

ARTICLES UNDER DISCUSSION

PACS numbers: 61.50.Ks, 71.10.-w, 74.70.-b, 75.10.Dg, 75.30.Et, 75.30.Gw

Фазові діаграми урану та його сполук. IV. Універсальні ефекти «орбітального скла»

О. І. Міцек, В. М. Пушкар

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Ефекти, що впливають з відкриття «орбітального скла», розраховуються у техніці багатоелектронних операторних спінорів (БЕОС) з використанням флуктуацій хімічних зв'язків (ФХЗ). Це 1) супероксид U–O і додаткове поглинання H₂; 2) величина $g < 2$ для g -фактора Co і велика ферромагнетна анізотропія (ФМА) для сплавів металів групи Fe з U; 3) магнеторезистентність $\Delta R_{33}(T)$; 4) вплив «орбітального скла» U на T_c високотемпературних надпровідників.

Ключові слова: «орбітальне скло», ферромагнетна анізотропія, високотемпературна надпровідність.

Effects arising from discovery of ‘orbital glass’ are calculated by method of many-electron operator spinors (MEOS) and chemical bond fluctuations (CBF). That is 1) superoxide U–O and additional absorption of H₂; 2) value $g < 2$ for Co g -factor and large ferromagnetic anisotropy (FMA) for alloys of Fe group metals with U; 3) magnetic resistance $\Delta R_{33}(T)$; 4) influence of U ‘orbital glass’ on T_c of high temperature superconductors.

Key words: ‘orbital glass’, ferromagnetic anisotropy, high temperature superconductivity.

(Отримано 18 березня 2020 р.; остаточн. варіант — 14 квітня 2020 р.)

Corresponding author: Oleksandr Ivanovych Mitsek
E-mail: amitsek@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, Phase Diagrams of Uran and Its Compounds. IV. Universal Effects of ‘Orbital Glass’, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 9: 1315–1323 (2020) (in Ukrainian) DOI: [10.15407/mfint.42.09.1315](https://doi.org/10.15407/mfint.42.09.1315).

1. ТОПОЛОГІЯ МАГНЕТНИХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

У трьох групах магнетиків [1] (Fe, La, U) на початку їх досліджень виявлено ряд ефектів, що мають величезні технічні застосування. Вони випливають з топології носіїв магнетизму: спіну S , орбітального моменту L та їх пари ($S-L$).

Група Fe ($L \cong 0$) дає різноманітні спінові топології ($\Gamma\Gamma-N$) (феромагнетизм (ФМ), антиферомагнетизм (АФМ) і т.д.) [2]. Група (La, РЗЕ) багатша топологіями через комбінації ($S \neq 0, L \neq 0$) ($\alpha L S$). Нове тут — «спінове скло».

Техніка збагачена рекордними ФМ ($M_s(\text{Gd}) \gg M_s(\text{Fe})$), магнетомеханічними (сенсори), магнетоелектричними матеріалами. Третя група (порівняно нова), ураніди ($S = 0, L \sim 1$), не знайшла реальних застосувань, крім радіоактивності. Разом з тим виявлено помітний вплив U у стопах на багато класичних властивостей, проте не було квантово-статистичних пояснень.

Побудова квантової теорії [2, 3] дозволила пояснити вплив домішки U на властивості ($\Gamma\Gamma$ -ФМ), ($\Gamma\Gamma$ -АФМ) відомих стопів Fe, La — груп йонів. Новим виявилось відкриття «орбітального скла». Перший ефект «орбітального скла» — сильна феромагнетна анізотропія (ФМА) стопа Co-U [2, 3].

Вплив «орбітального скла» на розчинення газів в U^{238} показано у розділі 2. Появу супероксиду (U-O^{2-}) [3] вже виявлено, можливе збільшення концентрації H^2 (U-H) завбачається для «орбітального скла». «Орбітальне скло» (розділ 3) у $3d$ -стопах (U-Co) створює сильну ФМА, тут пояснюється $g < 2$ йонів Co. Магнетоелектричні властивості, обумовлені «орбітальним склом», розглянуто у розділі 4. Розрахунок температури переходу в стан надпровідності $T_c(x, y)$ як функції домішок для високотемпературної надпровідності дано у розділі 5. Закінчення і висновки — у розділі 6.

2. СИСТЕМА U-H. ВМІСТ H_2

Проблемі вмісту горючого H_2 присвячено велику кількість експериментів (фізичних і хімічних). Розчинення H_2 і його вміст в апараті залучило різноманітні носії, серед них і перехідні стопи. Простий валентний зв'язок типу H-O у формі H_2O не завжди задовольняє техніку. А залучення металів (теж катіонів) припускає ковалентний зв'язок типу H^+-Me^+ . Досліджено групи Fe ($3d$), РЗМ ($4f$) та їх комбінації (стопи і сполуки). Знайдено рекордсменів за вмістом H_2 (H^+). Але широкий пошук таких матеріалів натрапляє на небезпечні прецеденти (пожежі, вибухи). Потрібна стійка (і безпечна) структура. Стабільність необхідних високих властивостей може обґрунтувати теорія.

Квантова природа H^+ (надплинність і т.і.) викликала численні

теоретичні пошуки (особливо цікаві в одноелектронних моделях на основі металічного (зонного) зв'язку). Але на відміну від вдалого прогнозу властивостей ($3d-4f$) магнетиків (сталість фазових діаграм і властивостей у важливих для техніки інтервалах температур, напруг тощо) для сполук H^+ нема достовірних теорій.

Ми пропонуємо багатоелектронну теорію (БЕОС) [3] у спробі використати $U-H$ для різних цілей. H ($T_L = 14$ К, $1s^1$, $L = 0$) дав назву багатьом «водневим зв'язкам». Його БЕОС простий

$$\Psi_r^+ = \{P_r c_{rs}\}, \quad P_r = a_r^+, \quad c_{rs}^2 = (1 + \sigma s_r), \quad [P_r \bar{P}_R]_+ = \delta_{rR}, \quad (1)$$

тоді маємо ФХЗ

$$[P_k \bar{P}_q]_+ = \delta_{kq} / Nx, \quad (2)$$

де x — концентрація H^+ стопу (H_xU). Водневий зв'язок

$$H^{hh} = -x^2 \sum_{rR} \Gamma^{HH} P_r \bar{P}_R = x^2 \sum_{k \geq 0} \Gamma^{HH}(\mathbf{k}) P_k \bar{P}_k. \quad (3)$$

Адитивно врахуємо валентні зв'язки ($H^+ - U^{1-}$). Зупинимось на ковалентних зв'язках $H^+ - U^{2+}$.

Зв'язок ($H^+ - U^{1+}$) дає оцінку концентрації H ($x < x_{\max}$) на рівні будь-якого металу (Me^{1+}). Для перехідних металів Me^{n+} ($n \geq 2$ у незаповненій оболонці) взаємодія ($H^+ - Me^{2+}$) повинна враховувати S_r і L_r . $Me(U)$ має $S_r = 0$, $L_r \sim 1$. Вплив «орбітального скла» на x_{\max} дає зв'язок всередині ($\Gamma\Gamma-3$), тобто ($L_{r\uparrow} - L_{R\downarrow}$). Тому маємо гамільтоніан

$$H^{H-U} = -\sum [\Gamma P_r F_{RL}^{(2)} \bar{P}_R (L = \uparrow\downarrow) + \text{H.c.}]. \quad (4)$$

Додаючи ($U_{r\uparrow} - U_{R\downarrow}$) як елемент ($\Gamma\Gamma-3$), маємо

$$H^{22} = -\sum \Gamma^{22} F_{r\uparrow} \bar{F}_{R\downarrow}, \quad \Gamma^{22} = (1 + \varphi n_{33}), \quad (5)$$

$$F_{r\uparrow} \bar{F}_{R\downarrow} = F_r \bar{F}_R (1 + \alpha_L L_{r\uparrow}^3 L_{R\downarrow}^3), \quad F = F^2. \quad (5')$$

Аналогічно для ($U^{+2} - H^+$) маємо

$$H_L^{H2}[\mathbf{k}] = -x^2 \sum \Gamma^{H2}(\mathbf{k}), P_k \bar{F}_{qL} P_{q-k} [1 + \Gamma' u_{33} (s_0^3 s_{k-q}^{3+} L_{\uparrow}^{3-} - s^{3-} L_{\downarrow}^{3+})]. \quad (6)$$

Внесок «орбітального скла» у термодинамічний потенціал (ТДП) знаходимо шляхом усереднення (6). Додаток

$$H^{H2} = -x \sum \Gamma_{\uparrow\downarrow}^{H22} F_r P_r \bar{P}_R \bar{F}_{r'} = -x \sum \Gamma(\mathbf{k}, \mathbf{q}) F_k P_0 \bar{P}_q \bar{F}_{k-q} [1 + \alpha s_0 (s^+ L_{\uparrow} + s^- L_{\downarrow})]. \quad (7)$$

ТДП для ($\Gamma\Gamma-3$), тобто «орбітального скла», з (7)

$$\Phi[U^2 - H] = N_3 \{ \Gamma^{FF} - x \tilde{\Gamma}^{HU} \} + x^2 \Gamma^{HH} / 2, \quad (8)$$

де йон H^+ взаємодіє з елементом (ГГ-3), тобто з парою ($U_{\uparrow} - U_{\downarrow}$), варіюємо по x , що дає

$$x_2 = -N_3 \Gamma^{HU} + x \Gamma^{HH} \text{ або } x_2^m = N_3 \Gamma^{HU} / \Gamma^{HH}. \quad (9)$$

Звідси одержуємо максимальну розчинність H^+ для металічного U

$$x_{\max} = x_1 + x_2 = x_1 [\sigma_H] + N_3 \Gamma^{HU} / \Gamma^{HH}. \quad (10)$$

Додаток (10) від «орбітального скла» до концентрації Гідрогену може бути досить суттєвим при $T \approx 300$ К.

Основна маса H^+ в (U-H) визначається тиском $\sigma_H(T)$ водню за температури T в агрегаті, тоді як x_2^m , окрім того, залежить лінійно від маси (ГГ-3), тобто від $N_3(T) \sim T$, коли $T < T_3$ (температури сегрегації (ГГ-3)).

3. «ОРБІТАЛЬНЕ СКЛО» У МЕТАЛІ 3d (Co, Fe), g -ФАКТОР

Ряд 3d-йонів (спінова ГГ-S) ($L_r \rightarrow 0$) характеризується малим впливом орбітального моменту. У чистому Ферумі взагалі $g = 2$, $L_r = 0$. Насупроти у Co ($g \approx 2 - 0,1 \approx 1,9$), тобто $L_r \neq 0$, хоча ГГ та ж сама. Проблемі g -фактора (Co та інших 3d-сполук) присвячено багато теоретичних статей, як і вимірювань $g \neq 2$. Випадки $g \neq 2$ пов'язують з некубічністю. Теорія [3] пропонує для цього факту «орбітальне скло» (ГГ- N_3), як наслідок $u_{33} \neq 0$ і з'являються елементи

$$Co(L_{r\uparrow}) - Co(L_{R\downarrow})$$

для ГГ. Енергія ГГ

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial u_{33}} u_{33} \right)$$

елементу ($L_{r\uparrow}^3 L_{R\downarrow}^3$) через спін-орбітальний зв'язок ($L_r^3 S_R^3$) створює одноосну ФМА. Її пов'язують з відхиленням від кубічності ($g \neq 2$) [4].

Орбітальний внесок в $M_s(T)$ є для Co, але його нема у чистому Ферумі. 4f (РЗМ) мають $J = S \pm L$ для одноосних РЗМ. Але його нема у кубічному Gd і Eu. Інші (одновісні) РЗМ мають сильну деформацію u_{33} . БЕОС для Co

$$\psi_r^+ = \xi_e D_r^1 + \xi_t D_r^2 + \widehat{\xi}_{b\Gamma\sigma} f_{r\sigma}^+. \quad (11)$$

Ковалентний зв'язок

$$H^{\text{cov}} = -\sum \Gamma [D_{\Gamma}^2 \bar{D}_{\Gamma}^2] = -\sum \Gamma \{D_{\Gamma\sigma} \bar{D}_{\Gamma\sigma} [1 + \alpha_S \mathbf{S}_{\Gamma} \mathbf{S}_{\Gamma} + (u_{33} \nabla) \alpha_L \mathbf{L}_{\Gamma} \mathbf{L}_{\Gamma}]\}. \quad (12)$$

Ковалентна векторна частина гамільтоніана складається з (1) обміну ($\mathbf{S} - \mathbf{S}$)

$$H[\mathbf{S}_{\Gamma}] = H_{ex} = -\sum \Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \bar{K}_{\Gamma\mathbf{R}}(\mathbf{S}_{\Gamma\mathbf{R}}) \alpha_S \quad (13)$$

і (2) сегрегації \mathbf{L}_{Γ} ($\Gamma\Gamma$ -3) для $u_{33} \neq 0$

$$H[\mathbf{L}_{\Gamma}^3] = -\sum \Gamma'_u K_{\Gamma\mathbf{R}} \alpha_L L_{\Gamma}^3 L_{\mathbf{R}}^3. \quad (14)$$

Тут

$$K_{\Gamma\mathbf{R}} = D_{\Gamma}^2 \bar{D}_{\mathbf{R}}^2, \Gamma'_u = (u_{33} \nabla_3 \Gamma). \quad (15)$$

Обмінна жорсткість має порядок ковалентного інтеграла $\Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \sim k_B T_L$

$$A_{ex} = \Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{R}) K_{\Gamma\mathbf{R}} \alpha_S \cong \Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \sim 10^3 k_B, \quad (16)$$

коли $D_{\Gamma} \bar{D}_{\mathbf{R}} \cong 1 \cong K_{\Gamma\mathbf{R}}, \alpha_S \sim 1$.

Орбітальна частина мала через $\Gamma' \sim (u_{33} \nabla \Gamma) \ll \Gamma$. Тому маємо число елементів ($\Gamma\Gamma$ -3) $N_3 \ll N$. Внесок у намагненість ($L \approx 1$) $\Delta M_L \sim N_3$, Звідси

$$M_s = S_T + \langle L_T \rangle \rightarrow S_T (1 + q N_3), \quad q \sim (u_{33} \nabla \Gamma) \sim 10^{-2} \Gamma. \quad (17)$$

Орбітальний момент

$$\langle L^3 \rangle \cong N_3 \sim 0,1 S_T. \quad (18)$$

Внесок

$$\Delta M_s \sim \langle L^3 \rangle \sim 0,1 \mu_B. \quad (19)$$

Магнетострикційна деформація

$$u^m \sim \Delta \langle H^{\text{cov}}[L] \rangle / C_{33} \sim \Gamma' u_{33} \bar{K} \langle S_T L_T^3 \rangle / C_{33}, \quad (20)$$

константа магнетострикції

$$\lambda_{33} \sim [\Gamma' u_{33} \bar{K} \langle S L_T^3 \rangle] / C_{33}, \quad \Phi^{m_s} = \lambda_{33} (u_{33}). \quad (21)$$

Енергія ФМА

$$\Phi = K_1 \cos^2 \theta. \quad (22)$$

Константа ФМА

$$K_1 \sim (\lambda_{33}) \sim (\Gamma' u_{33} \tilde{K})^2 \langle L^3 \rangle^2 / C_{33} \sim N_3 P_3(T) = N_3 \langle (L^3)^2 \rangle, \quad (23)$$

$P_3 \sim (1 - q_3 T)$ [3]. Звідси константа ФМА

$$K_1(T) \sim S_T^3 (1 - q_3 T), \quad (24)$$

тобто лінійний за T член в $K_1(T)$ [5] впливає з $P_3(T)$. Результат (24) збігається з існуючими експериментальними даними [5].

4. ЕЛЕКТРОМАГНЕТИЗМ, СПІНОВІ ХВИЛІ

Різноманітне застосування гігантського магнетоопору спонукає до пошуку нових його носіїв. Перевіримо сполуки U, зокрема багаточарові.

Основну частину електроопору (R_{ij}) складає розсіювання на ФХЗ (особливо у перехідних металах). Те ж саме спостерігається в U^{238} , зокрема в частині C_3 (ГГ- N_3). В області C_3 додається ΔR_{ij} , де виявляється роль «орбітального скла» у формі розсіювання на антиферомагнонах. До основного гамільтоніана у k -зображенні

$$H_0^{FF} = \sum_{ki} A(\mathbf{k}) L_{k\uparrow}^i L_{k\downarrow}^i \quad (i = 3), \quad H^{bb} = \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^+ f_{\mathbf{k}} \quad (25)$$

додається

$$H^{Fb} = \sum_{\mathbf{kq}} \gamma F_0 f_{\mathbf{k}}^+ \bar{F}_{\mathbf{q}\uparrow} f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}. \quad (26)$$

Функції Гріна

$$G_{\mathbf{k}}^b = \langle \langle f_{\mathbf{k}} | f_{\mathbf{k}}^+ \rangle \rangle, \quad (27)$$

$$G_{\mathbf{k}}^{bL} = \langle \langle F_0 \bar{F}_{Lq} f_{\mathbf{k}q} | f_{\mathbf{k}}^+ \rangle \rangle, \quad L = \uparrow, \downarrow.$$

Рівняння

$$(E - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}) G_{\mathbf{k}}^b - \sum_{\mathbf{q}} \gamma G_{\mathbf{q}}^{b\uparrow} = 1, \quad (28)$$

$$[E - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - A(0)] G_{\mathbf{kq}}^{b\uparrow} - G_{\mathbf{k}}^b \gamma = 0$$

мають детермінант, якщо $E \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \Delta_3 &\cong (E^2 - E_k^2) + E\varepsilon_{k-q} - \gamma^2 (E - \tilde{\varepsilon}_k)/A(0), \\ (E_k^\pm)^2 &= \left\{ \gamma^2 \pm [\gamma^2 + E_k^2 - 4\gamma^2 \tilde{\varepsilon}_k/A(0)]^{1/2} \right\}. \end{aligned} \quad (29)$$

Рішення (28)

$$G_{kq}^{bL} \cong \gamma G_k^b / [E - A(0) + \tilde{\varepsilon}_{k-q}], \quad L = \uparrow, \downarrow. \quad (30)$$

Спектри E_k (ферромагнетонний), зонний $\tilde{\varepsilon}_k$, ФХЗ (Γk^2)

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_k &= (\varepsilon_k - \varepsilon_F), \\ E_k &\cong [A^2(0) - A^2(\mathbf{k})]^{1/2} \cong A\mathbf{k}, \\ E_k^\pm &= \pm [E_k^2 + \gamma^2]^{1/2} \end{aligned} \quad (31)$$

і перенормування

$$\begin{aligned} \varepsilon_k &\rightarrow \varepsilon_k + \sum_q \gamma^2 / [-\varepsilon_k + \varepsilon_{k-q} - A(0)] \cong \\ &\cong m_0 \mathbf{k}^2 / 2 + \sum_q \gamma^2 / [\varepsilon_{k-q} - \varepsilon_k - A(0)]. \end{aligned} \quad (32)$$

Звідси

$$m^* = m_0 + \Delta m_k, \quad \Delta m_k \cong \varphi \gamma^2 / A(0) \text{ коли } \mathbf{k} \rightarrow 0, \quad (33)$$

тобто більш важка фермі-частинка (зонний електрон) $\tilde{\varepsilon}_k$, ніж поза C_3 . Це дає додатковий електроопір (ΔR_{ij}) в частині C_3 . Зняти цей додаток можна, якщо $u_{33} \rightarrow 0$. Цей ефект гігантського магнетоопору порівняний з ефектом у системах з переходом АФМ \rightarrow ФМ (у багаточарових плівках і у РЗМ) [5]. Розрахована анізотропія зонного спектра (33) добре укладається у топологію металів.

5. НАДПРОВІДНІСТЬ

Надпровідники можна, як і метали, розділити на два класи. Перший клас — неперехідні метали (Hg, ..., стопи), другий клас — перехідні метали (CuO, ..., FeV). Відповідно перший клас характеризується низькими критичними температурами переходу у надпровідний стан T_c , другий клас — високими T_c . Сучасні теорії надпровідників другого класу припускають куперівське спарювання у сполуках $\text{Cu}_{1-x}\text{Me}_x$ відмінним від чисто фононного. Наша теорія (БЕОС) припускає, що основними носіями зв'язку пар є ФХЗ. Вони ж обумовлюють підвищений електроопір перехідних металів.

Теорія [6] на основі теорії Бардіна–Купера–Шріффера–Боголюбова дає для T_c залежність

$$T_c(x) = A \exp(-c/w) \quad (34)$$

від енергії взаємодії (і енергії елементарних збуджень — ФХЗ). У теорії БЕОС для сполук U

$$w = w_0 + ax + by. \quad (35)$$

Додавання U(y) до CuO може вчинити помітний вплив навіть для $y \sim 10^{-1}$. Утворення «орбітального скла» помітно змінює властивості U–Co, U–O. Тут ефект «орбітального скла» доповнюють ФХЗ у формі антиферомагнетонів.

6. ВИСНОВКИ

Запропоновані тут застосування відкритого нами нового матеріалу «орбітального скла» можуть бути використано у техніці. Потрібно розширити пошук стопів U²³⁸ з металами інших груп, а також сполук з газами (H₂, N₂, ...). Сполуки з напівпровідниками цікаві для електроніки.

Наслідки відкриття «орбітального скла» різноманітні: анізотропія магнетної сприйнятливості χ_{ij} , розрахованої у [2, 3] і в розділі 4, додаткове поглинання газів (O² — супероксид, H²), g-фактор Co (його залежність від «орбітального скла» дано у розділі 3) і сильна феромагнетна анізотропія для Co–U, вплив на високотемпературну надпровідність (збільшення T_c).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1984).
2. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофіз. новітні технол.*, **41**, № 3: 279 (2019).
3. А. И. Мицек, В.Н. Пушкар, *Металлофіз. новітні технол.*, **41**, № 9: 1127 (2019).
4. Ю. П. Ирхин, В. Ю. Ирхин, *Электронное строение и физические свойства переходных металлов* (Свердловск: Уральский государственный университет: 1989).
5. A. V. Andreev, A. V. Deryagin, and S. M. Zadvorkin, *phys. status solidi (a)*, **70**, No. 2: K113 (1982).
6. А. И. Мицек, *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **4**, № 2: 215 (1991).

REFERENCES

1. S. V. Vonsovskiy, *Magnetism* (Moscow: Nauka: 1984) (in Russian).
2. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 3: 279

- (2019) (in Russian).
3. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 9: 1127 (2019) (in Russian).
 4. Yu. P. Irkhin and V. Yu. Irkhin, *Elektronnoe Stroenie i Fizicheskie Svoystva Perekhodnykh Metallov* [Electron Structure and Physical Properties of Transition Metals] (Sverdlovsk: Ural State University: 1989) (in Russian).
 5. A. V. Andreev, A. V. Deryagin, and S. M. Zadvorkin, *phys. status solidi (a)*, **70**, No. 2: K113 (1982).
 6. A. I. Mitsek, *Sverkhprovodimost: Fizika, Khimiya, Tekhnika*, **4**, No. 2: 215 (1991) (in Russian).