimentalmente. Diversos cálculos en sistemas similares, han demostrado que el efecto de hibridización permite explicar la saturación de la susceptibilidad a bajas temperaturas (Alascio, López y Olmedo, 1973; Olmedo, 1974; Alascio, 1975; Wio, Alascio y López, 1976; etc), tal como se observa en la fase metálica del SmS.

II - 10) Discusión de Resultados

El modelo, tal como se desprende de lo expuesto, contiene los elementos fundamentales para describir la transición semiconductor-metal en monocalcogenuros de Samario.

Si bien los resultados del modelo de Falicov y Kimball, en la aproximación de campo molecular, han sido cuestionados recientemente (Plischke, 1972; Ghosh, 1976), dicha aproximación es la más adecuada para el problema en estudio; y junto con la introducción de términos de energía elástica que dependen de volumen, permiten dar una descripción cualitativamente buena del mecanismo de transición, y del diagrama de fases de estos compuestos.

El análisis de algunas propiedades físicas indica que, si bien los resultados para la fase aislante son cualitativamente correctos, en la fase metálica, estable a alta presión, las discrepancias son notables, y en consecuencia no es posible afirmar que el modelo pueda describir a estos compuestos en todo el rango de presiones.

Sin embargo veremos en el capítulo próximo que la introducción de una densidad de estados más realista para la banda de conducción, incluyendo la variación con volumen del $10 D_q$ y del ancho de banda, mejora los resultados para el diagrama de fases, al incluirse el efecto de la presión del gas de Fermi, obteniéndose un buen acuerdo con los datos experimentales al estudiar el sistema $\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$, y el efecto de dopado en el SmS con tierras raras trivalentes.

CAPITULO III

III. Variación del Ancho de Banda y del $10Dq$ con Volumen

III - 1) Introducción

Como ya indicáramos anteriormente, Wachter y colaboradores propusieron un mecanismo para explicar la disminución del gap o separación entre el estado localizado y el fondo de la banda de conducción (Kaldis y Wachter, 1972; Batlogg, Schoenes y Wachter, 1974, 1975).

El mecanismo, descripto gráficamente en la Figura (III-1), es el siguiente: la banda de conducción, derivada de los niveles $5d$ de los iones Sm (los estados $6s$ también contribuyen aunque se encuentran a energías un poco mayores), es separada por efecto del campo cristalino en dos sub-bandas (a esta separación se la indica con la denominación $10 Dq$): t_{2g} y e_g (Methffesell y Mattis, 1968; Kaldis y Wachter, 1972; Güntherodt et al., 1976). Al disminuir el volumen, por efecto de la presión aplicada, aumenta la separación entre dichas sub-bandas, mientras que la separación entre el nivel $4f$ y el "centro de gravedad" del $10 Dq$, prácticamente no varía, al mismo tiempo se produce un ensanchamiento de las bandas. El resultado de ambos efectos da lugar a la disminución del gap.

Para introducir este efecto en nuestros cálculos, se hace necesario considerar una densidad de estados más realista para la banda de conducción. Esto puede hacerse utilizando resultados obtenidos para calcogenuros de tierras raras (en particular de Eu) (Chao, 1970; Davis, 1971), o considerando una aproximación de ligadura fuerte (tight binding) (en una estructura cúbica de caras centradas f.c.c. como es la del $ClNa$) (Jelitto, 1969).

Sin embargo, dada la crudeza de las aproximaciones realizadas en la energía de cohesión, será suficiente considerar una banda semielíptica. Más aún, dado que sólo se ocupan los estados del fondo de la banda (sub-banda t_{2g}), será suficiente con consi-

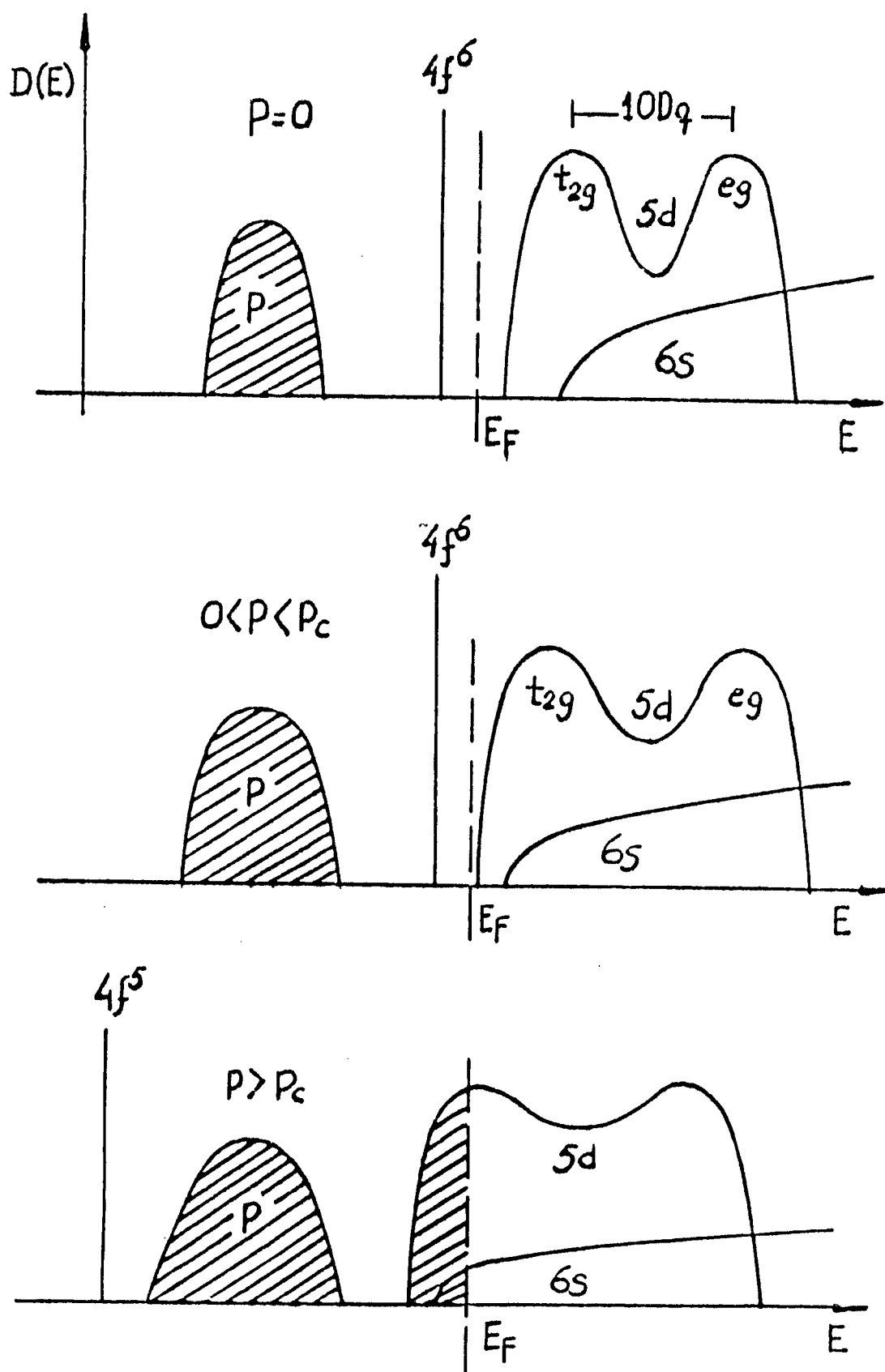


FIGURA III-1 : Esquema de la variación del $10Dq$ y del ancho de banda al disminuir el volumen,

//..

3.

derar una aproximación parabólica.

De acuerdo con esto, el esquema de niveles y diferencias de energía relevantes, es la indicada en la figura (III-2).

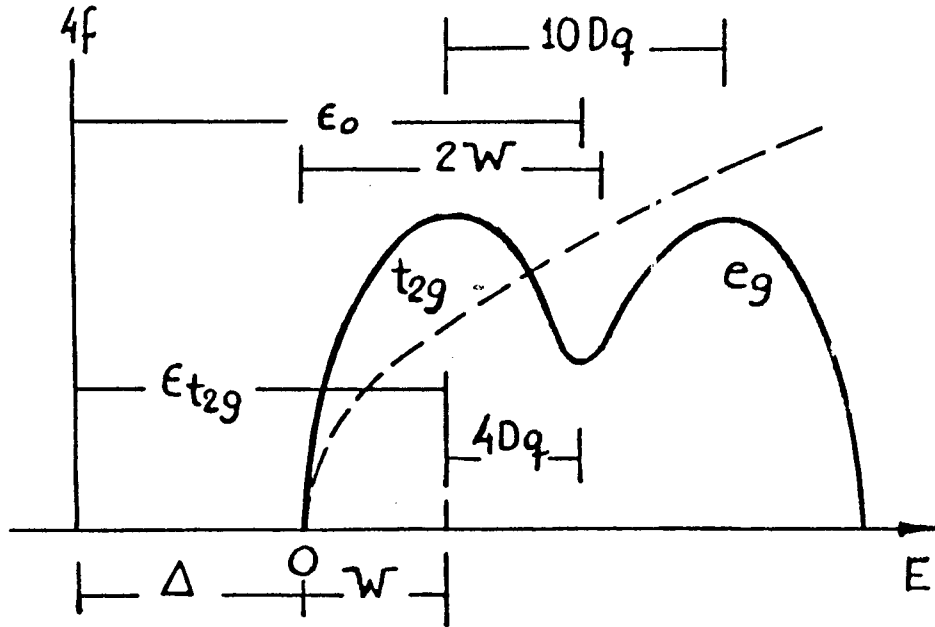


FIGURA III-2 : Esquema de bandas utilizado en el modelo.

La forma de la densidad de estados será entonces:

$$D(\epsilon) = \frac{d}{\pi W^2} \begin{cases} 0 & [\epsilon - W] > W \\ \sqrt{W^2 - (2\epsilon - W)^2} & [\epsilon - W] < W \end{cases} \quad (III-1)$$

donde d es el número de estados (6 para la t_{2g} , y 4 para la e_g), W el semiancho de la banda. En la aproximación parabólica tendremos:

$$D(\epsilon) \sim \frac{6\sqrt{2}}{\pi W^{3/2}} \epsilon^{1/2} \quad (III-2)$$

Para la dependencia de las energías con el volumen tomaremos una relación lineal:

$$\begin{aligned} 4 Dq &= (4Dq)^{\circ} + \tilde{\gamma} R_0 \delta \\ W &= W^{\circ} + \tilde{\beta} R_0 \delta \end{aligned} \quad (\text{III-3})$$

donde, como antes, $\delta = R_0 - R/R_0$; $\tilde{\gamma}$ y $\tilde{\beta}$ son los coeficientes que dan cuenta de la variación del $4Dq$ y W al disminuir el parámetro de red; y $(4Dq)^{\circ}$ y W° corresponden a los valores de esos parámetros cuando: $\delta=0$.

Veamos cual es el efecto, sobre la energía libre, de incluir las contribuciones arriba consideradas.

III - 2) Energía libre - Ecuación de estado

Sobre la base del mismo Hamiltoniano anteriormente considerado (II-15'), y con la misma suposición en lo que respecta a separar la energía interna en dos contribuciones:

$$E = E_{\text{elect}} + E_{\text{coh}}$$

las consideraciones anteriores afectarán tan solo a la energía electrónica E_{elect} , y no a la cohesiva E_{coh} , esta última tendrá la misma forma ya discutida (II-49).

Con las mismas aproximaciones utilizadas en los puntos (II-4) y (II-5), tendremos:

$$E_{\text{elect}} = \Delta n + \int \epsilon f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon - Gn^2 \quad (\text{III-4})$$

El primer término corresponde a la energía de los huecos localizados, el segundo a la de los electrones de conducción, y el tercero corresponde a la energía de interacción Coulombiana entre huecos localizados y electrones itinerantes. Para el segundo término tendremos:

$$\int \epsilon f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon \sim \int_0^{\mu} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon = \frac{12\sqrt{2}}{5\pi W^{3/2}} \mu^{5/2} \quad (\text{III-5})$$

//..

5.

donde hemos tomado $f(\epsilon) \sim \theta(\epsilon - \mu)$, y μ es el potencial químico. Por otro lado tenemos la relación:

$$n = \int_0^\mu D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \sim \int_0^\mu D(\epsilon) d\epsilon = \frac{12\sqrt{2}}{3\pi W^{3/2}} \mu^{3/2} \quad (\text{III-6})$$

de donde:

$$\mu = \left(\frac{3\pi}{12\sqrt{2}} \right)^{2/3} W n^{2/3} \quad (\text{III-7})$$

Reemplazando (III-7) en (III-5), y esta en la (III-4) tendremos:

$$E_{\text{elect}} = \Delta n + \tilde{a} n^{5/3} - G n^2 \quad (\text{III-4'})$$

donde $\tilde{a} = \phi W$, con $\phi = .6081$.

Esta expresión de la energía es similar a la usada por Bucher y Maines (1972) para estudiar el sistema $\text{Sm S}_{1-x}\text{Se}_x$, pero no consideraron efectos de volumen, que ahora introduciremos:

De acuerdo con el esquema indicado en la figura (III-2) tendremos:

$$\left. \begin{aligned} \Delta &= \tilde{\epsilon} - (\tilde{\gamma} + \tilde{\beta}) R_0 \delta \\ \tilde{a} &= \phi W = \phi^0 W^0 + \tilde{\beta} R_0 \phi \delta \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-8})$$

donde $\tilde{\epsilon} = \epsilon_0 - (4Dq)^0 - W^0$

Si consideramos la entalpía, tal como hiciéramos anteriormente, desarrollada hasta segundo orden en δ y αn , tendremos como en (II-54)

$$H = a + b\delta + c\delta^2 \quad (\text{III-9})$$

pero donde los coeficientes a , b y c estarán dados ahora por:

$$a = \tilde{\Delta} n - \tilde{G} n^2 + 2pR_0^3 + \frac{Mq^2}{R_0} \left(\frac{\rho_0}{R_0} - 1 \right) + \phi W^0 n^{5/3} \quad (\text{III-10a})$$

//..

6.

$$b = -6 p_0 R_0^3 n - 6p R_0^3 + \phi \beta^\gamma R_0 n^{5/3} \quad (\text{III-10b})$$

$$c = 3 R_0^3 (p_1 + 2 p) \quad (\text{III-10c})$$

donde $\tilde{\lambda} = \tilde{\epsilon} - Mq^2/R_0$; $\tilde{G} = G - 3p_1 \alpha^2 R_0^3$; p_0 y p_1 están dados por:

$$p_0 = \frac{1}{6R_0^3} [(\tilde{\gamma} + \tilde{\beta}) R_0 + \alpha Mq^2 (1/\rho_0 - 1/R_0)] \quad (\text{III-11a})$$

$$p_1 = \frac{Mq^2}{6R_0^3} [1/\rho_0 - 2/R_0] \quad (\text{III-11b})$$

Nuevamente p_1 resulta ser tres veces el modulo de Bulk. La condición (II-50) ó (II-50') que permite obtener el δ de equilibrio, nos lleva a:

$$\delta = \frac{-b}{2c} \approx (p_0 n + p - Kn^{5/3}) / p_1 \quad (\text{III-12})$$

donde, como ya hiciéramos en la (II-57) hemos despreciado p frente a p_1 en el denominador. Comparándolo con dicha expresión vemos que la (III-12) tiene un término adicional: $-Kn^{5/3}$ ($K = \phi \beta^\gamma / 6R_0^2$). Este da cuenta de la "presión" del gas de electrones (Landau y Lifshitz, 1950), que se opone a la promoción de electrones de la capa 4f a la banda de conducción. Resulta evidente que este término no dará lugar a correcciones notables para la variación de volumen con presión, en particular reduciendo dicho cambio en la transición. Reemplazando esto en la expresión de la entalpía, o en la energía libre, resulta para esta última:

$$g = \Delta_{\text{eff}} n - G_{\text{eff}} n^2 + C_{\text{eff}} n^{5/3} + Dn^{8/3} + Mn^{10/3} - TS(n) \quad (\text{III-13})$$

donde $S(n)$ incluye la entropía configuracional y de spin. Los diversos términos son respectivamente:

$$\Delta_{\text{eff}} = \tilde{\lambda} - \frac{6 R_0^3 p_0}{p_1} p = \tilde{\lambda} - \gamma p \quad (\text{III-14a})$$

$$G_{\text{eff}} = G + \frac{3 R_0^3}{p_1} [p_0^2 - \alpha^2 p_1^2] = G + G_{\text{coh}} \quad (\text{III-14b})$$

$$C_{\text{eff}} = \phi W^0 + \frac{\phi \tilde{\beta} R_0}{p_1} p = C_0 + \xi p \quad (\text{III-14c})$$

$$D = \phi \tilde{\beta} R_0 p_0 / p_1 = \xi p_0 \quad (\text{III-14d})$$

$$M = - \frac{\phi^2 \tilde{\beta}^2}{12 R_0 p_1} \quad (\text{III-14e})$$

El primer término tiene la misma forma que el correspondiente al modelo sin correcciones en la banda. Respecto al segundo es interesante notar que aparte de la contribución puramente electrostática (G_{elect}), resulta una contribución elástica (G_{coh}) tal como obtuvieran Anderson y Chui (1974) al estudiar las contribuciones harmónicas y anharmónicas que se presentan por efecto del cambio de volumen del Sm al cambiar su valencia. El siguiente término es la energía de los electrones de conducción, que depende de la presión a través de la variación del ancho de banda. Los dos términos restantes son correcciones que se originan por la inclusión de los efectos de volumen en el $10Dq$ y en el ancho de banda.

Podemos determinar p_0 como en el caso anterior, lo que nos permite evaluar $\tilde{\gamma} + \tilde{\beta}$. De interpolar linealmente las variaciones del $10Dq$ respecto del parámetro de red en los tres compuestos se puede estimar $\tilde{\gamma}$. Los parámetros libres serán entonces W^0 y G_{eff} . Para el primero adoptaremos el valor propuesto por Varna y Heine (1975) para el SmS: $2W^0 = 2.5$ ev, y para los restantes compuestos ajustaremos con la variación de volumen.

El único parámetro libre, será entonces el G_{eff} , el cual estará acotado inferiormente por el G_{coh} .

En la tabla (III-1) se encuentran los valores de los parámetros que resultan de las determinaciones arriba señaladas.

Para determinar el G_{eff} , adoptaremos el mismo criterio que usamos para determinar el B_{eff} anteriormente, es decir, para el SmS

tomamos el valor que ajusta la presión de transición a temperatura ambiente, mientras que para el SmSe y SmTe tomaremos aquellos que, aproximadamente, permitirán obtener la mejor aproximación para la variación de volumen con presión, también a temperatura ambiente.

En la figura (III-3a) vemos la forma de la energía libre, dada por la expresión (III-13) a diversas temperaturas, a presión constante.

En la figura (III-3b) se ve el efecto de variar presión a temperatura constante.

Podemos apreciar que a pesar de la aparente complejidad de la actual expresión, cualitativamente, el comportamiento es similar al anterior, la diferencia significativa es la pérdida de simetría respecto de $n=1/2$.

Tabla III-1

Parámetros	SmS	SmSe	SmTe
R_0 (Å)	2.984	3.112	3.298
10 D_q (ev)	2.3	1.9	1.55
4 D_q (es)	0.92	0.8	0.62
$\tilde{\beta}$ (es/Å)	1.708	1.851	.454
$\tilde{\gamma}$ (es/Å)	0.965	0.965	0.965
p_1 (kbar)	1800	1660	1200
p_0 (kbar)	181	152	106
γ (es/kbar)	0.010	0.011	0.0119
$\tilde{\Delta}$ (es)	0.2	0.5	0.7
C_0 (es)	0.76	0.67	0.64
ξ (ev/kbar)	0.002	0.002	.001
2 W^0 (ev)	2.5	2.20	2.10
D (ev)	0.31	0.34	0.08
M (ev)	-0.027	-0.035	-0.003
G_{coh} (ev)	0.68	0.617	0.43
$G = G_{coh} + G_{elect}$	1.161	~ 1.010	$\sim .5$
T_e (°K)	~ 1250	~ 160	< 50
K (kbar)	31.15	31.04	6.78

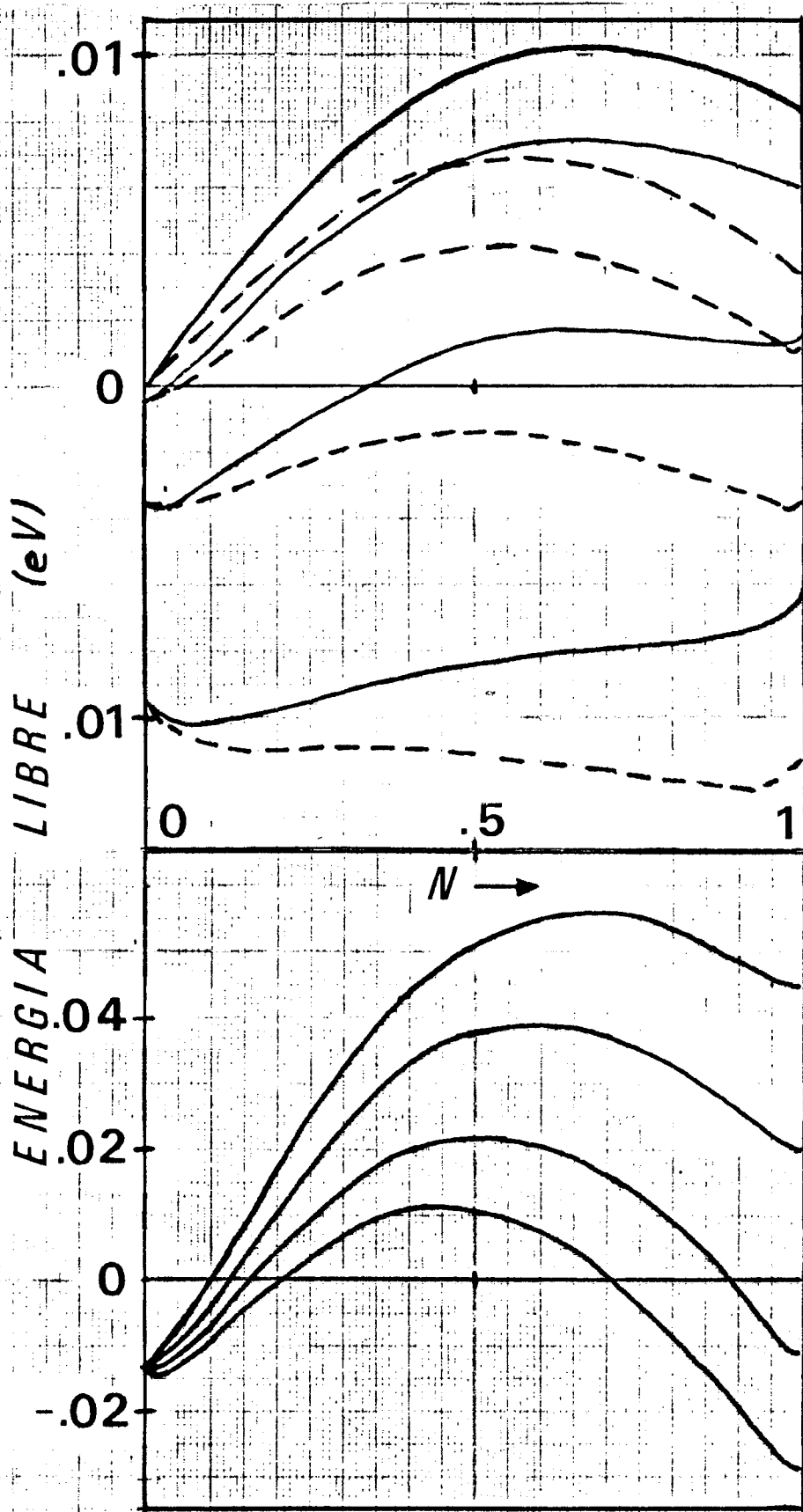


FIGURA III-3:

Energia libre en función del número de huecos en el nivel localizado.

a) Para distintas temperaturas, de arriba hacia abajo $T=0, 200, 500, 1000$. La línea llena corresponde a $P=0$, la partida a $P=6$ kb.

b) A temperatura ambiente y distintas presiones, de arriba abajo $P=0, 3, 6.5$ y 9 kb.

III - 3) Diagrama de Fases

Para determinar el diagrama de fases, deberemos, como ya hiciéramos en el caso anterior, determinar los valores $n(p,T)$ de equilibrio, ó, como ya hiciéramos anteriormente, hallar los mínimos de la energía libre por la condición: $\partial G / \partial n = 0$. En este caso, la condición anterior lleva a la relación:

$$n = 1 / \{ 1 + \exp \beta [\Delta_{\text{eff}} - 2G_{\text{ef}} n + \frac{5}{3} C_{\text{ef}} n^{2/3} + \frac{8}{3} D n^{5/3} + \frac{10}{3} M n^{7/3} - kT \ln Q(T)] \} \quad (\text{III-15})$$

Esta expresión se podría resolver, para cada conjunto de valores (p,T) , en forma autoconsistente, obteniéndose a lo sumo tres soluciones (dos mínimos y un máximo). Sin embargo es más sencillo estudiar las isothermas (n,p) , y utilizando el criterio de igualación de áreas de Maxwell (tal como se realiza en la teoría de Van der Waals pero gases reales (Huang, 1963)) determinar la presión de transición. Se requiere, entonces, estudiar la relación

$$p = f(n,T) \quad (\text{III-16})$$

que en el presente caso corresponde a:

$$p = \frac{1}{(\gamma - \frac{5}{3} \xi n^{2/3})} \{ \Delta - 2G_{\text{ef}} n + \frac{5}{3} C_{\text{ef}} n^{2/3} + \frac{8}{3} D n^{5/3} + \frac{10}{3} M n^{7/3} - kT \ln \left[\frac{Q(T)(1-n)}{n} \right] \} \quad (\text{III-17})$$

Los resultados, para el SmS, a varias temperaturas se encuentran en la figura (III-4).

Este análisis nos lleva a determinar el diagrama de fase, también para el SmS, de la figura (III-5). Vemos que de acuerdo a la estimación experimental, el diagrama resultante es cualitativamente más correcto que el anteriormente obtenido. La temperatura crítica obtenida es de aproximadamente 1250°K. Por otro lado, los diagramas correspondientes para el SmSe y SmTe son cualitativamente similares, y no los incluimos.

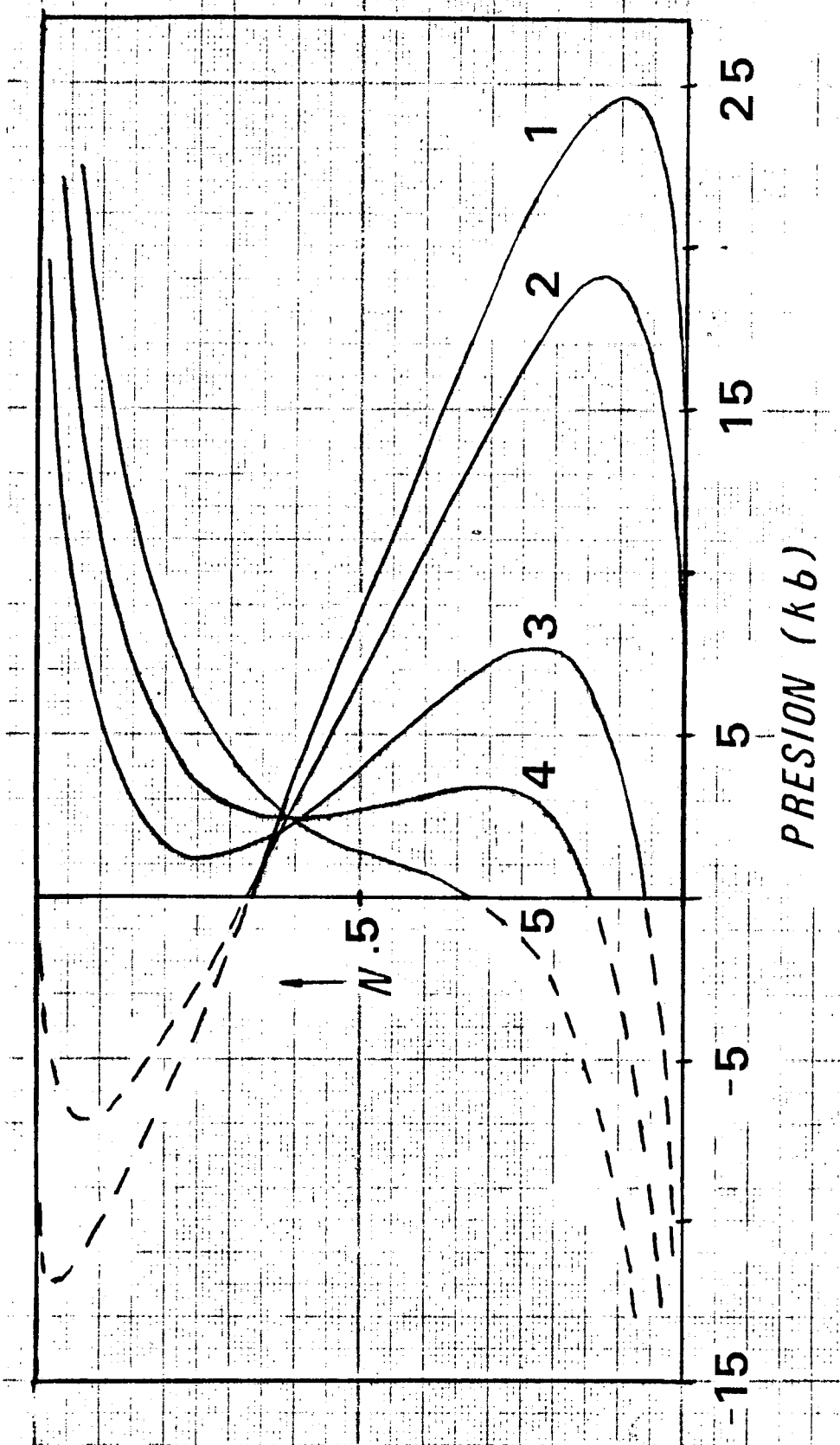


FIGURA III-4 :

Variación del número de huecos en el nivel localizado, en función de presión, a distintas temperaturas : 1) $T=100^\circ\text{K}$, 2) $T=300^\circ\text{K}$, 3) $T=900^\circ\text{K}$, 4) $T=1200^\circ\text{K}$, 5) $T=1500^\circ\text{K}$.

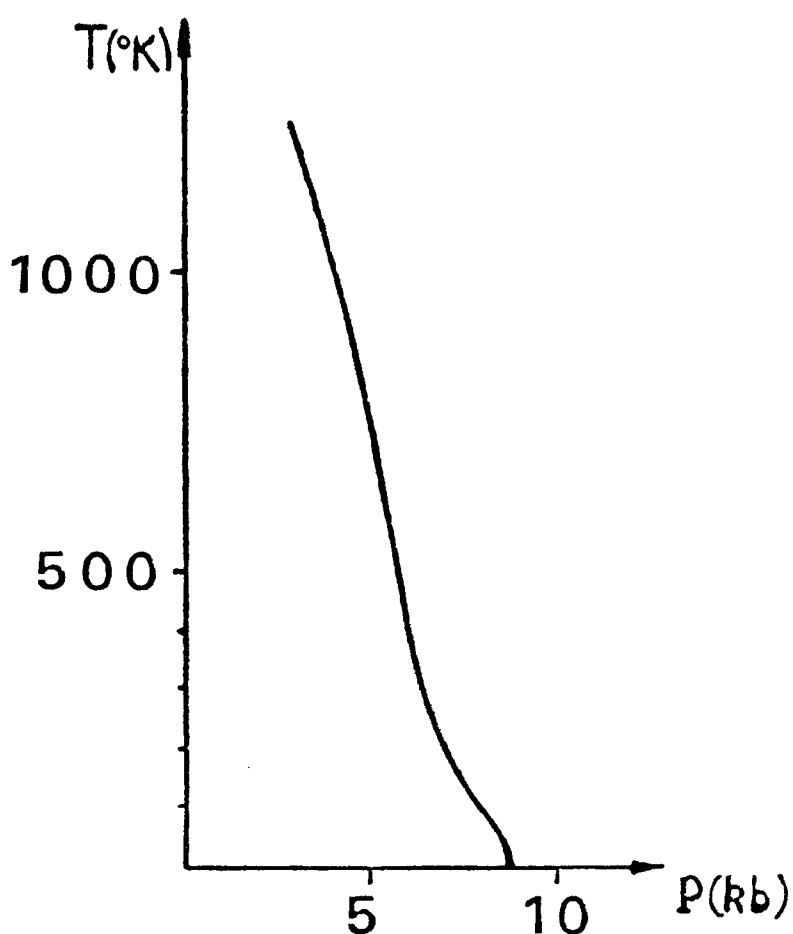


FIGURA III-5 : Diagrama de fases P-T, teórico, del SmS.

Es interesante señalar que para los mismos resultan temperaturas críticas, por debajo de la ambiente (en acuerdo con Tonkov y Aptekar, 1974), de aproximadamente 150°K y menos que 50°K respectivamente.

Vemos que la pendiente de la curva de transición resulta nuevamente negativa, si bien, dada la asimetría existente, la entropía configuracional puede llegar a competir con la magnética, dependiendo de los valores de los coeficientes en la energía libre. (*)

 (*) En un análisis del comportamiento analítico de la expresión (III-13), tomando valores para los coeficientes sin correlación con los datos experimentales, se obtuvo un diagrama de fases, hipotético, en el cual la pendiente, inicialmente negativa, cambiaba a positiva al aumentar la temperatura.

III - 4) Propiedades Físicas

Es evidente que si bien se han mejorado los resultados en cuanto a la transición y al diagrama de fases, el acuerdo con aquellas propiedades, tales como la susceptibilidad magnética, que dependen muy estrechamente de efectos de hibridización entre estados localizados y de conducción, no ha de mejorar. Por lo tanto carece de sentido repetir el estudio realizado en el capítulo anterior, y sí en cambio discutir brevemente las modificaciones que surgen.

Es así que, considerando nuevamente la expresión (II-58) que nos permite estudiar la variación de volumen con presión, pero donde ahora δ estará dada por la expresión (III-12), se han obtenido las curvas $\Delta V/V_0$ en función de p para el SmS (Figura III-6a) y para el SmSe y SmTe (Figura III-6b). Podemos ver que la magnitud del cambio de volumen en la transición ha mejorado sensiblemente, en lo que respecta a los valores experimentales. Por ejemplo para el SmS el resultado previo indicaba $\Delta V/V_0 \sim 27\%$, mientras que el actual es menor que el 22%, lo que está en mejor acuerdo con la observación experimental que indica un cambio menor que el 15%.

Respecto al cambio de valencia, la misma resulta prácticamente del orden de la unidad. Para corregir este punto se hace necesario introducir efectos de hibridización, que pueden dar lugar a ocupaciones no enteras de la capa 4f.

En cuanto al resto de las propiedades (calor específico, susceptibilidad, etc) no ofrecen cambios significativos con respecto a los resultados del capítulo precedente, por lo que no los discutiremos aquí.

La mayor diferencia aparece al estudiar el modulo de Bulk (modulo de compresibilidad) en función de presión para el SmS. El efecto de la presión del gas de electrones hace que el salto del modulo de Bulk en la transición se invierta respecto del que resultare en el caso anterior. Es decir que la fase metálica resulta menos comprensible que la aislante, en desacuerdo con los datos experimentales. Este hecho no debe llamarnos la atención, pues si bien el modelo describe globalmente la transición, fundamentándose en el aspecto prioritario de la promoción electrónica, y aún cuando se ha introducido la dependencia con el volumen a través de la

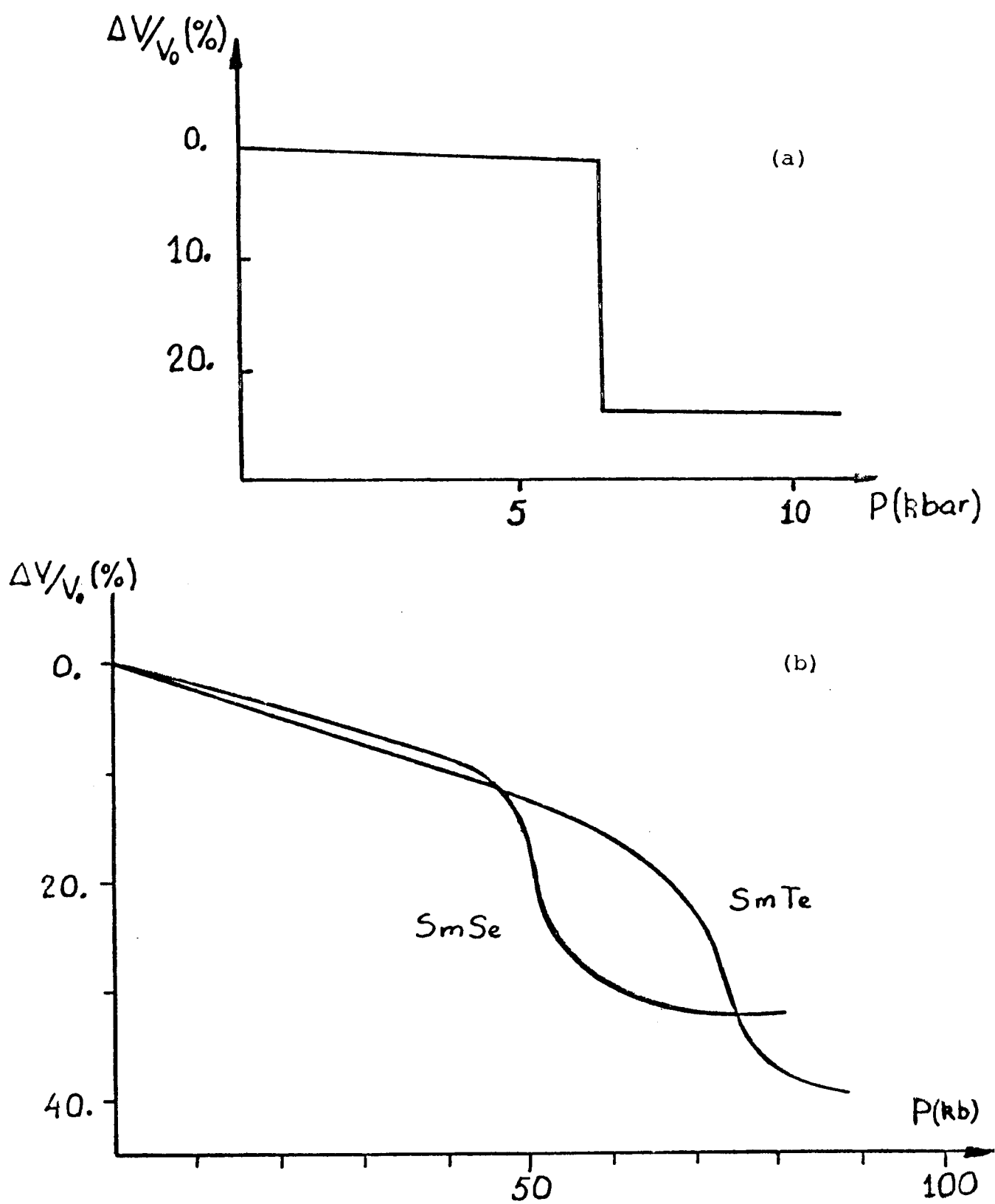


FIGURA III-6 : Variación teórica de volumen en función de presión para : a) SmS, b) SmSe y SmTe.

energía de cohesión; sería necesario considerar en forma más cuidadosa los aspectos elásticos (por ej. Ghatak 1976) con los cuales está estrechamente relacionado este parámetro.

III - 5) Aplicación al Sistema $\text{Sm S}_{1-x} \text{Se}_x$

El sistema $\text{Sm S}_{1-x} \text{Se}_x$ fue investigado por Boucher y Maines (1972) como una forma de obtener información adicional respecto a la transición semiconductor-metal, a través del estudio de una serie de compuestos, cuyos extremos: SmS y SmSe , presentan diferentes tipos de transiciones de fase.

Las mediciones de resistividad (que se encuentran en la figura (I-11) realizadas a temperatura ambiente, indicaron un corrimiento en la presión de transición, hacia presiones mayores, como así también una disminución de la histeresis, al aumentar la concentración de Selenio. En particular, a la concentración $x=.8$ ($\text{SmS}_{.2}\text{Se}_{.8}$), se observó la desaparición de la histeresis, y de la transición de primer orden. La conclusión de Bucher y Maines, fue de que dicha concentración indicaría el límite de dos zonas, una (concentraciones menores) en la cual se tendrían transiciones abruptas, y otra (concentraciones mayores) de transiciones lentas. Dado que las mediciones se realizaron tan sólo a temperatura ambiente, estas conclusiones son discutibles y resulta mucho más razonable la hipótesis señalada por Tonkov y Aptekar (1974). Estos autores opinan que lo que se observa es el punto crítico (a temperatura ambiente) del sistema $\text{SmS}_{.2}\text{Se}_{.8}$, y que a concentraciones mayores se estará en condiciones de transición supercríticas. Para verificar este punto se hace necesario la realización de experimentos a temperaturas menores que la ambiente y verificar así la existencia (o no existencia) de transiciones abruptas en ese rango de temperaturas.

Para estudiar teóricamente este compuesto, se ha partido del mismo esquema anterior, pero donde los parámetros los calculamos realizando una interpolación entre los del SmS y SmSe puros. Para el parámetro de red esto equivale a adoptar la ley de Vegard:

$$a_{\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x} = (1-x) a_{\text{SmS}} + x a_{\text{SmSe}} \quad (\text{III-18})$$

Sobre la base de esta interpolación, en forma similar para ρ_0 , β , $\tilde{\lambda}$, p_1 , etc. se han obtenido los valores de los parámetros dependientes (p_0 , G_{coh} , C_0 , ξ , etc) resultando los valores que figuran en la tabla (III-2):

Tabla III-2

Parámetros	SmS	SmS _{1-x} Se _x				SmSe
		x=.1	x=.4	x=.7	x=.8	
R_0 (Å)	2.984	2.997	3.035	3.074	3.086	3.112
ρ_0 (Å)	0.408	0.418	0.446	0.475	0.484	0.503
$\tilde{\beta}$ (ev/Å)	1.708	1.722	1.765	1.808	1.822	1.851
$\tilde{\gamma}$ (ev/Å)	0.965	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
p_1 (kbar)	1.800	1774	1696	1618	1592	1.540
p_0 (kbar)	181	179	171	161	158	152
γ (ev/kbar)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.011
$\tilde{\lambda}$ (ev)	0.2	0.23	0.32	0.41	0.44	0.5
C_0 (ev)	0.76	0.75	0.724	0.696	0.687	0.67
ξ (ev/kbar)	0.002	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
D (ev)	0.31	0.31	0.327	0.33	0.336	0.34
M (ev)	-0.027	-0.027	-0.029	-0.032	-0.033	-0.035
G_{coh} (ev)	0.68	0.685	0.675	0.642	0.633	0.617
$G = G_{\text{coh}} + G_{\text{elect}}$	1.161	1.158	1.121	1.062	1.044	1.010
Presión Trans.Exp.	6.5	9.7	21.5	31.1	34.6	lenta
" Trans. Teórica	6.5	10.1	23.4	39.8	43.6	lenta

De los resultados que figuran en la tabla, para las presiones de transición a temperatura ambiente, se observa que a bajas concentraciones de Selenio existe un buen acuerdo con los datos experimentales. Sin embargo al aumentar la concentración las discrepancias son mayores. Esto, se debe, en gran medida, a que la determinación de los parámetros del SmSe (en particular el G), se ha realizado sobre bases mucho más cualitativas que en el caso del

SmS, y por lo tanto en la medida que aumenta la influencia de dichos parámetros, aumentan las discrepancias. A pesar de esto, un punto a destacar es que a la concentración $x=0.8$ (que como ya indicáramos según algunos autores corresponde a un sistema con una temperatura crítica del orden de la ambiente), se observa que, si bien la presión de transición difiere sensiblemente de la experimental, al analizar la curva de n vs p que determina la transición desaparece el efecto de histeresis, indicando un punto crítico, por supuesto a temperatura ambiente.

Los resultados señalados dan argumentos favorables para la validez del modelo. Pasaremos a estudiar el efecto de impurezas de tierras raras, que son otros de los sistemas que han sido investigados.

III - 6) Efecto de Dopado con Lantánidos Trivalentes en SmS

Como ya se indicara, los monosulfuros de tierras raras forman entre ellos soluciones sólidas en todo el rango de composiciones, conservando la estructura tipo Cl Na. Es de esperar por lo tanto, que al reemplazar iones de Sm por los de algún lantánido trivalente, al ser menor el radio iónico, se observe un efecto similar al aplicar presión, es decir provocar la transición semiconductor-metal al variar concentración, estabilizando así la fase metálica correspondiente a alta presión, a presión atmosférica. Este efecto ha sido observado utilizando diversos substitutos, como ser Y, Gd, La, Nd, Ce. etc (Jayaraman et al., 1973, 1975 a; Holtzberg, 1973; Tao y Holtzberg, 1975; Güntherodt y Holtzberg, 1975a,b; Pohl, 1976, etc). En el caso particular del Gd, Shaburov y colaboradores (1973, 1975) mostraron que este se comporta como un compresor químico pasivo.

El dopado de SmS con RS (con R lantánido), influencia sus propiedades en tres aspectos esenciales:

- a) Compresión de la red.
- b) Variación de la distancia del nivel 4f localizado al fondo de la banda.
- c) Ocupación de la banda de conducción (para cationes trivalentes).

Para estudiar teóricamente el sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$ supondremos que los lantánidos trivalentes que reemplazan al Sm^{2+} se comportan en forma similar a iones Sm^{3+} (pero en la configuración electrónica que les corresponda), en lo que respecta a las propiedades cohesivas, y contribuyendo con un electrón a la banda de conducción.

i) Hamiltoniano Modelo

Consideraremos, solamente, el dopado de SmS con RS donde R es algún lantánido trivalente. El nivel 4f correspondiente al dopante estará en una configuración determinada, para la cual el momento angular total J es un buen número cuántico. Supondremos que los iones del dopante son equivalentes a iones Sm^{3+} , pero con su configuración correspondiente, y con propiedades cohesivas similares.

Las variaciones del ancho de la banda de conducción, y de la distancia del nivel localizado al fonde de dicha banda, dependerán de la concentración a través del volumen.

Al definir el Hamiltoniano correspondiente al sistema dopado, debemos exigir que el mismo se reduzca al del sistema puro, dado en (II-15'), en el límite de concentración nula.

El Hamiltoniano de nuestro sistema estará dado por:

$$H_{\text{imp}} = H_{\text{banda}} + H_{\text{loc(Sm)}} + H_{\text{loc(R)}} + H_{\text{coul}} \quad (\text{III-18})$$

donde H_{banda} es el Hamiltoniano correspondiente a los estados de conducción que tiene la misma forma que para el sistema puro, dada en (II-15a). $H_{\text{loc(Sm)}}$ es el Hamiltoniano que describe los estados localizados en los sitios en los cuales se tienen iones de Sm. Si tenemos N' sitios, del total N , ocupados por lantánidos trivalentes, $H_{\text{loc(Sm)}}$ será:

$$H_{\text{loc(Sm)}} = \sum_{j=1}^{N-N'} \{ E_0 |jO\rangle \langle jO| + \sum_M E_M |jM\rangle \langle jM| + \sum_{R_2} E_{R_2} |jR_2\rangle \langle jR_2| + \sum_{R_4} E_{R_4} |jR_4\rangle \langle jR_4| \} \quad (\text{III-19a})$$

//..

19.

y se ha utilizado la misma notación del capítulo anterior. Si indicamos con $|\ell, \tilde{N}\rangle$ el estado en el que se encuentran los lantánidos trivalentes con los que se ha dopado el SmS, el tercer término de (III-18) ($H_{loc(R)}$) que describe justamente los estados localizados en los sitios en los cuales hay dopantes, será:

$$H_{loc(R)} = \sum_{\tilde{N}}^{N'} E_{\tilde{N}} |\ell, \tilde{N}\rangle \langle \ell, \tilde{N}| \quad (III-19b)$$

Implícitamente hemos considerado que en estos sitios se tiene un estado de valencia determinado, específicamente igual a 3.

El término siguiente, el cuarto de (III-18), corresponde a la interacción coulombiana entre electrones de conducción y huecos localizados dada por:

$$H_{coul} = -G \sum_{j=1, R\sigma}^{N-N'} |jR\rangle \langle jR| C_{j\sigma}^{\dagger} C_{j\sigma} + \quad (III-19c)$$

$$- G' \sum_{\ell=1, \tilde{N}\sigma}^{N'} |\ell \tilde{N}\rangle \langle \ell \tilde{N}| C_{j\sigma}^{\dagger} C_{j\sigma}$$

los $C_{j\sigma}^{\dagger}$ y $C_{j\sigma}$ corresponden a los estados de Wannier ya introducidos en la expresión (II-39). En el segundo término G' es el elemento de matriz de la interacción coulombiana entre electrones de conducción y huecos localizados en las impurezas. Supondremos $G' \approx G$, basándonos en la equivalencia supuesta para los lantánidos trivalentes con Sm^{3+} . y evitar de esta forma introducir nuevos parámetros en el modelo. Como ya hiciéramos anteriormente, este último término, H_{coul} , lo consideraremos en la aproximación de Haatree-Hock.

ii) Energía Libre del Sistema

Como ya hiciéramos con el sistema puro, consideraremos la energía libre del sistema, descrita por la función de Gibbs: $G = F + pV$, donde F es la energía libre de Helmholtz. Estudiaremos primeramente la energía que nuevamente separaremos en dos contribuciones, una electrónica y otra cohesiva:

$$E = E_{\text{elect}} + E_{\text{coh}}$$

Si x es la concentración de impurezas, la concentración de iones de Sm, será: $y = 1-x$, y el número de electrones de conducción será:

$$n_c = (1-x) n + x \quad (\text{III-20})$$

donde n es el número de huecos en los iones Sm, que se obtendrá de minimizar la energía libre del sistema. Con esta salvedad, y operando en forma similar que en el sistema puro, sobre la base del Hamiltoniano considerado tendremos para la contribución electrónica a la energía:

$$E_{\text{elect}} = (1-x) \Delta n + a n_c^{5/3} - G n_c n \quad (\text{III-21})$$

Con Δ y a dados en (III-8), pero donde incluiremos ahora, en Δ particularmente, una dependencia lineal directa con la concentración (Pohl, 1976):

$$\Delta = \tilde{\epsilon} - (\tilde{\gamma} + \tilde{\beta}) R_0 \delta + \left(\frac{\partial \Delta}{\partial x} \right) x \quad (\text{III-22})$$

$$a = \phi W^0 + \tilde{\beta} \phi R_0 \delta$$

con $\tilde{\epsilon}$, $\tilde{\gamma}$, $\tilde{\beta}$, ϕ y W^0 definidos anteriormente, $\left(\frac{\partial \Delta}{\partial x} \right)$ indica la variación de la separación entre el nivel localizado y el fondo de la banda de conducción. Si dopamos con iones trivalentes $\partial \Delta / \partial x < 0$,

mientras que si lo hiciéramos con iones divalentes, Yb por ejemplo, sería positiva. δ es nuevamente $(R_0 - R)/R_0$ e incluye la variación debida a presión y dopado.

La contribución elástica la indicaremos por:

$$E_{\text{coh}} = (1-x) E_{\text{coh}}^{(\text{Sm})} + x E_{\text{coh}}^{(\text{R})} \quad (\text{III-23})$$

$$E_{\text{coh}}^{(i)} = Z\lambda \exp \left[-\left(\frac{R}{\rho_i} \right) \right] - \frac{Mq^2}{R} \quad (\text{III-24})$$

Hemos separado las contribuciones cohesivas correspondientes a los iones Sm y a los dopantes, pues a diferencia de lo que sucedía en el sistema $\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$, estos dependerán de cual es el ión considerado. Dicha dependencia la supondremos incluida solamente en el ρ_i , es decir en la distancia efectiva de interacción, mientras que la magnitud de la interacción (λ) la tomaremos igual para todos los iones. La expresión de ρ_i será:

$$\rho_{\text{Sm}} = \rho_0 (1 - \alpha n) \quad (\text{III-25a})$$

$$\rho_{\text{R}} = \rho_0 (1 - \eta) \quad (\text{III-25b})$$

donde α ha sido dada anteriormente, y η depende del dopante, obteniéndose de los parámetros de red (a°) de los sulfuros puros poniendo $\Delta\rho/\rho \approx \Delta a^\circ/a^\circ$. Los valores para distintos dopantes se hallan en la tabla III-3.

Desarrollando a segunda orden en $\alpha n, \delta, \eta$ y x , alrededor de 0, como ya hiciéramos con el sistema puro, tendremos para la entalpía, como en III-9:

$$H = E + pV = a + b\delta + c\delta^2 \quad (\text{III-26})$$

estando a, b y c dados por:

$$a = a_0 + (1-x) \left[\Delta + \left(\frac{\partial \Delta}{\partial x} \right) x \right] n - xnG + \phi W^\circ n_c^{5/3} + \\ - (1-x) \left[G - \frac{Mq^2}{2} \alpha \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{2}{R_0} \right) \right] n^2 \quad (\text{III-27a})$$

$$b = -(1-x)6R_0^3 p_0 n - 6pR_0^3 + \phi\beta^\gamma R_0 n_C^{5/3} - 6xR_0^3 p_C \quad (\text{III-27b})$$

$$c = 3 R_0^3 (p_1 + 2 p) \quad (\text{III-27c})$$

y a_0 incluye los términos que no dependen de n , p_0 y p_1 han sido definidos en (III-11), y p_C : presión química está dada por:

$$p_C = Mq^2 \eta (1/\rho_0 - 1/R_0) / 6R_0^3 \quad (\text{III-28})$$

Minimizando la entalpía respecto de δ : $\delta H / \delta \delta = 0$, tendremos en forma similar a la (III-12):

$$\delta = -\frac{b}{2c} = \frac{1}{p_1} [(1-x)p_0 n + p + xp_C - K n_C^{5/3}] \quad (\text{III-29})$$

$$K = \phi\beta^\gamma / 6R_0^2$$

y puede verse que el efecto de dopado se comporta, en lo que respecta a la variación de volumen, en forma paralela a la presión.

Reemplazando estos resultados en (III-26), tendremos:

$$\begin{aligned} H = & (1-x) \Delta(x,p)n - G_T n_C n + C(x,p) n_C^{5/3} + (1-x) D n_C^{5/3} n + \\ & + M n_C^{10/3} + x (G_{coh} + (1-x)n G_{sc}) n \end{aligned} \quad (\text{III-30})$$

siendo:

$$\Delta(x,p) = \tilde{\Delta} - \gamma (p + xp_C) + \frac{\partial \Delta}{\partial x} x$$

$$C(x,p) = C_0 + \xi (p + xp_C) \quad (\text{III-31})$$

$$G_{coh} = \frac{3 R_0^3}{p_1} (p_0^2 - \alpha^2 p_1^2)$$

$$G_{sc} = 3 R_0^3 p_0^2 / p_1$$

$$G_T = G + G_{coh}$$

Con D y M ya definidos en (III-14d-e). G_{coh} coincide con el ya obtenido (III-14b), y G_{sc} que es uno de los términos que definen al G_{coh} , aparece como una contribución que se opone a la transición.

Nos queda ahora considerar la entropía del sistema. Como ya hiciéramos con el sistema puro no consideraremos la entropía de la banda, sino tan solo incluiremos los términos correspondientes a entropía configuracional y de Spin.

Si tenemos $N-N'$ sitios con iones de Sm , lo que da una concentración $y = 1-x$ ($x=N'/N$), el número de arreglos independientes que tienen n_1 subsistemas con un hueco, con degeneraciones g_0 y g_1 (como en § II-2) será (Strässler y Kittel, 1965):

$$\left\{ \begin{matrix} n_1 & N-n_1 & N! \\ g_1 & g_0 & n_1! (N-n_1)! \end{matrix} \right\}^{1-x}$$

obteniéndose para la entropía, en el límite $n_1 \gg 1$:

$$S(x,n) = -(1-x)k N \{ n \ln n + (1-n) \ln(1-n) - n \ln g_1 - (1-n) \ln g_0 \} \quad (\text{III-32})$$

En nuestro caso g_1 y g_0 son degeneraciones dependientes de temperatura, ya dadas en (II-32) y (II-47).

Conectando las expresiones (III-30) y (III-32) tenemos la energía libre de Gibbs que nos describe el sistema.

$$G = E - TS + pV$$

Es importante notar que en el límite de concentración nula se recupera el resultado (III-13) para el sistema puro.

iii) Resultados

De lo desarrollado en el punto precedente surge, en principio, un nuevo parámetro que correspondería a la variación del "gap" con la concentración, al considerar la red como rígida ($\partial\Delta/\partial x$). Dado que el mismo es muy difícil de evaluar, y para evitar la introducción de nuevos parámetros ajustables en el modelo, en lo que sigue lo tomaremos como nulo. De esta forma incluiremos toda la variación de la distancia del nivel localizado al fondo de la banda de conducción, debida a la variación de la concentración de impurezas, en el efecto de la "presión química" p_c .

Los valores de los parámetros η y p_c que resultan para los distintos dopantes, calculados según se indicara en el punto anterior, se encuentran en la tabla III-3. En la misma tabla vemos los valores de la concentración crítica, a partir de la cual, a temperatura ambiente, la aleación sería metálica. En el caso del Y y Gd, los resultados están en buen acuerdo con los datos experimentales (tomados de Pohl, 1976), mientras que para el Nd y La los valores obtenidos parecen ser un poco altos. Para el Nd no hay determinación experimental de dicho valor, mientras que para el La, según Pohl, a concentraciones $x > .15$, dejarían de producirse transiciones de primer orden, resultando transiciones lentas.

TABLA III-3

Dopante	Parámetro de Red ($\text{\AA}$)			η	p_c (kbar)	Concentr. Crítica (T. amb)	
	Exp.	Teor.	del R.I.			Exp.	Teórico.
Y	5.50	5.50	5.50	0.079	169	.11	.13
Gd	5.56	5.57	5.556	0.069	148	.15	.185
La	5.855	5.92	5.86	0.020	43	-	>.3
Nd	5.7	5.68	5.67	0.045	96	-	~.3

En la misma tabla se incluyen los valores del parámetro de red que resultan de extrapolar la expresión III-29 a concentración $x=1$ (y presión nula), o sea para los sistemas puros RS, obteniéndose

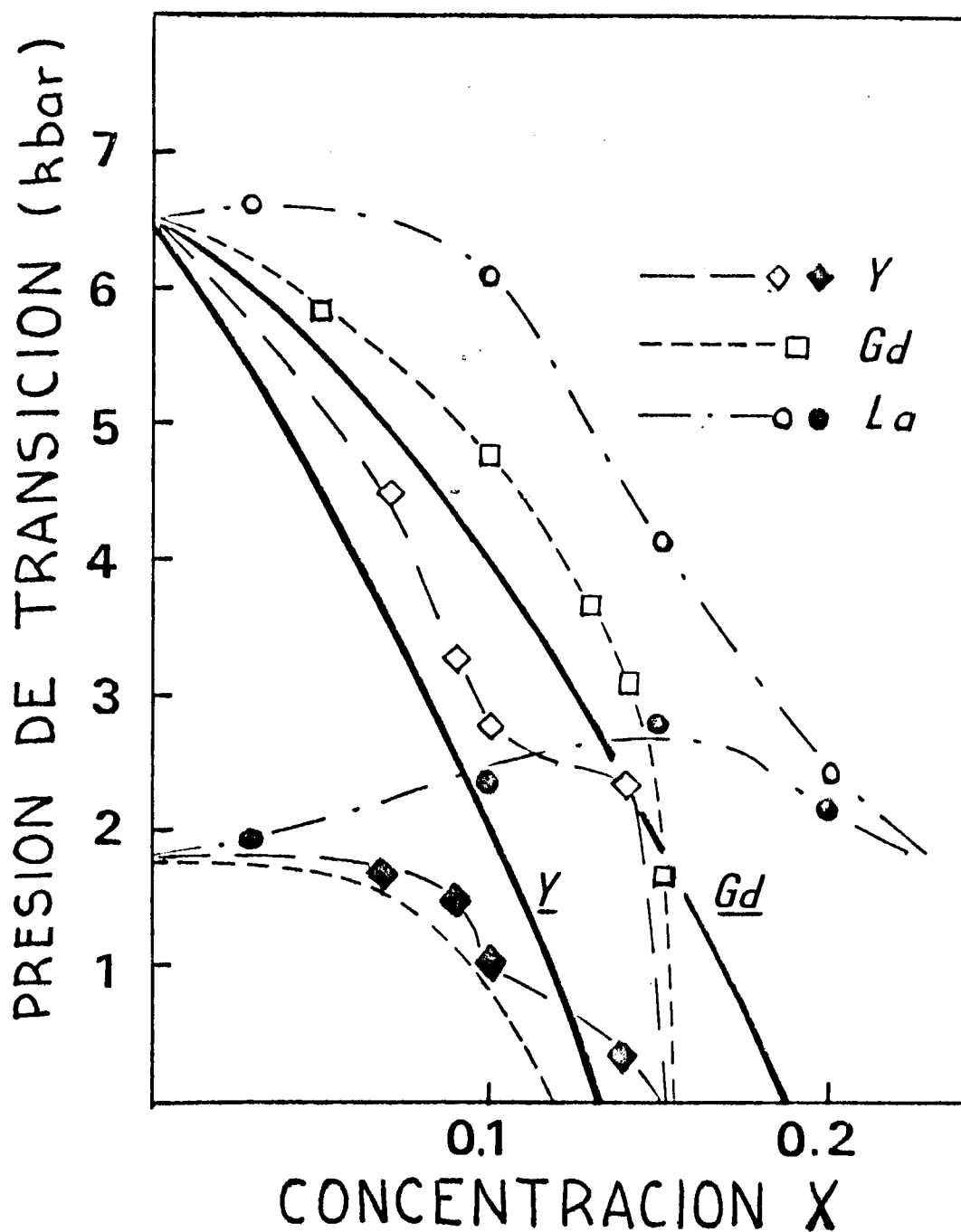


FIGURA III-7 : Variación de la presión de transición, a temperatura ambiente, en función de concentración para los sistemas $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$ (donde R es una tierra rara trivalente). Las curvas continuas corresponden a los resultados teóricos para Gd e Y como dopantes, los datos experimentales han sido tomados de Pohl, 1976.

un buen acuerdo con los datos experimentales, y con los que resultan de considerar los radios iónicos.

Se ha estudiado también la variación de la presión de transición, a temperatura ambiente, en función de concentración, que es una de las relaciones investigadas experimentalmente. Los resultados para el caso de Gd e Y como dopantes, se encuentran en la figura III-7, observándose un acuerdo muy razonable con los datos experimentales.

Se ha obtenido también el diagrama de estabilidad de fases x-T, para el $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$. Como se observa en la figura III-8, el mismo

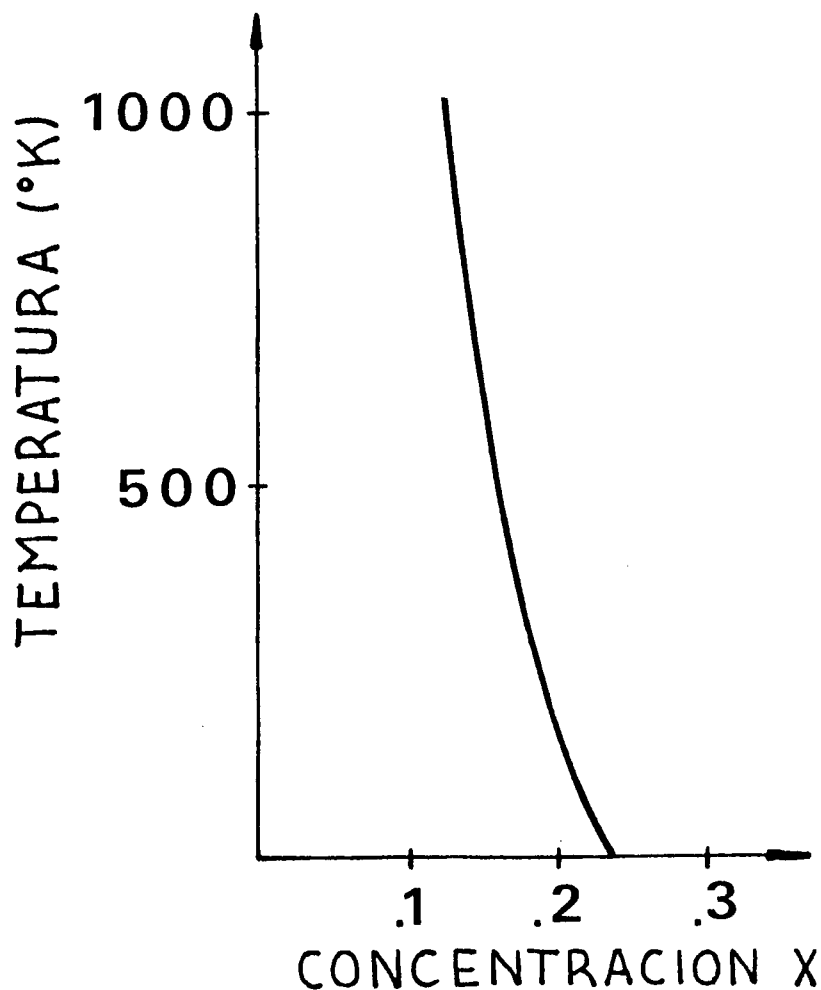


FIGURA III-8 : Diagrama teórico de estabilidad de fases concentración-temperatura, para el sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$.

es cualitativamente similar al del sistema puro, si bien la temperatura crítica es algo menor. Si comparamos este resultado con el diagrama obtenido por Jayaraman y colaboradores (1975a), que se encuentra en la figura I-12-c, vemos dos discrepancias notables, una el signo de la pendiente a altas temperaturas (similar a lo que sucede en el sistema puro), y la otra el comportamiento a temperaturas de 100°K y menores. Si bien en ese rango de temperaturas existe una curvatura (mucho más notable en el sistema puro), que proviene de los términos de entropía magnética, la misma no alcanza a explicar los datos experimentales. Según algunos autores la fase indicada con B' en la figura I-12-c, correspondería a una fase excitónica (Ghatak et al., 1976). Sin embargo esta hipótesis no está plenamente justificada por los actuales datos experimentales.

Por otra parte la variación del parámetro de red con presión, para distintas concentraciones, como así también la del módulo de Bulk con concentración muestran un comportamiento cualitativamente correcto.

II - 7) Comentarios

La introducción en el modelo, de una densidad de estados más realista para la banda de conducción, y del efecto de volumen en la variación del ancho de dicha banda y del $10 Dq$, nos ha permitido obtener una descripción más adecuada de la transición semiconductor-metal en los monocalcogenuros de Samario.

El diagrama de fases que resulta para el SmS es cualitativamente más correcto que el anteriormente obtenido, resultando una temperatura crítica en mejor acuerdo con lo estimado experimentalmente. Se obtienen también, valores para el cambio de volumen en la transición en mejor acuerdo con los experimentales, lo que surge de considerar la presión del gas de Fermi, como una contribución que se opone a la transición, reduciendo el cambio de volumen.

Hemos estudiado también los sistemas $\text{Sm S}_{1-x}\text{Se}_x$, y $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$, obteniendo resultados en muy buen acuerdo cualitativo (y en algunos casos cuantitativo) con la experiencia, indicando que los

//..

28.

elementos que se han considerado en el modelo son los más importantes, y los que señalan la tendencia general en la transición.

Sin embargo existe una notable discrepancia con las propiedades físicas de la fase metálica. En el capítulo próximo analizaremos el efecto de hibridización, y veremos que, al menos cualitativamente, este puede dar cuenta de las anomalías que se observan en dicha fase.

CAPITULO IV

IV) Discusión del Efecto de Hibridización entre Estados Localizados y de Conducción.

IV - 1) Introducción

El modelo propuesto en los capítulos precedentes permite describir en forma cualitativamente correcta las características principales de la transición semiconductor-metal en monocalcogenuros de Samario, tanto en los sistemas puros como mixtos ($\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$). Sin embargo, particularmente en el SmS ; a pesar de que las propiedades físicas de la fase semiconductor estable a bajas presiones, son descritas por el modelo en forma cualitativamente razonable, en la fase metálica estable a altas presiones, se presentan discrepancias notables entre los resultados del modelo, que predicen una valencia entera y un comportamiento en acuerdo con ella (parámetro de red correspondiente al Sm^{3+}S , ley de Curie para la susceptibilidad, calor específico normal, etc), y los datos experimentales que indican un estado de valencia intermedia (parámetro de red intermedia entre Sm^{2+}S y Sm^{3+}S (Chatterjee et al, 1972), saturación de la susceptibilidad a bajas temperaturas (Maple y Wohlleben, 1971), un coeficiente del término lineal en temperatura del calor específico anormalmente alto (Bader et al., 1973), etc).

Estas anomalías, típicas de situaciones en las cuales se presenta el fenómeno de valencia intermedia (Maple y Wohlleben, 1973; Wohlleben y Coles, 1973; Varma, 1976, etc), se explican por la existencia de efectos de hibridización o mezcla entre estados localizados y de conducción. Dicha mezcla se debe a la superposición de las funciones de onda 4f y 5d de sitios vecinos (en un mismo sitio, debido a la simetría, se tendría contribución nula), la cual se indica en la figura IV-1, para los monocalcogenuros de Eu.

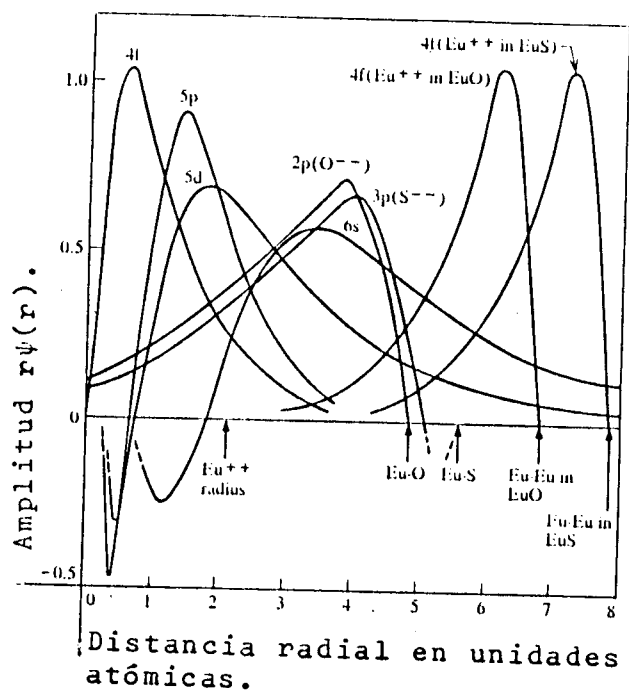


FIGURA IV-1 : Función de onda atómica para el Eu^{2+} , O^{2-} y S^{2-} . Las distancias entre vecinos más próximos en la red, entre Eu y los iones de los calcogenuros están indicadas por flechas, y se han indicado cuatro de las funciones de onda con sus respectivos orgenes en esos puntos, para mostrar la superposición de las funciones anión-catión y catión-catión. (De Kasuya, 1970 a,b.)

Se hace necesario entonces, la inclusión del término de hibridización considerado en el capítulo II al discutir la forma del Hamiltoniano modelo propuesto. Sin embargo, a pesar de que esto ha sido posible en forma satisfactoria en otros casos (p.ejemplo la teoría de la transición α - γ en Ce metálico: Alascio, López y Olmedo, 1973; Olmedo, 1974), en el caso actual se convierte en un problema sumamente complicado, por el hecho de que la estructura electrónica en cada una de las fases, antes y después de la transición, tienen características marcadamente distintas (semiconductor en un caso y metal en el otro), lo que impide el uso de ciertas aproximaciones que simplifican notablemente el cálculo (p.ej.: no es posible suponer la existencia de un nivel localizado de ancho

//..

3.

constante (Anderson, 1961; Coqblin y Blandin, 1968; Goncalves da Silva y Falicov, 1972; Blandin, 1973; etc), sino que el mismo será función de la energía; no se pueden despreciar los corrimientos en energía del nivel localizado a riesgo de llegar a resultados erróneos (p.ej.: SICardi et al., 1975)).

Por ello no incluiremos el efecto de hibridización directamente en el modelo, sino que estudiaremos a través de distintos esquemas cual es, al menos cualitativamente, el efecto del potencial de mezcla sobre la transición, y en particular en las propiedades de la fase metálica de estos compuestos.

IV - 2) Estimación del Efecto de Hibridización Mediante Perturbaciones.

i) Hamiltoniano

Dado que estamos interesados en un análisis fundamentalmente cualitativo del problema, la consideración del Hamiltoniano (II-15) completo, no se justifica, sino que consideraremos un conjunto de estados más simple, que conserven las características generales de los correspondientes a estos sistemas. Para la fase semiconductora supondremos un estado con un cierto momento angular total J_s y degeneración $Q_s = 2J_s + 1$ (podría suponerse en una mezcla del $J=0$ y $J=1$ del caso real), y en la fase metálica un estado con un J_m definida y degeneración Q_m (suponiendo, por ejemplo, que se ha despreciado la separación del $J=5/2$ por efectos del campo cristalino).

El Hamiltoniano será entonces:

$$H = H_0 + H_{\text{hyb}}$$

(IV-1)

$$H_0 = H_{\text{banda}} + H_{\text{loc}} + H_{\text{Coul}}$$

donde H_{banda} es el dado en (II-15a), H_{Coul} tiene la misma forma que el dado en (II-15c) y nuevamente lo trataremos en la aproximación de Hartree Fock, H_{hyb} tendrá la misma forma que en (II-15d), y H_{loc}

//..

4.

estará dado por:

$$H_{loc} = \sum_{jS} E_S |j,S\rangle \langle j,S| + \sum_{jM} E_M |j,M\rangle \langle j,M| \quad (IV-2)$$

j indica la suma sobre sitios, S las distintas proyecciones del J_S , correspondiente a la configuración $4f^{n+1}$ en la fase semiconductora, y M las correspondientes al J_M de la configuración $4f^n$ de la fase metálica.

Un análisis detallado del elemento de matriz de hibridización no entra dentro del marco de este trabajo, sin embargo conviene puntualizar que, dado que el potencial de hibridización tiene preponderantemente simetría esférica, los estados 4f se hibridizan sólo con aquellos estados de ondas parciales con $\ell=3$. Por lo cual puede ser conveniente el utilizar los autoestados, en representación Spin-órbita, de estas ondas parciales, de forma de trabajar sólo con aquellos estados de momento angular definido (Coqblin y Schrieffer, 1969).

También es posible continuar con la representación usual para los estados de conducción (funciones de Bloch) y dejando que el elemento de matriz dependa del Spin de estos electrones (tal como está indicado (II-15d), incluyendo los coeficientes de Clebsch-Gordan, coeficientes de parentesco fraccional (fractional parentage coefficient), etc, quedando (de acuerdo a la notación (II-14d)) por ejemplo:

$$V_{\vec{k}\sigma}(\vec{k}_p, M(K_p) : \vec{k}_{p+1}, M(K_{p+1})) = \tilde{V}_{m\vec{k}} (1 - \langle \overline{n_{\vec{k}\sigma}^+} \rangle) *$$

$$\langle p+1, K_{p+1}, M(K_{p+1}) | f_{m\sigma}^+ | p, K_p, M(K_p) \rangle$$

$\langle \overline{n_{\vec{k}\sigma}^+} \rangle = 0$ ó 1 , donde $f_{m\sigma}^+$, como en el capítulo II, es el operador de creación de electrones en la capa 4f. Dado que $f_{n\sigma}^+$ es un operador tensorial doble (Judd, 1963), cuyo elemento de matriz entre términos LSJ de configuraciones que difieren en un electrón se puede escribir como:

$$\langle \ell^{p+1} \text{LSJM} | f_{m\sigma}^+ | \ell^p \text{L'S'J'M'} \rangle = (-1)^{J+S'+L-M'+\ell+1/2} (2J+1)(2J'+1) *$$

$$\langle \ell^{p+1} \text{LS} | f_{m\sigma}^+ | \ell^p \text{L'S'} \rangle * \sum_K (2K+1) \begin{pmatrix} K & JJ' \\ q & M-M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K & \ell & 1/2 \\ q & m & \sigma \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J' & K & J \\ L' & \ell & L \\ S' & 1/2 & S \end{Bmatrix}$$

donde $\langle \ell^{p+1} \text{LS} | f_{m\sigma}^+ | \ell^p \text{L'S'} \rangle$ es un elemento de matriz reducido proporcional a un coeficiente de parentesco fraccional (Judd, 1963), que se encuentran en tablas.

Sin embargo, dado el carácter cualitativo de nuestro análisis no entraremos en detalles, y realizaremos la parametrización habitual (Anderson, 1961; Coqblin y Blandin, 1968, etc)'

ii) Corrección a la Energía Libre en Segundo Orden

Consideraremos a H_{hyb} como una perturbación sobre el sistema descrito por H_0 , y obtendremos las correcciones a la energía libre mediante la teoría de perturbaciones termodinámicas, teniéndose:

$$F(0) = (-1/\beta) \ln Z_0 \quad (\text{IV-3a})$$

donde $Z_0 = \text{tr } e^{-\beta H_0}$, y supondremos que las energías que intervienen en Z_0 están ya renormalizadas por efectos de volumen:

La energía libre del sistema con el efecto de hibridización será

$$F = (-1/\beta) \ln Z \quad (\text{IV-3b})$$

donde $Z = \text{tr } e^{-\beta (H_0 + H_{\text{hyb}})}$. Utilizando la relación

$$\frac{Z}{Z_0} = \frac{\text{tr } e^{-\beta (H_0 + H_{\text{hyb}})}}{\text{tr } e^{-\beta H_0}} = \text{tr } (\rho_0 S) = \langle S \rangle_0 \quad (\text{IV-4})$$

donde $\langle S \rangle_0$ indica el valor medio termodinámico del operador

$S = e^{\beta H_0} e^{-\beta(H_0 + H_{\text{hyb}})}$, calculado en la base de autoestados del H_0 , y ρ_0 es la matriz densidad; se puede desarrollar la función de partición Z en función del Z_0 y del operador de evolución del sistema S , en representación de la interacción (Bloch y De Dominicis, 1958):

$$Z = \text{tr} \left\{ e^{-\beta H_0} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\beta} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \dots \int_0^{\lambda_{n-1}} d\lambda_n H_{\text{hyb}}(\lambda_1) \dots H_{\text{hyb}}(\lambda_n) \right] \right\} \quad (\text{IV-5})$$

donde $H_{\text{hyb}}(\lambda) = e^{\lambda H_0} H_{\text{hyb}} e^{-\lambda H_0}$. Dada la forma del Hamiltoniano de hibridización, sólo serán no nulas las correcciones de orden par. Por lo tanto, la primera corrección a la energía libre, que será la que consideraremos, será la de segundo orden, dada por:

$$\begin{aligned} F^{(2)} &= (-1/\beta) \int_0^{\beta} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \frac{\text{tr} [e^{-\beta H_0} H_{\text{hyb}}(\lambda_1) H_{\text{hyb}}(\lambda_2)]}{\text{tr} e^{-\beta H_0}} \\ &= (-1/\beta) \int_0^{\beta} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \langle H_{\text{hyb}}(\lambda_1) H_{\text{hyb}}(\lambda_2) \rangle_0 \quad (\text{IV-6}) \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta las relaciones:

$$\begin{aligned} e^{\lambda H_0} c_{k\sigma} e^{-\lambda H_0} &= e^{-\lambda \epsilon_k} c_{k\sigma} \\ e^{\lambda H_0} c_{k\sigma}^{\dagger} e^{-\lambda H_0} &= e^{\lambda \epsilon_k} c_{k\sigma}^{\dagger} \quad (\text{IV-7}) \end{aligned}$$

//..

7.

$$e^{\lambda H_0} |j, K\rangle \langle j, S| e^{-\lambda H_0} = e^{-\lambda (E_S - \tilde{E}_n)} |j, M\rangle \langle j, S|$$

(IV-7)

$$e^{\lambda H_0} |j, S\rangle \langle j, M| e^{-\lambda H_0} = e^{\lambda (E_S - \tilde{E}_m)} |j, S\rangle \langle j, M|$$

con $\tilde{\epsilon}_k = \epsilon_k - G n_L$, $\tilde{E}_M = E_M - G n_L$ y n_L = número de agujeros localizados; la corrección de la energía libre a segundo orden se reduce a:

$$F^{(2)} = \sum_{k, \sigma, MS} \frac{|V_{k\sigma}^{SM}|^2}{E_S - \tilde{E}_M - \tilde{\epsilon}_k} \left[(1 - n_{k\sigma}) P_S - n_{k\sigma} P_M \right] \quad (IV-8)$$

con $P_R = e^{-\beta E_R} / Z_{loc}$, y Z_{loc} es la función de partición que corresponde a los estados localizados ($Z_0 = Z_{loc} \times Z_{banda}$):

$$Z_{loc} = \sum_{n, R}^{(n)} e^{-\beta E_R}$$

Los diferentes multipletes dentro de cada configuración están, en general, separados por energía que son usualmente mucho mayores que $k_B T$, a temperaturas normales, y por lo tanto sólo aquellos términos que corresponden al más bajo, energéticamente, de los multipletes de cada configuración necesita ser considerado en Z . Por otra parte, analizando la estructura de energía asociada, con cada configuración se puede escribir (Hirst, 1970):

$$E_R^{(n)} = (\epsilon_0 - \mu) n + \frac{U_0}{2} n(n+1) + \sum (\mu, R)$$

donde ϵ_0 es el término de energía de una partícula para el estado localizado, U_0 es la integral radial de Slater de menor orden, y $\sum (\mu, R)$ está determinado por integrales de Slater de orden superior, acoplamientos LS y campos magnéticos.

Usando la ecuación anterior, y el hecho de que $\sum \ll U_0$, se puede mostrar que a lo sumo dos de los multipletes, estados fundamentales, dominan el comportamiento de la función de partición. Sólo aquellos valores de μ que satisfacen: $\mu \cong \epsilon_0 + n_0 U_0$, hacen que las configuraciones de n_0 y n_0+1 tengan probabilidades comparables en el ensemble Gran Canónico. Si la condición anterior no se satisface, que es el caso más común en tierras raras, el Hamiltoniano de hibridización tiene muy poco efecto sobre las propiedades del sistema. Por otro lado si la misma se cumple, se satisface la condición para fuertes fluctuaciones interconfiguracionales. Nos reduciremos, entonces, a situaciones en las cuales esta condición sea aproximadamente cumplida, pero pidiendo que $\mu - \epsilon_0 + n_0 U_0$ sea mayor que el parámetro de interacción de la mezcla, $\approx |V|^2 \mathcal{O}(\epsilon_f)$, que es la región de valores a los cuales la validez de nuestro cálculo de perturbaciones está limitado.

Volviendo a la expresión (IV-8), si consideramos el caso de campo magnético nulo, se tendrá $E_S - \tilde{E}_M = -\Delta + Gn$, independientemente de S y M , y Δ es la diferencia de energías entre las configuraciones $4f^n$ y $4f^{n+1}$, $n_{k\sigma} = n_k$ independiente de σ , y sumando sobre S ; M y σ se tendrá:

$$F^{(2)} = - \sum_k \frac{|V_k|^2}{\epsilon_k + \Delta - 2 Gn} \left[(1-n_k) P_{(n+1)} - n_k P_{(n)} \right] \quad (\text{IV-8'})$$

con $|V_k|^2 = \sum_{MS\sigma} |V_{k\sigma}^{SM}|^2$, $P_{(n+1)}$ y $P_{(n)}$ son las probabilidades de los estados $4f^{n+1}$ y $4f^n$ respectivamente, dadas por las expresiones ya señaladas:

$$P_{(n+1)} = (P_S)_{h=0} \quad P_{(n)} = (P_M)_{h=0}$$

Las expresiones IV-8 y 8' son las mismas obtenidas por Alascio y Huber (1976).

iii) Resultados

Para aplicar lo expuesto a un caso concreto, que tenga estrecha relación con al SmS, tomaremos: $Q_s=4$ ("mezcla" del $J=0$ y $J=1$ de la configuración $4f^6$) y $Q_M=6$ (despreciando la separación entre el Γ_7 y Γ_8 del $J=5/2$, de la configuración $4f^5$).

La suma sobre k se puede reemplazar por una integral sobre energías, y para simplificar los cálculos tomaremos, como en el capítulo II, una densidad de estados constante para la banda de conducción, de valor $6/w$, y ancho w , y consideraremos a $|V_k|^2$ independiente de k . De las expresiones para las probabilidades se puede demostrar que: $P_{(n+1)} = (1-n)/4$ y $P_{(n)} = n/4$, donde n es el número de huecos en la capa $4f$. Vamos a considerar temperaturas bajas, por lo que aproximaremos:

$$f(\epsilon) = \theta(\epsilon - \mu) - \frac{(\pi kT)^2}{6} \delta'(\epsilon - \mu) + \dots$$

Pasaremos ahora a evaluar las correcciones en ambas fases. En la fase semiconductor el nivel de Fermi se halla por debajo del fondo de la banda de conducción, y $n \approx 0$, por lo que resulta:

$$F_{\text{semic}}^{(2)} \approx -\frac{6}{4} \frac{V^2}{w} \int_0^w \frac{d\epsilon}{\epsilon + \Delta(p)} = \frac{\Gamma}{4\pi} \ln \left| \frac{\Delta(p)}{w + \Delta(p)} \right| \quad (\text{IV-9a})$$

$$\text{y} \quad \Gamma = \frac{\pi 6V^2}{w}$$

En la fase metálica, $n \approx 1$, $\mu \approx w/6$, y se obtiene

$$F_{\text{Met}}^{(2)} \approx \frac{6V^2}{6w} \int_0^{w/6} \frac{d\epsilon}{\epsilon + \Delta(p) - 2G} = \frac{\Gamma}{6\pi} \left\{ \ln \left| \frac{\Delta(p) + 2B}{\Delta(p) - 2G} \right| + \right. \\ \left. - \frac{1}{6} \left[\frac{\pi kT}{\Delta(p) + 2B} \right]^2 \right\} \quad (\text{IV-9b})$$

//..

10.

donde B y $\Delta(p)$ son los definidos en el capítulo II (II-60 a y b).

Con estas expresiones podemos evaluar en forma inmediata las correcciones en cada fase a la ocupación del nivel localizado (número de huecos), de la relación $n_R^{(2)} = - \partial F^{(2)} / \partial E_R$, obteniéndose de la expresión (IV-8')

$$n^{(2)} = \sum_k \frac{|V_k|^2}{(\epsilon_k + \Delta - 2Gn)^2} \left[(1-n_k)P_{(n+1)} + n_k P_{(n)} \right] \quad (IV-10)$$

que se reduce para los casos anteriores a:

$$n_{\text{semic}}^{(2)} = \frac{\Gamma}{4\pi} \frac{1}{\Delta(p)(w+\Delta(p))} \quad (IV-11a)$$

$$n_{\text{Metal}}^{(2)} = - \frac{\Gamma}{6\pi} \frac{1}{(\Delta(p) + 2B)(\Delta(p) - 2G)} - \frac{1}{3} \frac{(\pi kT)^2}{|\Delta(p) + 2B|^3} \quad (IV-11b)$$

Vemos que los signos de las correcciones son los correctos, sin embargo si reemplazamos los parámetros (Δ, B, w, G) por valores del orden de los que se obtuvieron en el capítulo II, los valores de las correcciones resultan muy pequeños.

Veamos cual es la corrección al calor específico. Para ello debemos obtener primero, la variación de la energía interna:

$$\delta E = \delta F - T \frac{\partial}{\partial T} (\delta F) \Big|_{\mu, p} \quad (IV-12a)$$

$$\delta E_{\text{Metal}} = \frac{\Gamma}{B\pi} \frac{(\pi kT)^2}{(\Delta(p) + 2B)^2} \quad (IV-12b)$$

de donde se obtiene una contribución extra al coeficiente del término lineal del calor específico;

$$\gamma_f = \frac{2\Gamma}{3} \frac{\pi k^2}{(\Delta(p) + 2B)^2} \quad (\text{IV-13})$$

debido a la contribución de la densidad de estados del nivel localizado, en el nivel de Fermi. Nuevamente, si reemplazamos por valores de los parámetros del orden de los ya referidos, esta contribución será muy pequeña, y no alcanzará a explicar el valor experimental anormalmente alto.

Esto proviene de que la separación del nivel localizado al nivel de Fermi, después de la transición (fase metálica), tal como se obtiene del modelo sin hibridizar, es mucho mayor de la que se esperaría de los datos experimentales. Es posible suponer que si se pudiera incluir en el modelo, en una forma razonablemente correcta, el efecto de hibridización, la fase semiconductor prácticamente no debería verse afectada, mientras que en la metálica debería dar como resultado que el estado localizado quede mucho más cerca del nivel de Fermi, en una situación de fuerte mezcla de configuraciones ("strong configuration mixing", Hirst, 1970).

Volviendo a las expresiones IV 9 a y b, que dan las correcciones a la energía libre en ambas fases, podemos plantearnos la pregunta de como se verá afectado el diagrama de fases por efecto de la hibridización. Como ya indicáramos, estas expresiones son aproximadas, y válidas a bajas temperaturas. Jefferson y Stevens (1976) han mostrado, en un cálculo perturbativo utilizando la relación Γ/T como parámetro de desarrollo, que el efecto a altas temperaturas es pequeño, y que se tendrán resultados razonables con una descripción a orden cero en la hibridización.

Para responder a la pregunta anterior debemos hallar las presiones de transición, a cada temperatura, lo cual puede hacerse comparando las energías libres en cada fase (criterio ya usado por Bringer (1976) en un cálculo similar a temperatura nula), y estudiar por ejemplo, cual es el cambio en la pendiente dT/dP , de la curva de equilibrio de fases.

La condición de transición será entonces:

//..

12.

$$F_{\text{semic}}(T,p) = F_{\text{semic}}^{(0)} + F_{\text{semic}}^{(2)} = F_{\text{Met}}(T,p) = F_{\text{Met}}^{(0)} + F_{\text{Met}}^{(2)} \quad (\text{IV-14})$$

de las expresiones IV-9, y los resultados del capítulo II, tendremos, con las mismas aproximaciones anteriores:

$$\frac{dT}{dP} = \left[- \gamma / \left(k \ln \left(\frac{QM}{Qs} \right) + \frac{\pi k^2 \Gamma T}{18 (\Delta(p) + 2B)} \right) \right] (1 - \alpha \Gamma) \quad (\text{IV-15})$$

donde γ se definía en el capítulo II (coeficiente de variación del gap con presión: II-60a), y:

$$\alpha = \left| \frac{(20 B + 3 G) w}{12 \pi B (w-B) (B + 2 G)} \right|$$

Se puede observar que la pendiente disminuirá, manteniéndose negativa, al considerar valores de Γ en aumento. Esto se debe a dos efectos, uno que como resultado de la hibridización, el gap varía más lentamente con presión, y el otro, de que existe una contribución adicional a la entropía de la fase metálica, como resultado del incremento de la densidad de estados en el nivel de Fermi, mientras que a segundo orden en perturbaciones no se observa una disminución de la entropía magnética.

Si bien los resultados obtenidos para las propiedades físicas (valencia, calor específico), no son absolutamente satisfactorias, la tendencia señalada en los mismos está en acuerdo cualitativo con los resultados experimentales.

Para estudiar el comportamiento de la susceptibilidad magnética en la fase metálica, que será el tema a tratar en la próxima sección, utilizaremos un esquema diferente.

IV - 3) Susceptibilidad Magnética en el Esquema de Integrales Funcionales

Si bien existen diversos análisis del comportamiento magnético de sistemas en estados de valencia intermedia (Alascio, Lopez y Olmedo, 1973; Alascio, 1975; Sales y Wohlleben, 1975; Varma y Yafet, 1976; Huber y Alascio, 1976); y aún un mayor número de estudios para momentos localizados, descriptos por el modelo de Anderson (Anderson, 1961; Hewson, 1966; Hewson y Zuckerman, 1966; Hamann, 1966; Scalapino, 1966; Coqblin y Schrieffer, 1969, etc.), no ha sido posible, hasta el momento, obtener una solución que permita describir el comportamiento en todo el rango de valores de la posición del estado localizado respecto del nivel de Fermi.

Es decir, por ejemplo, que permita interpolar entre los límites del estado localizado muy por debajo del nivel de Fermi, en el cual se obtiene, por perturbaciones, una ley de Curie, al caso que dicho estado se encuentra cerca del nivel de Fermi (a una separación menor del orden del "ancho" medio de dicho estado) en que con ciertos desacoplamientos se ha podido obtener una saturación de la susceptibilidad a bajas temperaturas.

Un método que permite, en principio una tal interpolación, es el de las Integrales Funcionales (I.F.) (Hamann, 1969, 1970; Wang, Evenson y Schrieffer, 1969; Schrieffer 1969; Keiter, 1970; Hamann y Schrieffer, 1971; Morandi et al., 1974, y referencias allí citadas), sin embargo la forma usual de variar la posición del nivel localizado al nivel de Fermi implica, situándonos en el denominado caso simétrico, pasar de valores del parámetro de repulsión Coulombiana, que van del límite magnético al no magnético, si se consideran los resultados de un cálculo en Hartree-Fock.

Por lo tanto estos resultados no resultan totalmente convincentes. Veremos, sin embargo, que si se considera el límite de alta correlación, que corresponde al caso de soluciones magnéticas en el cálculo de Hartree-Fock para el caso simétrico, es posible estudiar como varía el comportamiento magnético en función de la posición del estado localizado al nivel de Fermi (Wio, López y Alascio, 1976).

El método de I.F. que fue originalmente introducido por Stratonovich (1958) y Hubbard (1959), consiste en reemplazar la interacción electrostática entre dos electrones en el sitio de la impureza, por un campo dependiente del tiempo que actúan sobre los electrones localizados. Este campo ha de ser promediado con una función de peso Gaussiana para obtener la función de partición.

Otra posibilidad es introducir dos campos: ξ y η que actúan sobre la densidad de spin $n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ y sobre la densidad de carga $n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$, respectivamente, que será el que utilizaremos. Como es usual en este método se debe recurrir a ciertas aproximaciones de forma de obtener resultados que vayan más allá de soluciones formales.

Valos a considerar entonces el Hamiltoniano de Anderson (1961),

$$H = H_0 + H_1$$

$$H_0 = \sum_k \epsilon_k C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma} + \sum_\sigma E_\sigma b_\sigma^\dagger b_\sigma + \sum_{k\sigma} \left[v_k C_{k\sigma}^\dagger b_\sigma + v_k^* b_\sigma^\dagger C_{k\sigma} \right] \quad (\text{IV-16})$$

$$H_1 = U n_{\uparrow} n_{\downarrow} \quad ; \quad n_\sigma = b_\sigma^\dagger b_\sigma$$

donde $C_{k\sigma}^\dagger$ ($C_{k\sigma}$) crea (destruye) un electrón en un estado de Bloch k , con spin σ y energía ϵ_k ; $b_\sigma^\dagger$ crea un electrón en el nivel localizado con spin σ y energía E_σ (b_σ lo destruye). El tercer término de H_0 corresponde a la hibridización entre estados localizados y de conducción. H_1 da cuenta de la repulsión entre dos electrones en el nivel localizado, y puede ser reescrito de la siguiente forma:

$$H_1 = \frac{U}{4} \{ (n_{\uparrow} + n_{\downarrow})^2 - (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})^2 \} \quad (\text{IV-17})$$

El método de Stratonovich y Hubbard parte de considerar la identidad

$$e^{a^2} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\pi x^2 + 2a\sqrt{\pi}x} dx$$

//..

15.

pero dada la no conmutatividad de H_0 con H_1 , no es posible factorizarlos en:

$$e^{-\beta(H_0 + H_1)} \neq e^{-\beta H_0} e^{-\beta H_1}$$

por lo que se introduce un tiempo ficticio τ , de forma tal que, si A y B son dos operadores:

$$e^{-(A+B)} = T e^{-\int_0^1 (A_\tau + B_\tau) d\tau}$$

donde T es el operador de ordenamiento temporal. Esto nos permite escribir para la función de partición:

$$Z = \text{tr} e^{-\beta(H_0 + H_1)} = \int d\xi(\tau) d\eta(\tau) Z(\xi, \eta) e^{-\pi \int_0^1 [\xi(\tau)^2 + \eta(\tau)^2] d\tau} \quad (\text{IV-18})$$

donde

$$Z(\xi, \eta) = \text{tr} T e^{-\beta \int_0^1 H(\tau) d\tau} = \rho(\xi, \eta) \quad (\text{IV-19a})$$

$$H(\tau) = H_{0\tau} - \sum_{\sigma} \frac{C}{\beta} z_{\sigma}(\tau) n_{\sigma}(\tau) \quad (\text{IV-19b})$$

Con τ y T ya definidos, ρ la matriz densidad, y:

$$z_{\sigma}(\tau) = \sigma \xi(\tau) + i\eta(\tau) \quad , \quad C = \sqrt{\pi \beta U} \quad (\text{IV-19c})$$

si llamamos:

$$\beta \Omega(\xi, \eta) = \pi \int_0^1 [\xi(\tau)^2 + \eta(\tau)^2] d\tau - \ln Z(\xi, \eta) \quad (\text{IV-20})$$

el valor de $\eta(\tau)$ que hace extrema a esta energía libre está dado por:

$$\frac{\partial \beta \Omega(\xi, \eta)}{\partial \eta(\tau)} = 0 = 2\pi\eta(\tau) - i C \frac{\text{tr} T (\sum_{\sigma} n_{\sigma}(\tau) \rho(\xi, \eta))}{\text{tr} T \rho(\xi, \eta)} \quad (\text{IV-21})$$

Resulta entonces, para estos caminos "estacionarios":

$$\eta(\tau) = \frac{iC}{2\pi} \langle n_{\uparrow}(\tau) + n_{\downarrow}(\tau) \rangle \quad (\text{IV-22})$$

En su trabajo original sobre I.F., Hubbard probó que los caminos estacionarios, dados por las condiciones IV-21 y

$\partial \beta \Omega(\xi, \eta) / \partial \xi(\tau) = 0$, eran independientes del tiempo, y que dichas condiciones corresponden a la evaluación de la función de partición original, en la aproximación de Hartree.

En la mayor parte de la literatura los resultados se refieren al caso en que $n = \langle n_{\uparrow}(\tau) + n_{\downarrow}(\tau) \rangle = 1$ (Hamann, 1969, 1970; Hamann y Schrieffer 1971; Morandi et al, 1974, y referencias allí citadas), denominado aproximación extrema.

Esto implica despreciar las fluctuaciones de carga asociadas a este campo, lo cual ha sido criticado por Bari (1972), sobre la base de que, aunque de gran energía, las fluctuaciones de carga son estrictamente no nulas a $T \neq 0$, y el despreciarlas lleva a obtener una función de partición incorrecta en el límite $T \rightarrow 0$. Por esta razón, y por estar interesados en casos en los cuales varía la ocupación del nivel localizado, consideraremos una mejora de dicha aproximación tomando el valor de η (o eligiendo el valor de la densidad de carga) que haga a la energía libre un extremo para cada valor del campo $\xi(\tau)$ es decir, tomaremos

$$\eta = i \frac{C}{2\pi} n \quad (IV-23)$$

Reemplazando este valor en la expresión de Z , y siguiendo el método descrito en el trabajo de Schrieffer (1969), reescribiremos esa expresión utilizando un parámetro de acoplamiento λ , y definiremos:

$$Z(\lambda) = \int d\xi(\tau) Z(\xi, n, \lambda) e^{\left\{ \int_0^1 -\pi \xi(\tau)^2 d\tau - \frac{C^2 n^2}{4\pi} \right\}} \quad (IV-24a)$$

$$Z(\xi, n, \lambda) = \text{tr } T e^{-\beta \int_0^1 (H_0 \tau + \lambda H(\xi, \eta)) d\tau} \quad (IV-24b)$$

$Z(\lambda=1)$ es la función de partición del sistema físico. Se puede mostrar (Schrieffer, 1969; Morandi et al., 1974) que se tiene el resultado formal:

//..

17.

$$\frac{Z(\xi, n, \lambda=1)}{Z(\lambda=0)} = e^{\sum_{\sigma} \text{tr } \ell n(1-K^{\sigma})} \quad (\text{IV-25})$$

donde $Z(\lambda=0) = Z_0$ es la función de partición del problema con $U=0$ (que se puede calcular exactamente), y donde hemos utilizado la transformada de Fourier del campo $\xi(\tau)$:

$$\xi(\tau) = \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} \xi_{\nu} e^{-i2\Omega \pi \nu \tau} \quad ; \quad \xi_{\nu} = \xi_{-\nu}^*$$

$$K_{nm}^{\sigma} = - \frac{C z_{\sigma}(n-m)}{i \omega_n - \beta E_{\sigma} + i \beta \Gamma_n} \quad (\text{IV-26})$$

$$\text{con } z_{\sigma}(n-m) = \sigma \xi_{n-m} - \frac{Cn}{2\pi} \delta_{nm}, \quad \omega_n = (2n+1)\pi, \quad y$$

$$\Gamma_n = \Gamma \text{sign}(n), \quad \text{con } \Gamma = \pi D(0) \langle |V_k|^2 \rangle_{av}$$

La expresión para Z es:

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 \prod_{\nu>0} \int 2d^2\xi_{\nu} e^{-\pi \left[\sum_{\nu} |\xi_{\nu}|^2 - \left(\frac{Cn}{2} \right)^2 \right] + \sum_{\sigma} \text{tr } \ell n(1-K^{\sigma})} \quad (\text{IV-27a})$$

donde $\int d^2\xi_{\nu}$ indica la integración en el plano complejo ξ_{ν} . En este punto realizaremos la aproximación estática, esto es, anularemos todas las frecuencias no nulas en la transformada de Fourier del campo $\xi(\tau)$ (o sea suponer que $\xi(\tau)$ es independiente del tiempo). Se puede mostrar que esta aproximación da resultados correctos en dos casos límites: U finito y $\Gamma=0$, y Γ finito y $U=0$. La función de partición se reducirá a:

$$Z_{st}/Z_0 = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 e^{-\pi \left[\xi_0^2 - \left(\frac{Cn}{2} \right)^2 \right] + \sum_{\sigma} \ell n \left(1 + \frac{Cz_{\sigma}(0)}{i\omega_n - \beta E_{\sigma} + i\Gamma_n} \right)} \quad (\text{IV-27b})$$

La suma sobre m puede ser evaluada (ver Keiter, 1970), y se obtiene:

$$Z_{st}/Z_0 = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 e^{-\beta\tilde{\Omega}(\xi_0)} \quad (\text{IV-28a})$$

$$\begin{aligned} -\beta\tilde{\Omega}(\xi_0) = & \pi\xi_0^2 - \frac{C^2}{2\pi} n \left(\frac{n}{2} - 1\right) - (\beta/\pi) \sum_{\sigma} \left\{ \varepsilon_{\sigma}(\xi_0) \arctan \left(\frac{\varepsilon_{\sigma}(\xi_0)}{\Gamma} \right) + \right. \\ & \left. - \frac{\Gamma}{2} \ln \left(\left(\frac{\varepsilon_{\sigma}(\xi_0)}{\Gamma} \right)^2 + 1 \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV-28b})$$

donde $\varepsilon_{\sigma}(\xi_0) = E_{\sigma} - \sigma C\xi_0/\beta + C^2 n/2\pi\beta$. La condición autoconsistente IV-23 se transforma en:

$$(1-n) = (1/\pi) \sum_{\sigma} \arctan \left(\frac{\varepsilon_{\sigma}(\xi_0)}{\Gamma} \right) \quad (\text{IV-28c})$$

Hemos dejado de lado todos los términos independientes de ξ_0 y n , dado que los mismos no cambian los resultados de las propiedades físicas que se puedan obtener (en nuestro caso particular susceptibilidad magnética).

Consideraremos ahora el límite de alta correlación, para ello definiremos dos parámetros adimensionales $u = U/\pi\Gamma$ y $\varepsilon = E/U$, y estudiaremos el comportamiento de la energía libre para valores grandes de u (ya que el límite señalado corresponde a $u \gg 1$),

Los resultados están indicados en la figura IV-2, en la cual se ha representado $\beta\Omega$ como función de ξ_0 , para dos valores de u , y diferentes valores de ε . Para el caso simétrico ($\varepsilon = -1/2$) se reobtiene la forma usual de la energía libre (p.ej., Wang et al., 1969), con dos mínimos a $\xi_0 = \pm C/2\pi$ (en este caso $n=1$ para todo ξ_0).

A medida que el nivel localizado se acerca a la energía de Fermi (variando ε) el máximo en $\xi_0=0$ disminuye (debido a la simetría electrón-agujero, los resultados dependen sólo de $|\varepsilon + 1/2|$, por lo tanto se tendrá el mismo comportamiento si el nivel que está por encima de la energía de Fermi, separado en U del que está por debajo, es el que se acerca al nivel de Fermi), tendiendo a

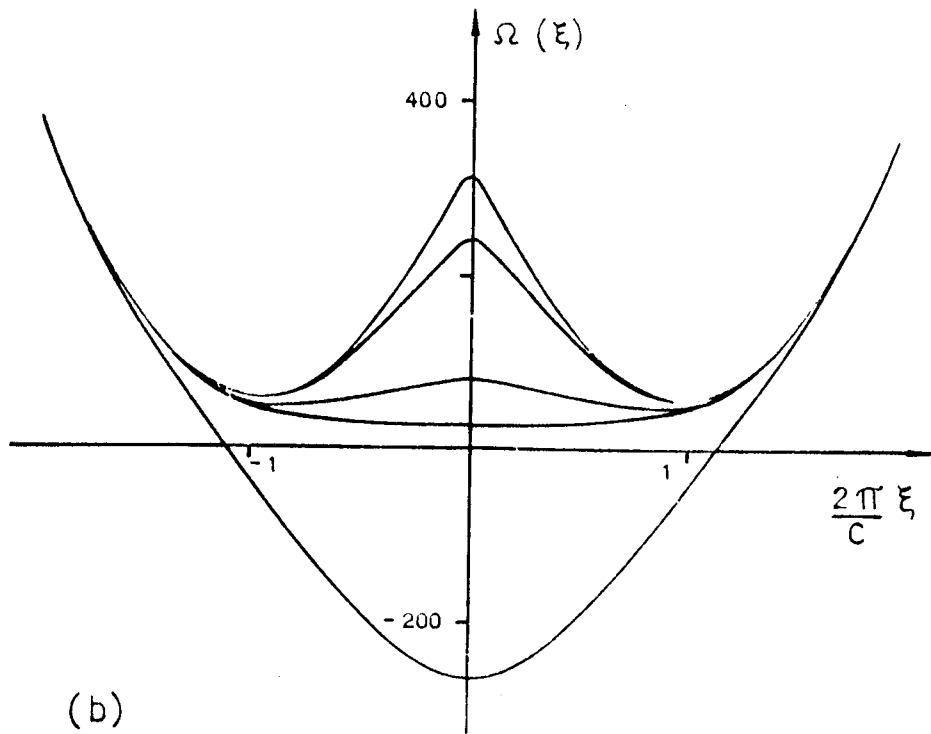
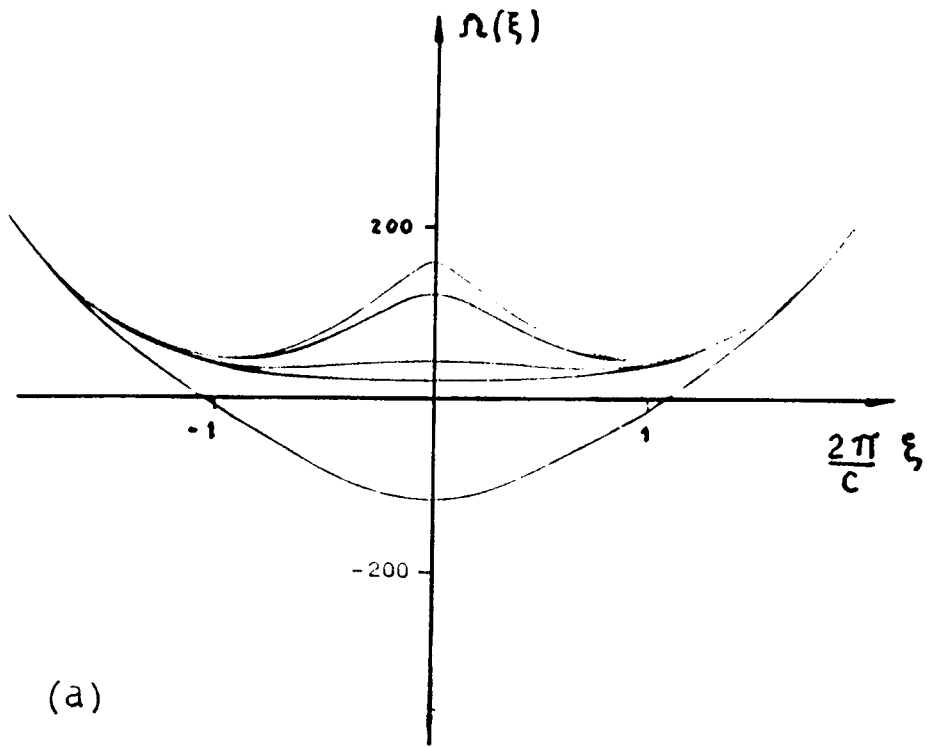


FIGURA IV-2 : Energia libre efectiva como función de ξ_0 , en unidades arbitrarias, para diferentes valores de los parametros: a) $u=10$, b) $u=20$. En ambas figuras se tiene para las distintas curvas , de arriba hacia abajo: $\epsilon=-1/2$, $-1/4$, $-1/20$, 0 , $1/4$.

desaparecer la barrera que separa los dos mínimos, lo cual incrementa la probabilidad de estados no magnéticos, que son los que finalmente dominan la energía libre cuando el nivel está suficientemente cerca de la energía de Fermi.

Vale la pena señalar la importancia de considerar la variación de ocupación en la impureza al tratar el problema del comportamiento magnético de estos sistemas, como se observa al comparar los resultados del presente cálculo con los que resultan del realizado en el esquema de un sólo campo (Wio, et al., 1976).

Vamos a evaluar ahora la susceptibilidad estática debida a las impurezas, que se define en general por:

$$\Delta\chi = (-1/\beta) \left(\frac{\partial^2}{\partial h^2} \ln(Z/Z_0) \right)_{h=0} \quad (\text{IV-29})$$

donde h es el campo magnético aplicado en la dirección z . Dado que el término de energía Zeeman interviene en forma aditiva con ξ_0 en la integral IV-27a, se puede efectuar la transformación $\xi_0 \rightarrow \xi_0 + \frac{\beta\mu h}{c}$, lo que lleva a la expresión

$$\Delta\chi = \frac{2\pi^2}{U} (2\pi \langle \xi_0 \rangle - 1) \quad (\text{IV-30})$$

donde $\langle \xi_0^2 \rangle$ está dada, en la aproximación estática, por:

$$\langle \xi_0^2 \rangle = \frac{\int d\xi_0 \xi_0^2 e^{-\beta\tilde{\Omega}(\xi_0)}}{\int d\xi_0 e^{-\beta\tilde{\Omega}(\xi_0)}}$$

La forma de $\Delta\chi$ como función de $\beta\Gamma$, está dada en la figura IV-3, para $u = 10$, por comparación se da también el resultado para $U \rightarrow \infty$ y $\epsilon = -1/2$. Se observa que $\Delta\chi$ tiende a hacerse independiente de temperatura a medida que el nivel localizado se aproxima a la energía de Fermi.

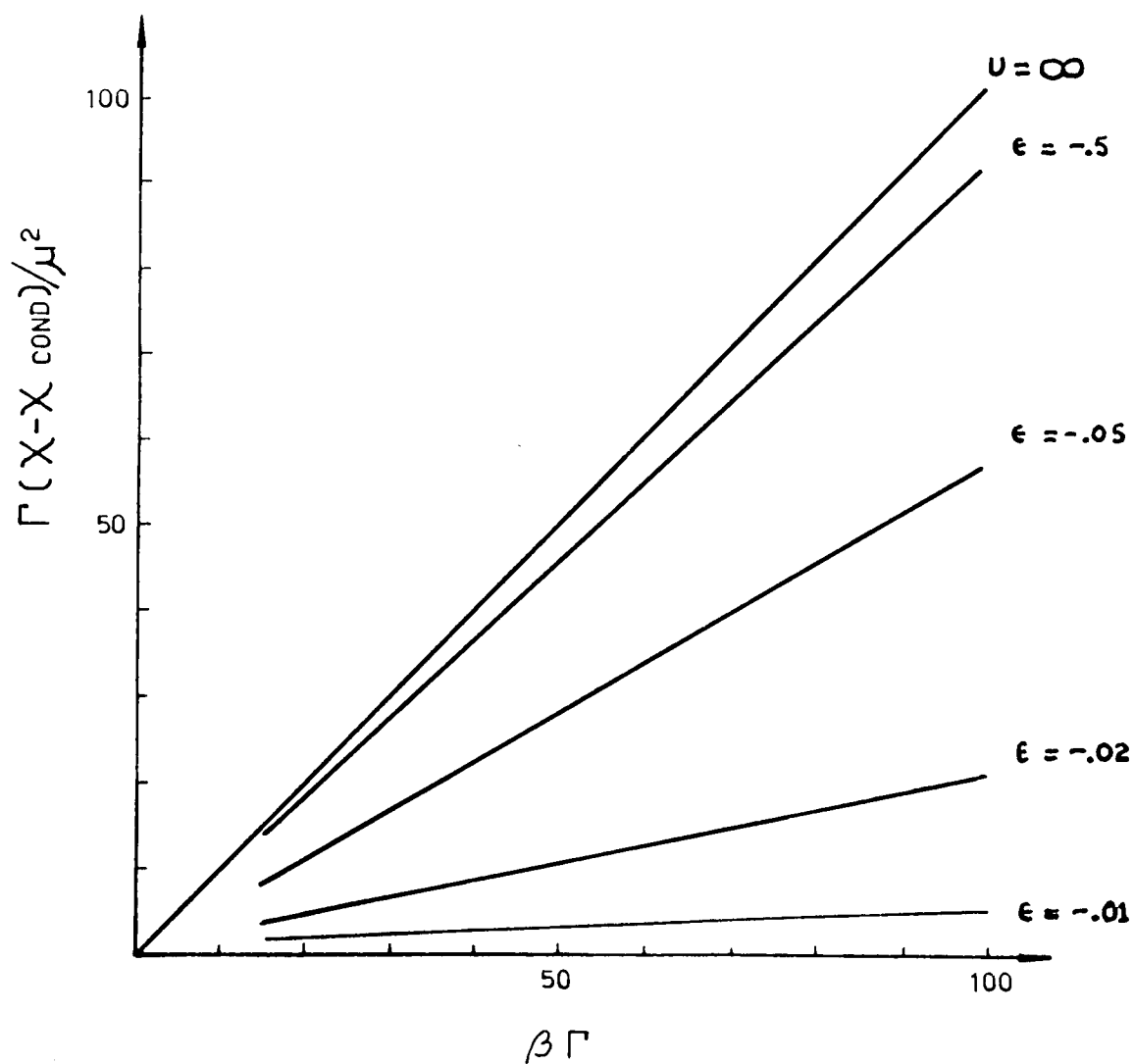


FIGURA IV-3 : Susceptibilidad magnética del momento localizado, $\Delta\chi$, como función de $\beta\Gamma$, para $u=10$. El resultado para $U \rightarrow \infty$, en el caso simétrico se indica como referencia.

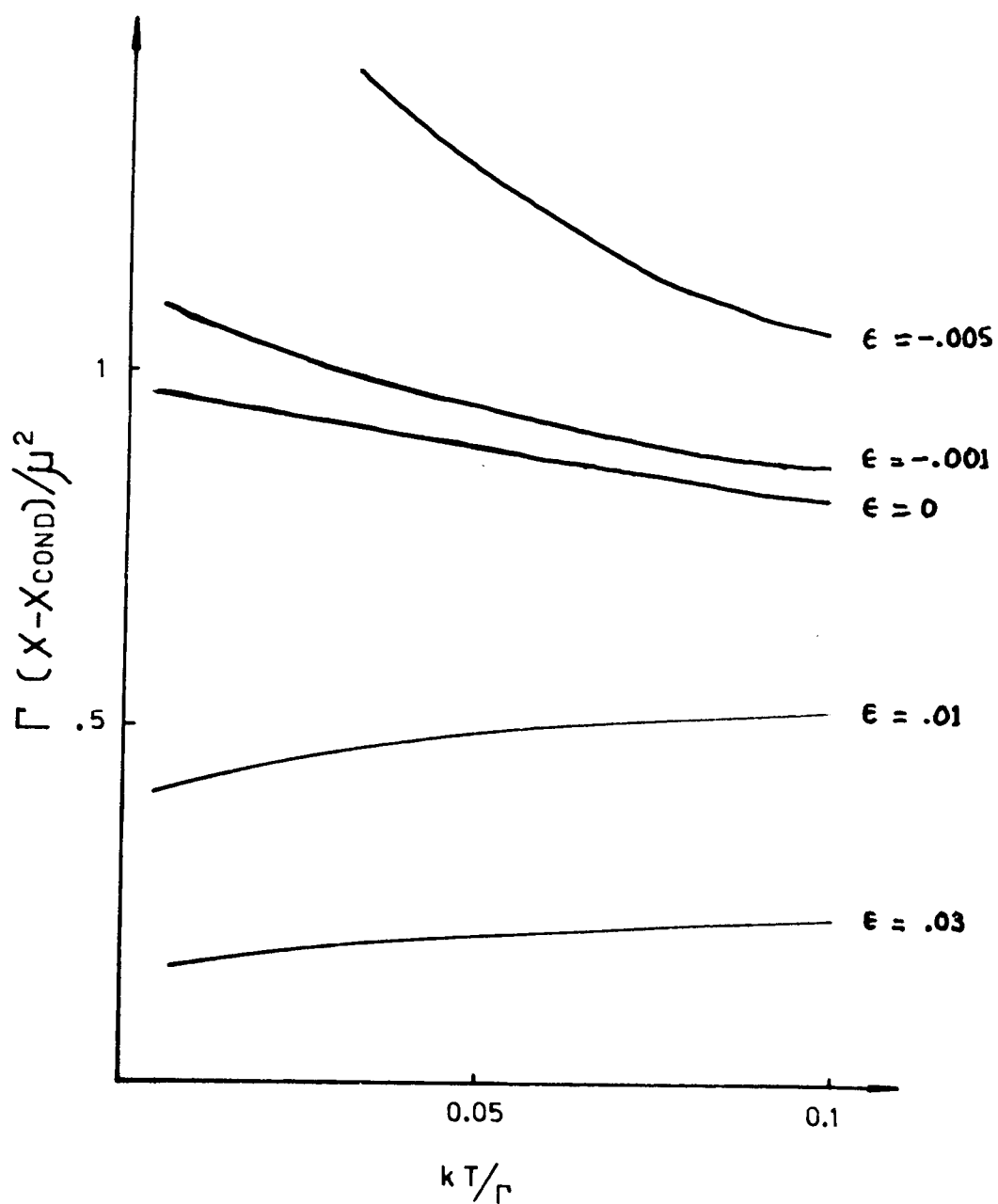


FIGURA IV-4 : Susceptibilidad magnética como función de $(\beta\Gamma)^{-1}$ ($\sim T$), para $u=10$. Para $\epsilon < -1/10$, la susceptibilidad se satura para $T \rightarrow 0$.

En la figura IV-4 se ha graficado Δx en función de temperatura $((\beta T)^{-1})$ para diferentes valores de ϵ (y $u=10$), se puede ver que para $\epsilon \rightarrow 0$ la susceptibilidad se incrementa para T crecientes, debido al incremento de la población del nivel localizado.

Un cálculo similar con un sólo campo, conduce a una demagnetización más abrupta (Wio et al., 1976), que no está de acuerdo con los argumentos generalmente aceptados (Schrieffer, 1967).

Vemos entonces, que; dentro de un esquema que permite pasar de un extremo magnético (ley de Curie) a uno no magnético, como función de la posición del estado localizado respecto del nivel de Fermi; es posible explicar la saturación de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas, cuando el estado localizado se halla cerca del nivel de Fermi, tal como se observa en las situaciones en las que se presenta el fenómeno de valencia intermedia.

IV - 4) Efecto de la Hibridización Sobre la Densidad de Estados

Una forma de obtener información sobre el efecto de hibridización es analizar como afecta a la densidad de estados del sistema.

Vamos a suponer inicialmente, que se tiene un conjunto de impurezas, una en cada sitio de la red, no interactuantes entre sí, de forma de poder reducir el análisis al de una sola impureza y multiplicar luego por el número de sitios.

Para ello consideraremos el Hamiltoniano:

$$H = H_{\text{banda}} + H_{\text{loc}} + H_{\text{hyb}} \quad (\text{IV-32})$$

donde H_{banda} tendrá la misma forma que el dado en II-15a, y:

$$H_{\text{loc}} = \sum_S E_S^{(n+1)} |n+1, S\rangle \langle n+1, S| + \sum_M E_M^{(n)} |n, M\rangle \langle n, M| \quad (\text{IV-33a})$$

$$H_{\text{hyb}} = \sum_{k\sigma} \sum_{SM} \{ V_{k\sigma}^{SM} C_{k\sigma}^\dagger F_{SM} + V_{k\sigma}^{SM*} F_{SM}^\dagger C_{k\sigma} \} \quad (\text{IV-33b})$$

donde $|n+1, S\rangle$ corresponde al estado con $n+1$ electrones en la impureza, definido por el conjunto de números cuánticos S , y energía $E_S^{(n+1)}$; $|n, m\rangle$ al estado con n electrones, números cuánticos: M y energía $E_M^{(n)}$, y donde para simplificar hemos usado la notación:

$$F_{SM} = |n; M\rangle \langle n+1, S| \quad ; \quad F_{SM}^{\dagger} = |n+1, S\rangle \langle n, m|$$

En lo sucesivo, eliminaremos los índices $n+1$ y n , indicando cada estado con S y M , respectivamente, a fin de simplificar la notación. El término Coulombiano, de la forma II-15c, lo supondremos tratado en Hartree-Fock.

Para obtener las densidades de estados, tanto de la banda de conducción como de los localizados, nos interesa conocer las siguientes funciones de Green:

$$G_{k\sigma}(\omega) = \langle\langle C_{k\sigma} | C_{k\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle ; \quad G_{SM}(\omega) = \langle\langle F_{SM} | F_{SM}^{\dagger} \rangle\rangle$$

Las ecuaciones de movimiento de estas funciones de Green serán:

$$\begin{aligned} (\omega - \tilde{E}_0) G_{SM}(\omega) &= \frac{P_S + P_M}{2\pi} + \sum_{k\sigma M'} V_{k\sigma}^{SM'*} \langle\langle |M\rangle \langle M'| | C_{k\sigma} | F_{SM}^{\dagger} \rangle\rangle + \\ &+ \sum_{k\sigma S'} V_{k\sigma}^{S'M*} \langle\langle |S'\rangle \langle S| | C_{k\sigma} | F_{SM}^{\dagger} \rangle\rangle \end{aligned} \quad (\text{IV-35a})$$

$$(\omega - \epsilon_k) G_{k\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi} + \sum_{SM} V_{k\sigma}^{SM} \langle\langle F_{SM} | C_{k\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle \quad (\text{IV-35b})$$

con $\tilde{E}_0 = E_S^{(n+1)} - E_M^{(n)} + G_n$, y P_S, P_M las probabilidades usuales.

Para desacoplar las funciones Green, utilizaremos un método, que dará un resultado similar al de Hewson-Zuckerman (1966) en el modelo de Anderson:

$$\langle\langle |R\rangle\langle R'| | C_{k\sigma} | F_{NR}^\dagger \rangle\rangle \approx \delta_{RR'} \langle\langle |R\rangle\langle R| C_{k\sigma} | F_{NR}^\dagger \rangle\rangle \quad (\text{IV-36})$$

y en forma similar para las demás funciones de Green, con lo que las ecuaciones de movimiento de las dos nuevas funciones de Green que aparecen en IV-35a, quedarán:

$$\begin{aligned} (\omega - \tilde{\epsilon}_k) \langle\langle |M\rangle\langle M| C_{k\sigma} | F_{SM}^\dagger \rangle\rangle &= \frac{\langle F_{SM}^\dagger C_{k\sigma} \rangle}{2\pi} + \sum_{k'\sigma} \{ V_{k'\sigma}^{SM} \langle\langle C_{k\sigma}^\dagger C_{k'\sigma} | F_{SM}^\dagger | F_{SM}^\dagger \rangle\rangle \\ &\quad - V_{k'\sigma}^{SM*} \langle\langle F_{SM}^\dagger C_{k'\sigma} C_{k\sigma} | F_{SM}^\dagger \rangle\rangle \} \\ (\omega - \tilde{\epsilon}_k) \langle\langle |S\rangle\langle S| C_{k\sigma} | F_{SM}^\dagger \rangle\rangle &= \frac{\langle F_{SM}^\dagger C_{k\sigma} \rangle}{2\pi} + \sum_{k'\sigma} \{ V_{k'\sigma}^{SM} \langle\langle C_{k'\sigma}^\dagger C_{k\sigma} | F_{SM}^\dagger | F_{SM}^\dagger \rangle\rangle \\ &\quad - V_{k'\sigma}^{SM*} \langle\langle F_{SM}^\dagger C_{k\sigma} C_{k'\sigma} | F_{SM}^\dagger \rangle\rangle \} \end{aligned}$$

$\tilde{\epsilon}_k = \epsilon_k - G_n$ (n es el número de huecos en el nivel localizado).

Reemplazando estos resultados en la IV-35a, y utilizando las relaciones de anticonmutación para operadores de fermiones, resulta:

$$(\omega - \tilde{\epsilon}_0) G_{SM}(\omega) = \frac{P_S + P_M}{2\pi} + \sum_{k\sigma} \frac{|V_{k\sigma}^{SM}|^2}{\omega - \tilde{\epsilon}_k} G_{SM}(\omega) \quad (\text{IV-37a})$$

Por otra parte, para la banda, la ecuación de movimiento de la nueva función de Green que aparece en IV-35b, será, operando por la derecha:

$$(\omega - \epsilon_k) \langle\langle F_{SM} | C_{k\sigma}^\dagger \rangle\rangle \approx V_{k\sigma}^{SM} G_{SM}(\omega)$$

que reemplazándola en la IV-35b dá:

//..

26.

$$(\omega - \tilde{\epsilon}_k) G_{k\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi} + \sum_{SM} \frac{|V_{k\sigma}^{SM}|^2}{\omega - \tilde{\epsilon}_k} G_{SM}(\omega) \quad (IV-37b)$$

Las densidades de estados que resultan de estas funciones de Green, están dadas por (Zubarev, 1960):

$$D_L(\omega) = -2\text{Im} \sum_{SM} G_{SM}(\omega + i0) \quad (IV-38a)$$

$$D_L(\omega) = -2\text{Im} \sum_{k\sigma} G_{k\sigma}(\omega + i0) \quad (IV-38b)$$

Consideraremos el caso de campo magnético nulo, y "promediaremos" los elementos de matriz de la hibridización, respecto de $MS\sigma$: $|V_k|^2 = \sum_{MS\sigma} |V_{k\sigma}^{SM}|^2$.

Las probabilidades de los estados con $n+1$ y n electrones en el localizado, los indicaremos con $P_{(n+1)}$ y $P_{(n)}$ respectivamente, teniéndose la condición de normalización:

$$Q_{(n+1)} P_{(n+1)} + Q_{(n)} P_{(n)} = 1 \quad (IV-39)$$

$Q_{(n+1)}$ es la degeneración del estado con $n+1$ electrones, y $Q_{(n)}$ la del estado con n electrones.

Llamaremos:

$$\sum_k \frac{|V_k|^2}{\omega - \tilde{\epsilon}_k + i0} = \text{v.p.} \sum_k \frac{|V_k|^2}{\omega - \tilde{\epsilon}_k} - i\pi \sum_k |V_k|^2 \delta(\omega - \tilde{\epsilon}_k) = R(\omega) - iI(\omega) \quad (IV-40)$$

Con esta notación tendremos para las densidades de estados:

con lo que resulta, llamando $\tilde{\omega} = \omega/W$ ($\tilde{G} = G/W$; $\epsilon_0 = E_0/W$)

$$R(\omega) = \frac{\alpha V^2}{\pi W} \begin{cases} \tilde{\omega} + \tilde{G}n + \sqrt{(\tilde{\omega} + \tilde{G}n)^2 - 1} & \tilde{\omega} + \tilde{G}n > 1 \\ \tilde{\omega} + \tilde{G}n & |\tilde{\omega} + \tilde{G}n| < 1 \\ \tilde{\omega} + \tilde{G}n - \sqrt{(\tilde{\omega} + \tilde{G}n)^2 - 1} & \tilde{\omega} + \tilde{G}n < -1 \end{cases} \quad (\text{IV-42a})$$

$$I(\omega) = \frac{\alpha V^2}{W} \begin{cases} 0 & |\tilde{\omega} + \tilde{G}n| > 1 \\ \sqrt{1 - (\tilde{\omega} + \tilde{G}n)^2} & |\tilde{\omega} + \tilde{G}n| < 1 \end{cases} \quad (\text{IV-42b})$$

Llamaremos $\eta = \alpha V^2/W^2$. El aspecto de la densidad de estados de los localizados se muestra en la figura IV-5 para $\eta = 0.1$, y diversos valores de ϵ_0 , con $\tilde{G} = 0$.

Vemos, de la expresión de la densidad de estados localizados IV-41 a, que el polo en la energía renormalizada del nivel (ω_0) es menor que 1, y que el resto (que normaliza la densidad a 1) corresponde a una pequeña "cola" dentro de la banda de conducción. Por su parte, la densidad de estados de la banda (IV-41b), presenta una pequeña contribución en ω_0 , y esta disminuida en la región de la banda original.

Al acercarse el nivel localizado renormalizado, al fondo de la banda, el polo del localizado se reduce, mientras que aumenta el correspondiente al de la banda, conservándose la suma de las contribuciones a la parte deltiforme, que es siempre unitaria. Esto indica que, de no existir el término Coulombiano que sirve de mecanismo para "disparar" la transición, la misma resulta lenta.

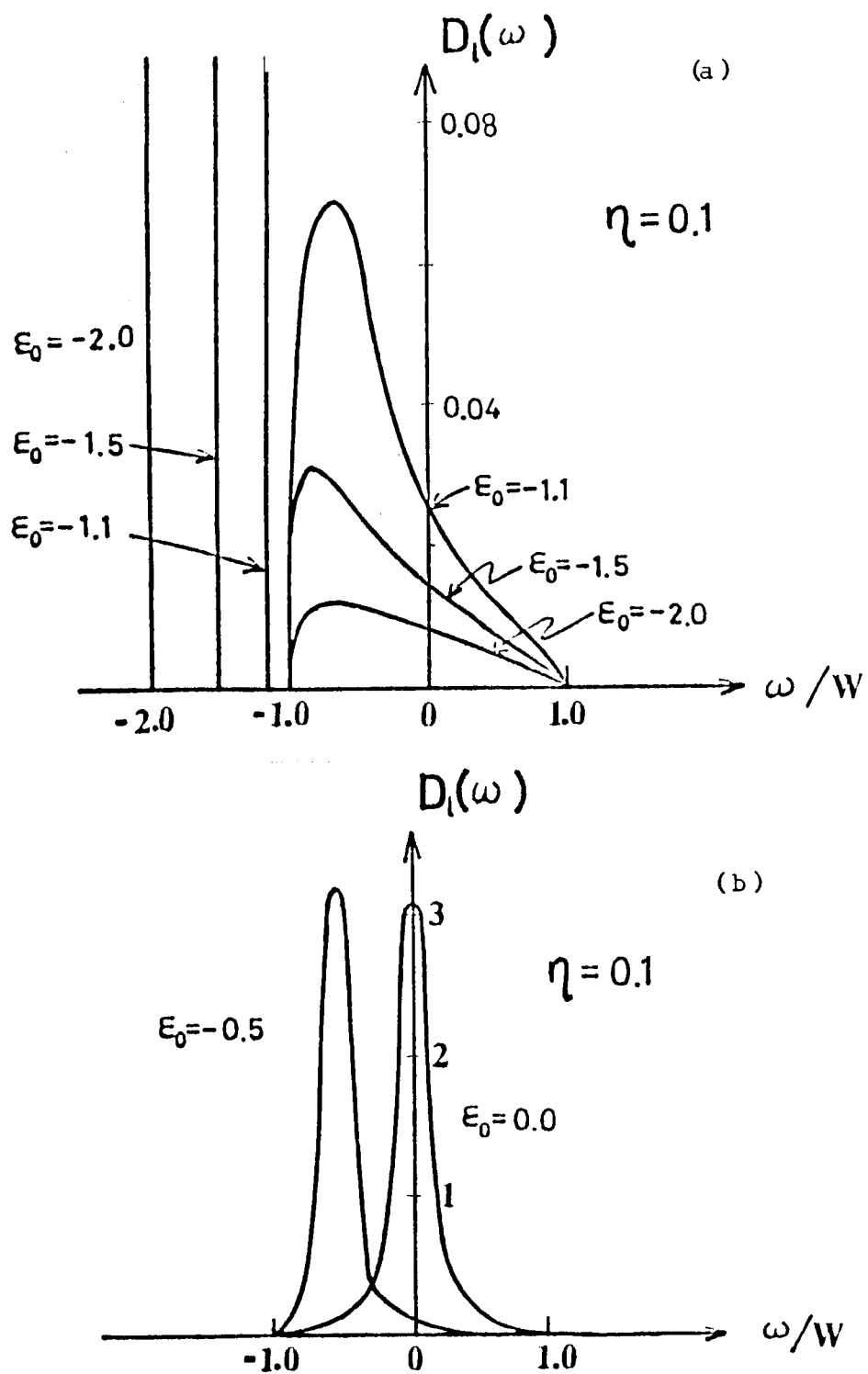


FIGURA IV-5 : Densidad de estados, $D_L(\omega)$, para el estado localizado, para diversos valores de ϵ_0 , en el caso $G=0$, y $\eta=0.1$.

$$D_L(\Omega) = \left[P_{(n+1)} + P_{(n)} \right] Q_{(n+1)} Q_{(n)} \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\delta(\omega - \omega_0)}{|1 - R'(\omega)|} & ; \quad \omega + Gn \leq -W \\ \frac{1}{\pi} \frac{I(\omega)}{(\omega - \tilde{E}_0 - R(\omega))^2 + (I(\omega))^2} & ; \quad |\omega + Gn| \leq W \\ \frac{\delta(\omega - \omega'_0)}{|1 - R'(\omega)|} & ; \quad W < \omega + Gn \end{array} \right. \quad (IV-41a)$$

donde ω_0 y ω'_0 son las raíces de $\omega - \tilde{E}_0 - R(\omega) = 0$, para $\omega < -W$, y $\omega > W$ respectivamente (si existen); y se ha supuesto una banda de conducción de ancho $2W$ y centrado en el origen.

$$D_B(\omega) = D_B^{(0)}(\omega) - \left[P_{(n+1)} + P_{(n)} \right] Q_{(n+1)} Q_{(n)} \left\{ \begin{array}{ll} \frac{R'(\omega)}{|1 - R'(\omega)|} \delta(\omega - \omega_0) & ; \quad \omega + Gn < -W \\ 1/\pi \operatorname{Im} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln(\omega - \tilde{E}_0 - R(\omega) + iI(\omega)) + \\ + \frac{1}{\pi} \frac{I(\omega)}{(\omega - \tilde{E}_0 - R(\omega))^2 + (I(\omega))^2} & ; \quad |W + Gn| \leq W \\ \frac{R'(\omega)}{|1 - R'(\omega)|} \delta(\omega - \omega'_0) & ; \quad W < \omega + Gn \end{array} \right. \quad (IV-41b)$$

$D_B^{(0)}(\omega)$ es la densidad de estados de la banda de conducción, sin perturbar. Consideraremos una densidad de estados circular,

$$D_B^{(0)}(\omega) = \frac{\alpha}{W^2} \left\{ \begin{array}{ll} 0 & ; \quad |\omega| > W \\ \sqrt{W^2 - \omega^2} & ; \quad |\omega| \leq W \end{array} \right.$$

Por otra parte, el aspecto de la densidad de estados del localizado, en la fase metálica, (parte (b) de la figura IV-5), muestra que existirá una notable contribución adicional a la densidad de estados en el nivel de Fermi, tal como se desprende de las mediciones de calor específico (Bader, et al., 1973).

Otro método de estudio diferente es el de visualizar al sistema como una aleación $A_{1-x} B_x$, donde se tienen dos clases de átomos : $A \equiv R^{2+}$ y $B \equiv 3^+$ (R es el ión de la tierra rara, Sm en nuestro caso). Un esquema de este tipo fue desarrollado por Rosen gren y Johansson (1976), introduciendo diferentes pseudo-potenciales según la valencia, utilizado para estudiar el Eu metálico. Por otra parte, Ghatak, Avignon y Bennemann (1976), analizaron un esquema similar, sobre la base de un Hamiltoniano como el propuesto por Falicov y Kimball, introduciendo un término de hibridización, y tratando los términos de repulsión Coulombianos entre estados localizados y de banda, y entre dos electrones en un mismo sitio, en una aproximación de campo medio.

Para desarrollar un esquema de este tipo, hemos considerado un sistema, basado en un Hamiltoniano tipo Anderson "generalizado" (es decir para más de una impureza), con la suposición de que hay hibridización en aquellos sitios en los cuales el átomo no tiene huecos, y es nula donde hay un hueco. Hemos considerado, al mismo tiempo, el límite de alta correlación ($U \rightarrow \infty$), para lo cual hemos utilizado la forma del Hamiltoniano de Anderson propuesta por Toulouse (1970). Es posible probar que para un Hamiltoniano de Anderson generalizado, es posible realizar la misma transformación propuesta por Toulouse para el caso de una impureza, con lo que el Hamiltoniano que consideraremos será:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{k\sigma} \epsilon_{k\sigma} C_{k\sigma}^{\dagger} C_{k\sigma} + \sum_{j\sigma} E_{j\sigma} b_{j\sigma}^{\dagger} b_{j\sigma} + \\
 & + \sum_{kj\sigma} \left[\tilde{V}_{jk} C_{k\sigma}^{\dagger} b_{j\sigma}^{\dagger} + \tilde{V}_{j\sigma}^{*} b_{j\sigma} C_{k\sigma} \right]
 \end{aligned}
 \tag{IV-43}$$

con $\tilde{V}_{jk} = V_{jk} (1 - n_{j\sigma}^-)$, $V_{jk} = V_j \frac{e^{ikRj}}{\sqrt{N}}$. Los operadores $C_{k\sigma}^\dagger$ y $C_{k\sigma}$ crean y destruyen estados de conducción (impulso k , spin σ y energía $\epsilon_{k\sigma}$), y los $b_{j\sigma}^\dagger$, $b_{j\sigma}$ crean y destruyen huecos en el estado localizado en el sitio j (es decir que la alta correlación significa que no puede haber dos huecos en un mismo sitio), y $n_{j\sigma}^- = b_{j\sigma}^\dagger b_{j\sigma}$.

Para simplificar los cálculos, y poder aplicar los métodos de teoría de sistemas desordenados (Ehrenreich, 1972, Elliot et al., 1974, etc), vamos a tomar al operador $n_{j\sigma}^-$, que aparece en el $\tilde{V}_{jk}$, en valor medio. Llamaremos:

$$v_{j\sigma} = V_j (1 - \overline{n_{j\sigma}^-}).$$

y de acuerdo a lo indicado más arriba tendremos:

$$V_{j\sigma} = V x_j \quad \text{con } x_j = \begin{cases} 0 & \text{si hay un hueco} \\ 1 & \text{si no lo hay} \end{cases} \quad (\text{IV-44})$$

Las funciones de Green que estudiaremos serán: $\langle\langle C_{k\sigma} | C_{k'\sigma}^\dagger \rangle\rangle$ y $\langle\langle b_{j\sigma}^\dagger | b_{j\sigma} \rangle\rangle$. La ecuación de movimiento de la primera será:

$$(\omega - \epsilon_{k\sigma}) \langle\langle C_{k\sigma} | C_{k'\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \frac{\delta k k'}{2\pi} + \sum_j \frac{v_{j\sigma}^*}{\sqrt{N}} e^{-ikRj} \langle\langle b_{j\sigma}^\dagger | C_{k'\sigma}^\dagger \rangle\rangle \quad (\text{IV-45})$$

si definimos las matrices:

$$G_{kk'} = \begin{pmatrix} \langle\langle C_{k\uparrow} | C_{k'\uparrow}^\dagger \rangle\rangle & 0 \\ 0 & \langle\langle C_{k\downarrow} | C_{k'\downarrow}^\dagger \rangle\rangle \end{pmatrix}$$

$$G_{jk'} = \begin{pmatrix} \langle\langle b_{j\uparrow}^\dagger | C_{k'\uparrow}^\dagger \rangle\rangle & 0 \\ 0 & \langle\langle b_{j\downarrow}^\dagger | C_{k'\downarrow}^\dagger \rangle\rangle \end{pmatrix}$$

$$\Omega_k = \begin{pmatrix} \omega - \epsilon_{k\uparrow} & 0 \\ 0 & \omega - \epsilon_{k\downarrow} \end{pmatrix}; \quad \Omega_d = \begin{pmatrix} \omega + E\uparrow & 0 \\ 0 & \omega + E\downarrow \end{pmatrix}$$

$$W_j = \begin{pmatrix} v_j & 0 \\ 0 & v_j \end{pmatrix}$$

y teniendo para la ecuación de movimiento de $\langle\langle b_{j\sigma}^\dagger | C_{k'\sigma}^\dagger \rangle\rangle$:

$$(\omega + E_{j\sigma}) \langle\langle b_{j\sigma}^\dagger | C_{k'\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \sum_{k_1} \frac{v_{j\sigma}}{\sqrt{N}} e^{ik_1 R_j} \langle\langle C_{k_1\sigma} | C_{k'\sigma}^\dagger \rangle\rangle \quad (\text{IV-46})$$

y con las definiciones anteriores, podemos poner, en forma matricial

$$\Omega_k G_{kk'} = \delta_{kk'} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j W_j^* e^{-ikR_j} G_{jk'} \quad (\text{IV-47a})$$

$$\Omega_d G_{jk'} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k_1} W_j e^{+ik_1 R_j} G_{k_1 k'} \quad (\text{IV-47b})$$

Reemplazando b en a se tendrá:

$$\Omega_k G_{kk'} = \delta_{kk'} + \sum_{k_1} U_{kk_1} G_{k_1 k'} \quad (\text{IV-48})$$

$$\text{con: } U_{kk_1} = (1/N) \sum_j W_j^* \Omega_d^{-1} W_j e^{-i(k-k_1)R_j}$$

La IV-48 se puede reescribir, en forma simbólica,

$$\Omega G = I + U G \quad (\text{IV-48'})$$

donde Ω , G , I , U , son matrices compuestas por las más arriba indicadas.

De acuerdo a los esquemas habituales en teoría de sistemas desordenados (Ehrenreich, 1972; Elliot et al., 1974), introduciremos una autoenergía Σ :

$$(\Omega - \Sigma) G = I + (U - \Sigma) G \quad (\text{IV-49})$$

y se pedirá que la función de Green promedio sobre todas las configuraciones $\bar{G}$, está dada por:

$$\bar{G} = (\Omega - \Sigma)^{-1}$$

Existen diversos métodos para evaluar la $\bar{G}$, por ejemplo: Aproximación de Potencial Coherente (CPA), Aproximación de Matriz de dispersión promedio (ATA), Cristal Virtual, etc. Utilizaremos la ATA, dado que permite obtener resultados muy similares a los de CPA (que es el método de solución autoconsistente), con cálculos numéricos mucho más sencillos.

Para la función de Green de los localizados se puede operar en forma similar que con lo de la banda, y la trataremos en la misma aproximación (ATA).

Si tomamos una densidad de estados para la banda de conducción, como la circular ya tratada ($D_B^{(0)}$), con semiancho unitario, definimos nuevamente con $\eta = \alpha V^2/W^2$, ϵ_0 la posición del nivel localizado, y con C la "concentración" de sitios con valencia 3^+ (ó número medio de huecos), tendremos para las densidades de estados de la banda y los localizados los resultados indicados en las figuras IV-6 y 7. En ambas, la curva continua corresponde a la densidad de estados de la banda y la quebrada a la de los localizados. La figura 6, corresponde al caso en que el nivel localizado (sin perturbar) está fuera de la banda, y la 7 cuando está dentro.

Tal como ya sucediera en el resultado para una impureza, podemos ver en la figura 6 que aparecen una cola de estados "4f" dentro de la banda de conducción, mientras que aparecen estados de conducción donde antes solamente había estados "f", aunque el resultado del desorden es formar bandas extremadamente angostas en este último caso (para ambos tipos de estados). Es importante

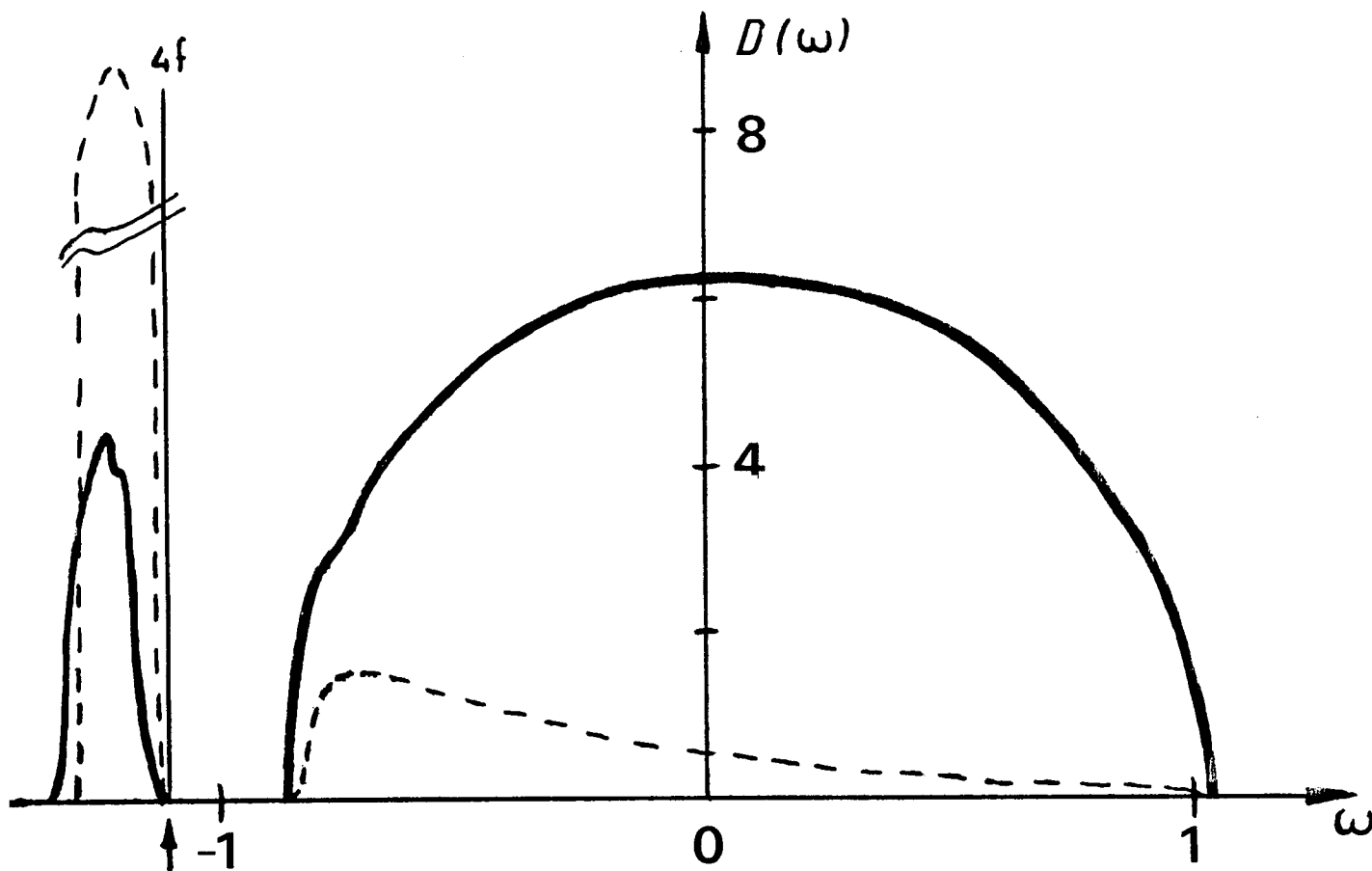


FIGURA IV-6 : Densidad de estados del sistema, la línea continua corresponde a la banda de conducción, y la quebrada a los localizados. Los valores de los parametros son : $\eta=0.1$, $c=0.5$, $\epsilon_0=-1.1$.

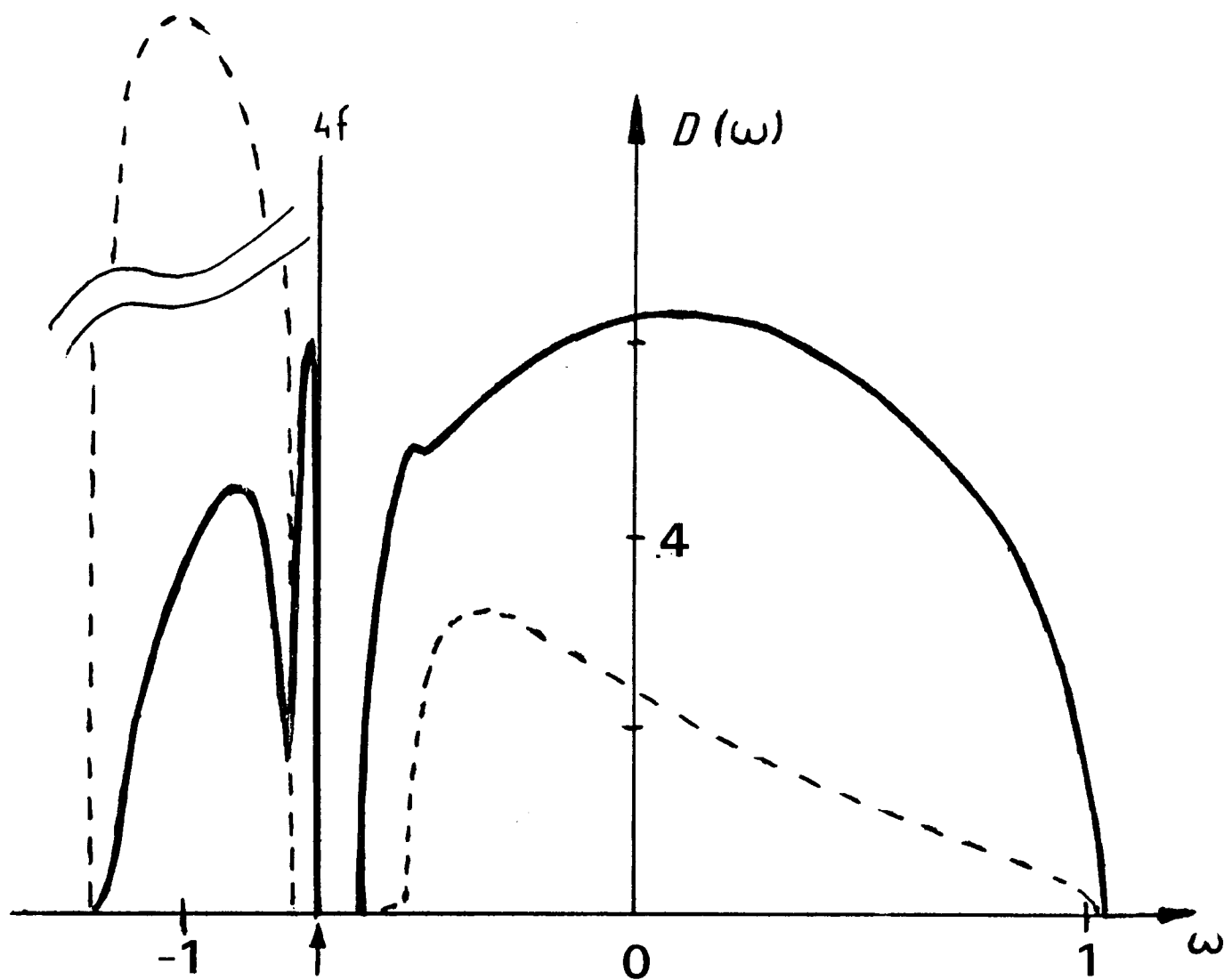


FIGURA IV-7 : Densidad de estados del sistema, la línea continua corresponde a la banda de conducción, y la quebrada a los localizados. Los valores de los parametros son : $\eta=0.1$, $c=0.5$, $\epsilon_0=-0.7$.

notar que es de esperar que la conductividad en tales bandas sea muy baja (Economu et al., 1970; Elliot et al., 1974), lo que permite explicar la baja conductividad de la fase metálica en los monocalcogenuros de Samario, ya que si bien el electrón de la capa f ha sido promovido a estados d , estos tienen características de localizados.

Por otro lado, cuando el nivel localizado está dentro de la banda, surge la existencia de un "gap" (si se considera que los elementos de matriz de hibridización son independientes de k , de existir una dependencia no hay respuesta definitiva respecto a este punto), lo que está de acuerdo con los argumentos de Mott (1974) para explicar las anomalías que surgen en la conductividad del SmB_6 .

Tal como ya dijéramos para el caso de una impureza de no existir el mecanismo electrónico que haga "saltar" la transición, provisto por la interacción Coulombiana entre estados localizados y de conducción, la transición resultaría lenta. También podemos sacar una conclusión similar al caso anterior, en lo que respecta a la contribución extra a la densidad de estados en el nivel de Fermi, que explica el alto término lineal en el calor específico.

IV - 5) Comentarios finales

El modelo propuesto ha permitido dar una descripción adecuada de la transición semiconductor-metal en monocalcogenuros de Samario, destacando la importancia de considerar términos de energía elástica, lo que ha permitido relacionar en una forma coherente, la ocupación del nivel localizado con la presión aplicada y con el volumen, pudiéndose entonces obtener la ecuación de estado para estos sistemas. Por otra parte de la consideración de esos términos ha resultado una contribución al término de repulsión Coulombiana introducido por Falicov y Kimball (1969), que favorece las transiciones de primer orden, y al considerar los sistemas dopados ($\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$), ha permitido destacar la importancia de

los efectos de volumen de las impurezas en la transición conduc
da químicamente.

La consideración de una forma de banda de conducción más realista, como así mismo la dependencia de la misma, y del $10Dq$, con el volumen, ha permitido brindar una descripción mejor fundamentada del mecanismo que produce la disminución de la separación del nivel localizado al fondo de la banda de conducción al aplicar presión.

Finalmente, el análisis del efecto de hibridización entre estados localizados y de conducción, ha permitido explicar, al menos cualitativamente, las propiedades anómalas de la fase me
tálica la cual se encuentra en un estado de valencia intermedia.

Creemos que el esquema desarrollado, a pesar de ser apro
ximado, significa una contribución a la interpretación de la tran
sición aislante-metal en estos y otros compuestos relacionados.

- R E F E R E N C I A S -

- Abriata J.P. - (1970) Tesis, Universidad Nacional de Cuyo
- Adamyán V.E. , Golubkov A.V. y Loginov G.M. - (1965) Fiz.Tverd.Tela 7, 301 (Trad. Engl. Sov.Phys.-Solid State 7, 239)
- Alascio B. - (1975) Solid State Comm. 16, 731
- Alascio B., Grünfeld V. y López A. - (1972) Phys.Rev.B5, 3708
- Alascio B., López A. y Olmedo C.F.E. - (1973) J.Phys. F 3, 1324
- Alascio B. y López A. - (1974) Solid State Comm. 14 321
- Anderson P.W. - (1961) Phys.Rev. 124, 41
- Anderson P.W. y Chui S.T. - (1974) Phys.Rev.B 9, 3229
- Aptekar I.L. y Ponyatovskiy Y.E.G. - (1969) Fiz.Metal.Metalloved. 25, 777, 1049
- Avignon M. y Dumas J. - (1972) Solid State Comm. 11, 1115
- Avignon M. y Ghatak S.K. - (1975) Solid State Comm. 16, 1243
- Bader S.D., Phillips N.E. y McWhan D.B. - (1973) Phys.Rev.B 7, 4686
- Balseiro C., Paseggi M. y Alascio B. - (1975) Solid State Comm. 15, 737
- Bari R.A. - (1972) Phys.Rev.B 5, 2736
- Barma M., Kaplan T.A. y Mahanti S.D. - (1976) Phys.Lett. 57A, 168
- Batlogg B., Schoenes J. y Wachter P. - (1974) Phys.Lett. 49A, 13
(1975) Rapport Sess.d'Autem.Soc.Suisse Phys.
- Birch F. - (1952) Geophys.Res. 57, 227
- Birgeneau R.J., Bucher E., Rupp L.W. y Walsh - (1972) Phys.Rev.B 5, 3412
- Blackman M. - (1955) "The Specific Heat of Solids", Hand.of Phys. vol.VII/1, ed. S.Függe (Springer Verlag, Berlin)
- Blandin A. - (1973) "Magnetism" vol.V, ed. H.Suhl (Academic Press, N.Y.)
- Bloch C. y DeDominicis C. - (1958) Nuclear Phys. 7, 459
- Blokhin S.M., Vainshtein E.E. y Bertener V.M. - (1965) Fiz.Tverd.Tela 7, 3558
- Born W.E. y Heller W.R. - (1964) Phys.Rev. 136A , 1433
- Bringer A. - (1976) J.Magnetism and Mag.Mat. (a ser publicado)
- Brag K.C. y Kenan R.P. - (1973) Phys.Rev.B 8, 1492
- Bucher E., Narayanamurti V. y Jayaraman A. - (1971) J.Appl.Phys. 42, 1741
- Bucher E. y Maines R.G. - (1972) Solid State Comm. 11, 1441
- Callen H.B. - (1960) "Thermodynamics" (John Wiley, N.Y.)
- Campagna M., Wertheim G.K. y Bucher E. - (1974a) AIP Conf. Proc. #24
- Campagna M., Bucher E., Wertheim G.K. y Longinotti L.D. - (1974b) Phys.Rev.Lett.33,

- Campagna M., Chui S.T., Wertheim G.K. y Tosatti E. - (1976) Phys.Rev.B 14, 653
- Coey J.M.D. y Ghatak S.K. - (1975) Int.Conf. Mössbauer Spect., Cracow, Poland
- Coey J.M.D., Ghatak S.K. y Holtzberg F. - (1975) IBM report
- Coey J.M.D., Ghatak S.K., Avignon M. y Holtzberg F. - (1976) Preprint
- Coxblin B. y Blandin A. - (1968) Adv. Phys. 17, 281
- Coxblin B. y Schrieffer J.R. - (1969) Phys.Rev. 185, 847
- Chao S.J. - (1970) Phys.Rev.B 1, 4589
- Chatterjee A., Singh A.K. y Jayaraman A. - (1972) Phys.Rev.B 6, 2285
- Chatterjee A., Singh A.K., Jayaraman A. y Bucher E. - (1971) Phys.Rev.Lett. 27, 1571
- Davis H.L. - (1971) Proc. 11th R.E.Res.Conf. vol.2, 593
- Dernier P.D., Weber W. y Longinotti L.D. - (1976) Preprint
- Derpent A. - (1967) J.Opt.Soc.Am. 57, 867
- Devyatkova E.D., Zhuze V.P., Golubkov A.V. Sergeeva V.M. y Smirnov I.A. - (1964)
Fiz.Tverd.Tela 6, 430 (Soviet Phys.- Solid State 6, 343)
- Didchenko R. y Gortsema F.P. - (1963) J.Phys.Chem.Solids 24, 863
- Dumas J. y Schlenker C. - (1974) Phys.Status Solidi (a) 22, 89
- Economu E.N., Kirkpatrick S., Cohen M.H. y Eggarter T.P. - (1970) Phys.Rev.Lett.
25, 520
- Ehrenreich H. - (1972) Winter Coll.Elect. in Cryst.Solids, ICTP, Trieste
- Elliot R.J., Krumhansl J.A. y Leath P.L. - (1974) Rev.Mod.Phys. 46, 465
- Falicov L.M. y Kimball J.C. - (1969) Phys.Rev.Lett. 22, 997
- Freeman A.J. y Watson R.E. - (1965) "Magnetism", vol.II-a, ed. G.T.Rado y H.Suhl
- Freeouf J.L., Eastman D.E., Grobman W.D., Holtzberg F. y Torrance J.B. - (1974)
Phys.Rev.Lett.33, 161
- Ghatak S.K. - (1975) Proc. 2nd.Int.Conf. on Phonon Scatt.in Solids, England
- Ghatak S.K., Avignon M. y Bennemann K.H. - (1976) J.Phys.F 6, 1441
- Ghosh D.K. - (1976) Solid State Comm. 18, 1377
- Golubkov A.V., Goncharova E.V., Zhuze V.P. y Manoilova I.G. - (1965) Fiz.Tverd.Tela
7, 2430 (Soviet Phys.- Solid State 7, 1963(1966))
- Goncalves da Silva C.E.T. y Falicov L.M. - (1975) Solid State Comm. 17, 1521
- Goodenough J.B. - (1963) "Magnetism and the Chemical Bond"(Interscience Pub., N.Y.)
- Grushko A.I., Egorov A.I., Krutov G.A., Mezentsева T.B., Patrovich E.V., Smirnov
Yu.P. y Sumbaev O.P. - (1974) Zh.Eksp.Teor.Fiz. 68, 1894 ((1975) Sov.Phys.-
JETP 41, 949)

- Güntherodt G. - (1974) Phys.Cond.Matter 18, 37
 (1976) Festkörperprobleme (Adv.in Solid State Phys.) vol.XVI, 95,
 J.Treusch (Vieweg, Braunschweig)
- Güntherodt G. y Holtzberg F. - (1975a) AIP Conf.Proc. #24, 36
 (1975b) Preprint
- Güntherodt G., Melcher R.L., Penney T. y Holtzberg F. - (1976) J.Mag.Mag.Mat. 3, 93
- Herbst J.F., Watson R.E. y Wilkins J.W. - (1973) Solid State Comm. 13, 1771
- Hamann D.R. - (1966) Phys.Rev.Lett. 17, 145
 (1969) Phys.Rev.Lett. 23, 95
 (1970) Phys.Rev.B 2, 1376
- Hamann D.R. y Schrieffer J.R. - (1971) "Magnetism", vol.V, ed.H.Suhl (Academic Press)
- Hewson A.C. - (1966) Phys.Rev. 144, 420
- Hewson A.C. y Zuckerman A.J. - (1966) Phys.Lett. 20, 219
- Hirst L.L. - (1970) Phys.Kondens.Materie 11, 255
 (1974) J.Phys.Chem.Solids 35, 1285
- Holtzberg F. - (1973) AIP Conf.Proc. #18, 478
- Holtzberg F. y Torrance J.B. - (1971) AIP Conf.Proc.#5, 860
- Holtzberg F., Thompson W.A., Torrance J.B. y Von Molnar S. - (1973) IBM internal Rep
- Huang K. - (1963) "Statistical Mechanics", (John Wiley & Sons, N.Y.)
- Hubbard J. - (1958) Phys.Rev.Lett. 3, 77
- Huber T. y Alascio B. - (1976) Preprint
- Iandelli A. - (1961) "Rare Earth Research" ed.E.V.Kleber (McMillan)
- Jayaraman A. - (1972) Phys.Rev.Lett. 29, 1674
 (1974) Proc.11th R.E.Res.Conf., vol.2, 830
- Jayaraman A., Narayanamurti V., Bucher E. y Maines R.G. - (1970a) Phys.Rev.Lett.
25, 368
 (1970b) ibidem 25, 1430
- Jayaraman A., Bucher E. y McWhan D.B. - (1970c) Proc.8th R.E.Res.Conf., vol.1, 333
- Jayaraman A., Singh A.K., Chatterjee A. y Usha Devi S. - (1974) Phys.Rev.B 9, 2513
- Jayaraman A. Bucher E., Dernier L.P. y Longinotti L.D. - (1973) Phys.Rev.Lett. 31, 700
- Jayaraman A., Dernier L.P. y Longinotti L.D. - (1975a) Phys.Rev.B 11, 2783
 (1975b) High Temp.-High Pres. 7, 1
- Jefferson J.H. - (1975) Phys.Lett. 54A, 203
 (1976) J.Phys.C 9, 269

- Jefferson J.H. y Stevens K.W.H. - (1976) J.Phys. C 9, 2151
- Jelitto R.J. - (1969) J.Phys.Chem.Solids 30, 609
- Johansson B. y Rosengren A. - (1976) Phys.Rev.B 14, 361
- Judd B.R. - (1963) "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy" (McGraw Hill, N.Y.)
- Kaldis E. y Wachter P. - (1972) Solid State Comm. 11, 907
- Kanda K., Machida K. y Matsubara T. - (1976) Solid State Comm, 19, 654
- Keiter H. - (1970) Phys.Rev.B 2, 3777
- Kaplan T.A. y Mahanti S.D. - (1975) Phys.Lett. 51A, 265
- Kasuya T. - (1970a) Simon Fraser Univ. Summer School
(1970b) IBM J.Res.Dev. 14, 214
- Khomskii D.I. y Kocharjan A.N. - (1976) Solid State Comm. 18, 985
- Kirk E., Vedam K., Narayanamurti V., Jayaramn A. y Bucher E. - (1972) Phys.Rev.B
6, 3023
- Kittel C. - (1971) "Introduction to Solid State Physics", 4th ed. (Wiley, N.Y.)
- Landau L.D. y Lifshitz E.M. - (1950) Trad.Castellana "Física Estadística" (Reverté,
Barcelona, 1969)
- Mahanti S.D., Kaplan T. y Barma M. - (1976) Phys.Lett. 26A, 43
- Maple M.B. y Wohlleben D.K. - (1970) Phys.Rev.Lett. 27, 511
(1973) AIP Conf.Proc. #18, 447
- McClure J.W. - (1963) J.Phys.Chem.Solids 24, 871
- Mehran F., Stevens K.W.H., Tittle R.S. y Holtzberg F. - (1971) Phys.Rev.Lett. 27, 1368
- Mehran F., Torrance J.B. y Holtzberg F. - (1973) Phys.Rev.B 8, 1268
- Melcher R.L., Güntherodt G., Penney T. y Holtzberg F. - (1975) IEEE Ultrason.Simp.Proc
- Messiah A. - (1965) "Mecánica Cuántica" (ED.Tecnos, Madrid)
- Methfessel S. y Mattis D.C. - (1968) "Magnetic Semiconductors", Hand. of Phys. volXVIII
/1, ed. S.Flügge y H.P.Wijn (Springer Verlag)
- Morandi G., Galleani d'Agliano E., Napoli F. y Ratto C.F. - (1974) Adv.Phys. 23, 867
- Mott N.F. - (1968) Rev.Mod.Phys. 40, 677
(1974) Phil.Mag. 30, 403
- Mott N.F. y Jones H. - (1936) "The Theory of Properties of Metals and Alloys",
(Dover, N.Y.)
- Nathan M.I., Holtzberg F., Smith J.E., Torrance J.B. y Tsang J.C. - (1975)
Phys.Rev.Lett. 34, 467
- Olmedo C.F.E. - (1974) Tesis, Universidad Nacional de Cuyo
- Penney T. y Holtzberg F. - (1975) Phys.Rev.Lett. 34, 32
- Penney T., Melcher R.L., Holtzberg F. y Güntherodt G. - (1976) AIP Conf.Proc.

Plischke M. - (1972) Phys.Rev.Lett. 28, 361

Pohl D.W. - (1976) Preprint

Pohl D.W., Badertscher R., Müller K.A. y Wachter P. - (1974) Appl.Optics 13, 95

Pohl D.W., Jaggi R., Gister K. y Weibell H. - (1975) Solid State Comm. 17, 705

Pohl D.W. y Wachter P. - (1975) Appl.Optics 14, 1060

Pollak R.A., Holtzberg F., Freeouf J.L. y Eastman D.E. - (1974) Phys.Rev.Lett. 33, 820

Ramirez R., Falicov L.M. y Kimball J.C. - (1970) Phys.Rev.B 2, 3383

Reid F.J., Matson L.K., Miller J.F. Hines R.C. - (1964) J.Phys.Chem.Sólids 25, 969

Rosengren A. y Johansson B. - (1976) Phys.Rev.B 13, 1468

Rowe J.E., Campagna M., Christman S.B. y Bucher E. - (1976) Phys.Rev.Lett. 36, 148

Sales B.C. y Wohlleben D.K. - (1975) Phys.Rev.Lett. 35, 1240

Scalapino D.J. - (1966) Phys.Rev.Lett. 21, 937

Schrieffer J.R. - (1967) J.Appl.Phys. 38, 1143

(1969) CAP School Lecture Note (no publicado)

Schweitzer J.W. - (1976) Phys.Rev.B 13, 3506

Shaburov V.A., Sovesnov A.E. y Sumbaev O.I. - (1973) JETP Lett. 18, 249

Shaburov V.A., Egorov A.I., Krutov G.A., Ryl'nikov A.S., Sovestnov A.I. y Sumbaev O.I.
(1975) Sov.Phys.-JETP 41, 158

Shapiro S.M., Birgeneau R.J. y Bucher E. - (1975) Phys.Rev.Lett. 34, 470

Sherrington D. y Von Molnar S. - (1957) Solid State Comm. 16, 499

Sicardi J.R.I., Bhattacharjee A.K., Jullien R. y Coqblin B. - (1975) Solid State Comm. 16, 499

Smirnov I.A., Suryanarayanan R. y Shulman G. - (1976) Phys.Status Sol.(b) 73, K137

Strässler S. y Kittel C. - (1965) Phys.Rev. 139, A758

Stratonovich R.L. - (1958) Dokl.Akad.Nauk.SSSR 115, 1097

Suryanarayanan R., Paparoditis C., Ferré J. Briat B.- (1972) J.Appl.Phys. 43, 4105

Tao L.J. y Holtzberg F. - (1975) Phys.Rev.B 11, 3842

Tonkov E.Yu. y Aptekar I.L. - (1974) Sov.Phys.-Solid State 16, 972

Torrance J.B., Holtzberg F. y McGuire T.R. - (1972) AIP Conf.Proc. #10, 1279

Tossi M.P. - (1964) Solid State Physics, vol.16, ed.F.Seitz y S.Turnbull (Acad.Press)

Toulouse G. - (1970) Phys.Rev.B 2, 270

VanVleck J.H. - (1932) "Theory of Magnetic and Electric Susceptibilities" (Oxford)

Varma C.M. - (1976) Rev.Mod.Phys. 48, 219

Varma C.M. y Heine V. - (1975) Phys.Rev.B 11, 4763

Varma C.M. y Yafet Y. - (1976) Phys.Rev.B 13, 2950

Waber J.T. y Cromer D.T. - (1965) J.Che.Phys. 42, 4116

- Wachter P. - (1972) Crit.Rev.Sol.State Sci. 2, 189
- Walsh W.M., Rupp L.W. y Longinotti L.D. - (1973) AIP Conf.Proc. #10, 1560
- Walsh W.M., Rupp L.W., Bucher E. y Longinotti L.D. - (1974) AIP Conf,Proc. #18,535
(1975) ibidem #24, 34
- Wang S.Q., Evenson W.E. y Schrieffer J.R. - (1969) Phys.Rev.Lett.23, 92
- White R.M. - (1970) "Quantum Theory Of Magnetism", (McGraw Hill,N.Y.)
- Wio H.S. - (1976) No publicado
- Wio H.S., Alascio B. y López A. - (1974) Solid State Comm. 15, 1933
- Wio H.S., López y Alascio B. - (1976) Remitido al Int.J.Magnet.
- Wio H.S. y Olmedo C.F.E. - (1976) No Publicado
- Wohlleben D.K. - (1976) 1st Int.Conf.Val.Inst. ,Rochester, N.Y.
- Wohlleben D.K. y Coles B.R. - (1973) "Magnetism",vol.V,ed.G.T.Rado y H.Suhl (Acad.P.)
- Zeiger H.J. y Pratt G.W. - (1973) "Magnetic Interactions in Solids", (Clarendon)
- Zhuze V.P., Golubkov A.V., Goncharova E.V., Komarova T.I. y Sergeeva V.M. - (1964)
Sov.Phys.-Solid State 6, 213
- Ziman J.M. - (1960) "Electrons and Phonons", (Oxford)
- Zubarev D.N. - (1960) Sov.Phys.-Uspekhi 3, 320

