

Н. Ф. М О Т Т

# ПЕРЕХОДЫ МЕТАЛЛ— ИЗОЛЯТОР

Перевод с английского  
под редакцией  
С. В. ВОНСОВСКОГО



МОСКВА «НАУКА»  
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
1979

12.37  
M 85  
УДК 539.2

# METAL — INSULATOR TRANSITIONS

N. F. MOTT

Emeritus Cavendish Professor of Physics,  
University of Cambridge

TAYLOR AND FRANCIS LTD  
LONDON, 1974

Мотт Н. Ф. Переходы металл — изолятор: Пер. с англ./ Под ред. С. В. Вонсовского. — М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1979.

В книге дан современный обзор одной из актуальных проблем физики твердого тела — обзор теоретических и экспериментальных результатов по фазовым переходам металлов в изолятор и обратно. Автор книги Н. Ф. Мотт — известный английский физик, лауреат Нобелевской премии по физике за 1977 год одним из первых теоретически предсказал подобные переходы и продолжает работать в этой области. Сейчас эти переходы интенсивно исследуются и представляют большой научный и практический интерес для проникновения в электронную структуру твердых тел и для применений в электронной технике.

Рис. 161, табл. 2, библи. — 679 пагов.

М  $\frac{20403-059}{053(02)-79}$  124-79. 1704060000

© 1974 N. F. Mott  
© Наука. Главная редакция  
физико-математической  
литературы.  
Перевод на русский язык. 1979

Предисловие редактора перевода . . . . .	6
Введение . . . . .	9
<b>Глава 1. Незадействующие электроны.</b> . . . .	15
§ 1.1. Свободные электроны в металлах . . . . .	15
§ 1.2. Электроны в поле атомов кристаллической решетки	18
1.2.1. Теорема Блоха и зоны Бриллюэна . . . . .	18
1.2.2. Методы расчета энергетических полос . . . . .	19
а) Приближение сильной связи; $s$ -полосы (19). б) Приближе-	
ние сильной связи; $d$ -полосы (23). в) Метод ячеек и другие	
методы (25). г) Модель почти свободных электронов (27).	
§ 1.3. Металлы и неметаллы в приближении взаимодей-	32
ствующих электронов . . . . .	
§ 1.4. Переходы металл — изолятор, связанные с зон-	35
ной структурой кристаллов . . . . .	
§ 1.5. Поле вблизи атомов примеси. Экранирование и вир-	39
туальные связанные состояния . . . . .	
§ 1.6. Средняя длина свободного пробега . . . . .	42
1.6.1. Формулировка Больцмана . . . . .	42
1.6.2. Формулировка Кубо — Гринвуда . . . . .	46
1.6.3. Случай, когда $L \approx a$ . . . . .	47
§ 1.7. Неупорядоченные системы. Локализация и андер-	50
соновский переход . . . . .	
§ 1.8. Влияние дальнедействующих флуктуаций . . . . .	63
§ 1.9. Неупорядоченные системы. Псевдощели и переходы	66
металл — изолятор в некоторых жидкостях . . . . .	
§ 1.10. Флуктуации вблизи критической точки . . . . .	77
<b>Глава 2. Взаимодействующие электроны</b> . . . . .	80
§ 2.1. Введение . . . . .	80
§ 2.2. Взаимодействие с фононами и образование поляро-	80
нов . . . . .	
§ 2.3. Энергия и поверхность Ферми . . . . .	91
§ 2.4. Электрон-электронные столкновения (бейберовское	94
рассеяние) . . . . .	
§ 2.5. Экситоны . . . . .	96
§ 2.6. Экситоны в металлах . . . . .	98
§ 2.7. Хаббардовская внутриатомная энергия . . . . .	103
§ 2.8. Влияние корреляции на андерсоновскую локализа-	104
цию . . . . .	

<b>Глава 3. Магнитные моменты</b> . . . . .	107
§ 3.1. Введение . . . . .	107
§ 3.2. Антиферромагнетизм . . . . .	108
§ 3.3. Антиферромагнетизм и ферромагнетизм в соединениях переходных металлов . . . . .	113
§ 3.4. Полоса проводимости в магнитных изоляторах. Спиновый полярон . . . . .	116
§ 3.5. Вырожденный электронный газ в полосе проводимости магнитного изолятора. РККИ-взаимодействие . . . . .	120
§ 3.6. Локализованные моменты в металлах . . . . .	124
§ 3.7. Эффект Кондо . . . . .	129
§ 3.8. Переходные металлы и их сплавы . . . . .	142
§ 3.9. Ферромагнитные и почти ферромагнитные металлы . . . . .	144
§ 3.10. Аморфные антиферромагнетики. . . . .	153
3.10.1. Введение . . . . .	153
3.10.2. Удельная теплоемкость . . . . .	155
3.10.3. Температура Нееля . . . . .	155
3.10.4. Кривая восприимчивость — температура . . . . .	158
3.10.6. Легированные полупроводники . . . . .	159
<b>Глава 4. Переходы металл — изолятор, обусловленные корреляцией</b> . . . . .	160
§ 4.1. Гамильтониан Хаббарда . . . . .	160
§ 4.2. Хаббардовская энергетическая щель . . . . .	164
§ 4.3. Спиновые поляроны и полосы Хаббарда . . . . .	171
§ 4.4. Вырожденный газ спиновых поляронов. Антиферромагнитные металлы . . . . .	173
§ 4.5. Исчезновение моментов. Сильно коррелированный газ Бринкмана — Райса . . . . .	175
§ 4.6. Изоляторы Мотта — Хаббарда в терминах слэтеровской зонной теории . . . . .	180
§ 4.7. Влияние температуры на антиферромагнитные изоляторы и сильно коррелированные металлы . . . . .	183
§ 4.8. Сопротивление сильно коррелированного газа . . . . .	189
§ 4.9. Дальнедействующие силы, экситонные эффекты и прерывные изменения концентрации носителей . . . . .	190
§ 4.10. Переходы Вигнера и Фервея . . . . .	196
4.10.1. Введение . . . . .	196
4.10.2. Переход Фервея в $Fe_3O_4$ . . . . .	199
4.10.3. Ванадиевые бронзы . . . . .	204
4.10.4. Молибденовые бронзы . . . . .	207
§ 4.11. Переходы металл — изолятор для редкоземельных соединений . . . . .	209
<b>Глава 5. Соединения переходных металлов</b> . . . . .	215
§ 5.1. Введение и классификация . . . . .	215
§ 5.2. Проводимость в магнитных изоляторах . . . . .	220
§ 5.3. Переходы металл — изолятор в соединениях; общие соображения . . . . .	221
§ 5.4. Энергетические полосы в кристаллах со структурой корунда . . . . .	222

§ 5.5.	Полуторная окись титана ( $Ti_2O_3$ ) . . . . .	224
§ 5.6.	Полуторная окись ванадия ( $V_2O_3$ ) . . . . .	227
	5.6.1. Введение . . . . .	227
	5.6.2. Металлическая фаза $V_2O_3$ . . . . .	229
	5.6.3. Непроводящая фаза . . . . .	235
	5.6.4. Фазовая диаграмма и переход металл — изолятор . . . . .	235
§ 5.7.	Двуокись ванадия ( $VO_2$ ) . . . . .	237
	5.7.1. Металлическая фаза . . . . .	237
	5.7.2. Низкотемпературная фаза . . . . .	239
	5.7.3. Эффект сплавления . . . . .	242
§ 5.8.	Сульфид никеля ( $NiS$ ) . . . . .	245
§ 5.9.	Некоторые металлические соединения переходных металлов с ферро- и антиферромагнитным упорядо- чением . . . . .	250
	5.9.1. Двуокись хрома ( $CrO_2$ ) . . . . .	250
	5.9.2. Селениды и сульфиды переходных металлов типа $MS_2$ и $MSe_2$ со структурой цинита . . . . .	251
<b>Глава 6. Переходы металл — изолятор и легированных полупроводниках и других неупорядочен- ных системах . . . . .</b>		<b>255</b>
§ 6.1.	Легированные полупроводники . . . . .	255
§ 6.2.	Модель перехода металл — изолятор в легирован- ных полупроводниках . . . . .	261
§ 6.3.	Металлическая примесная полоса . . . . .	274
§ 6.4.	Переходы металл — изолятор в легированных ве- ществах с узкой полосой . . . . .	280
§ 6.5.	Монокись ванадия ( $VO_x$ ) . . . . .	285
§ 6.6.	Металл-аммиачные растворы . . . . .	288
	6.6.1. Введение . . . . .	288
	6.6.2. Сильно разбавленные растворы . . . . .	291
	6.6.3. Область разбавленных растворов ( $10^{-3}$ — $10^{-1}$ МПМ) . . . . .	297
	6.6.4. Область металлической проводимости ( $> 7$ МПМ) . . . . .	298
	6.6.5. Промежуточная область концентраций ( $10^{-1}$ — $5$ МПМ) и переход металл — изоля- тор . . . . .	300
	6.6.6. Эффекты, возникающие в двухфазной облас- ти . . . . .	303
Замечание, добавленное автором при корректуре английско- го издания . . . . .		307
Цитированная литература . . . . .		308
Дополнение редактора перевода . . . . .		329
Литература к примечаниям и дополнению редактора пере- вода . . . . .		340

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

---

Автор настоящей монографии, лауреат Побелевской премии по физике за 1977 год, является крупнейшим специалистом физиком-теоретиком в области общих вопросов квантовой механики (например теории атомных столкновений), и, особенно, в области теории твердого тела. По этим вопросам он написал несколько монографий (часть из них переведена на русский язык), которые пользуются большой популярностью среди зарубежных и русских физиков. Существенно, что все монографии Н. Ф. Мотта написаны им в связи с изложением тех важных физических проблем теории, в которых он сам принимал активное творческое участие. Так обстоит дело и с предлагаемой теорией переходов металл — изолятор, в построении которой автор настоящей монографии активно и систематически работает с конца 1949 года. Некоторые типы этих переходов названы его именем.

Следует отметить, что все книги Мотта, в том числе и настоящая монография, отличаются необычайной «физичностью» и ясностью изложения. Они никогда не загромождены деталями математического аппарата. Автор обладает удивительной способностью к физической интуиции — из простого, казалось бы очень нестрогого, анализа приходит к правильному предсказанию закономерностей, которые потом подтверждаются при строгом математическом решении соответствующей проблемы.

Во введении излагается план монографии, которая состоит из шести глав. Каждая из глав содержит примерно около десяти параграфов, некоторые из которых разбиты на подпараграфы.

В первой главе автор дает очень сжатое изложение основного содержания одноэлектронной зонной модели кристаллов. Хотя этот материал хорошо и давно известен всем, кто будет читать монографию, но он преподносится в такой нестандартной форме, что доставит большое эстетическое наслаждение при чтении. Здесь же приведен первый пример перехода металл — изолятор (§ 1.4), обусловленного структурой энергетических полос в кристалле в соответствии с выводами зонной теории. Затем рассматриваются кинети-

ческая проблема примесей и связанных состояний около них (§ 1.5), вопросы о среднем свободном пробеге (§ 1.6), неупорядоченные системы и переход металл — изолятор типа Андерсона (§ 1.7) и ряд других вопросов.

Во второй главе рассматриваются проблемы взаимодействующих электронов — взаимодействия электронов как между собой, так и с системой фононов решетки ионных остовов. Здесь читатель встретится с проблемой образования поляронов (§ 2.2), анализом бейберовского рассеяния (§ 2.4), проблемой образования экситонов в полупроводниках и металлах (§§ 2.5, 2.6), методом учета электронной корреляции по Хаббарду (§ 2.7) и с учетом влияния электронных корреляций на андерсоновскую локализацию (§ 2.8).

Третья глава целиком посвящена магнетизму в связи с основной проблемой книги: переходом металл — изолятор. После простого введения (§ 3.1) и напоминания об основных свойствах антиферромагнетиков (§ 3.2) автор останавливается на специфических особенностях антиферро- и ферромагнетизма в соединениях переходных металлов. Далее речь идет о полосе проводимости магнитных изоляторов в связи с проблемой спинового полярона (§ 3.4) и РККИ-взаимодействия (§ 3.5). Детально рассматриваются такие вопросы, как локализованные магнитные моменты в металлах (§ 3.6), эффект Кондо, обусловленный наличием магнитно-активных примесей (§ 3.7). Очень интересно рассмотрена проблема металлов в состоянии, близком к ферромагнитному (§ 3.9). И, наконец, глава завершается описанием актуальной современной проблемы аморфных антиферромагнетиков (§ 3.10).

В главе четвертой автор рассматривает очень важную и сложную проблему перехода металл — изолятор, обусловленного динамическими электронными корреляциями в кристалле. Здесь в основном речь идет о переходах типа Мотта — Хаббарда (§§ 4.1—4.6) и переходах Вигнера — Фервея (4.10). В каком-то смысле эта глава является центральной в монографии.

Главы пятая и шестая касаются изложения конкретных экспериментальных примеров изучаемого перехода металл — изолятор. В главе пятой — это соединения переходных металлов, в главе шестой — это легированные полупроводники (§§ 6.1—6.3), вещества с узкими энергетическими полосами (§§ 6.4, 6.5) и металл — аммиачные растворы (§ 6.6).

Монография содержит довольно обширную библиографию — свыше 600 ссылок на монографии и оригинальные работы, включая 1974 год. Автор любезно предложил сделать к русскому переводу небольшие добавления, изменения и ссылки на некоторые работы, вы-

шедшие из печати после 1974 года — года выхода в свет английского оригинала монографии.

Переводчики и редактор стремились сохранить оригинальный, образный стиль изложения автора, не внося в текст никаких изменений. Были лишь исправлены замеченные описки в тексте и опечатки в формулах. Поскольку проблема перехода металл — изолятор является еще далеко не законченной и в ней непрерывно идет развитие как теоретических трактовок, так и получение новых экспериментальных результатов, то редактор счел возможным снабдить перевод рядом редакторских примечаний и дополнением, в которых указал, в основном, результаты советских исследователей, полученные после выхода оригинала книги из печати. Кроме того, указаны также некоторые ранние работы советских физиков, которые, видимо, остались неизвестными автору. Полный список работ, упомянутых в примечаниях и дополнении, приведен на стр. 340—342.

В целом книга *Н. Ф. Мотта* безусловно очень интересна и полезна для широкого круга советских читателей, особенно специалистов в области физики и химии твердого тела, а также для аспирантов и студентов старших курсов физической и химической специальностей.

Перевод книги выполнен *Т. С. Шубиной* и *Л. А. Шубиной*. При редактировании книги большую помощь оказали профессора *М. И. Клингер* и *М. С. Свирский*, а также *М. В. Садовский*, которым редактор выражает свою искреннюю признательность.

*С. В. Вонсовский*

Одним из первых успехов в применении квантовой механики к проблеме твердого тела явилось объяснение Блохом (1929), Пайерлсом (1929) и Вильсоном (1931) природы резкого различия между металлами и неметаллами. В кристаллических веществах энергетические уровни электронов образуют полосы: неметаллом является такое вещество, все энергетические полосы которого либо заполнены, либо пусты, в то время как у металла одна или несколько полос заполнены лишь частично. Такой критерий выдержал испытание временем. Понятия энергии Ферми в металле (энергии, разделяющей заселенные и незаселенные состояния) и поверхности Ферми (поверхности, разделяющей эти состояния в  $k$ -пространстве) используются не только в простой модели, где не учитывается взаимодействие электронов друг с другом. Было доказано, что это реальные физические величины, которые могут быть измерены экспериментально. Любой переход металл — изолятор, осуществляющийся при нулевой температуре и с любой скоростью в кристаллическом веществе, должен быть переходом от состояния, когда энергетические полосы перекрываются, к состояниям, когда перекрытия нет \*).

Интерес к переходам металл — изолятор возник следующим образом. На конференции в 1937 г. в Бристоле д-р Бур и Фервей (1937) указали, что, согласно модели Блоха — Вильсона, окись никеля (прозрачный неметалл) должна иметь металлическую проводимость, поскольку восемь  $3d$ -электронов иона  $Ni^{2+}$  должны заполнять  $d$ -полосу лишь частично. Пайерлс в ходе дискуссии указал, что подобное несоответствие должно быть связано с корреляциями, и дал очень убедительное описание возможного механизма этого эффекта. В то время мы еще

---

\*) Более точный критерий металлического и полупроводникового состояния был сформулирован в рамках многоэлектронной модели Шубина и Вонсовского (1934, 1935, 1936). (Прим. ред.)

не знали, что окись пикеля антиферромагнитна, а, как указал Слэтер в 1951 г., антиферромагнитная решетка может расщепить  $d$ -полосы, превращая их все либо в заполненные, либо в пустые \*). Такое описание антиферромагнитных изоляторов приведено в гл. 4 настоящей книги, и оно, с нашей точки зрения, закономерно при нулевой температуре, однако, антиферромагнитные изоляторы обычно сохраняют свои немагнитные свойства и выше температуры Нееля, так что сверхструктура \*\*) — это еще не окончательное решение вопроса.

Автор настоящей книги (1949, 1956, 1961) описал переход металл — изолятор, рассмотрев кристаллическую решетку водородоподобных атомов с постоянной решетки  $a$ , которая может меняться \*\*\*). Пример окиси никеля заставляет предположить, что при больших  $a$  вещество должно быть изолятором, а пример одновалентных металлов, таких как натрий, показывает, что при малых  $a$  вещество будет металлом. Значение  $a$ , при котором осуществляется переход металл — изолятор, описывается формулой

$$n^{1/3} a_H \approx 0,2,$$

где  $n$  — число узлов в единице объема кристалла, а  $a_H$  — первый радиус водородной борховской орбиты.

Эту формулу также успешно применяли к сильно легированным полупроводникам. Более того, было предсказано, что число свободных носителей должно скачком меняться при переходе. Это связано с тем, что небольшое число электронов и дырок, испытывающих кулоновское притяжение, должно образовывать нейтральные пары; этого не происходит лишь в том случае, если они сильно экранированы другими носителями.

\*) Смирнов (1947), обобщая теорию Блоха — Пайерлса на случай упорядочивающихся сплавов, впервые показал возможность аналогичного перехода металл — изолятор при упорядочении. (Прим. ред.)

\*\*) Связанная с изменением периода кристалла и приводящая к расщеплению  $d$ -полос. (Прим. ред.)

\*\*\*) В связи с работой Мотта (1949) см. статью Свирского и Вонсовского (1957), где эта же проблема рассматривается в рамках полярной модели Шубина — Вонсовского (1934, 1935, 1936) и Боголюбова — Тябликова (1949а, б). См. также Боголюбов (1949) (Прим. ред.)

Следующий важный шаг в развитии теории был сделан Хаббардом (1964а, б). Он разработал модель <sup>\*</sup>), в которой взаимодействие между электронами вводится в рассмотрение лишь в том случае, когда они находятся в одном и том же атоме, а дальнедействующими кулоновскими силами пренебрегают. Для больших  $a$  эта модель приводит к антиферромагнитному изолятору, так что (аналогично выводам слэтеровской работы 1951 г.) энергии электронов образуют целиком заполненную и пустую полосы. Мы называем их соответственно нижней и верхней хаббардовскими полосами. Тогда переход металл — изолятор проявляется как переход от антиферромагнитного металла к антиферромагнитному изолятору, связанный с расщеплением полос.

Существует еще и другой переход — от антиферромагнитного металла к нормальному металлу. Однако этот «нормальный» металл оказывается в высокой степени коррелированным, что приводит к большому увеличению электронной теплоемкости и паулиевской восприимчивости. На это впервые указали Брикман и Райс (1970б) и наблюдали экспериментально на окислах ванадия.

Модель Хаббарда, не учитывающая дальнедействующих сил, не предсказывает скачкообразного изменения числа носителей  $n$ . Происходит ли такое или нет — это, возможно, самая интересная из нерешенных еще задач всей данной проблемы. Такого скачкообразного изменения  $n$  определено нет в легированных полупроводниках, но там все явление усложнено некристаллическим размещением донорных центров. С другой стороны, существуют экспериментальные доказательства того, что в других некристаллических системах, напыленных пленках  $Cu-Ag$ , при изменении состава осуществляется резкий переход. Для кристаллических систем, где переход может происходить под давлением или при изменении состава, нет репаяющих экспериментальных доказательств скачкообразного изменения  $n$ , возможно потому, что состояния вблизи перехода становятся термодинамически неустойчивыми.

---

<sup>\*</sup>) Модель Хаббарда (1964а, б) представляет собой некоторый весьма упрощенный вариант полярной модели Шубина — Вонсовского (1934, 1935, 1936). (Прим. ред.)

Коп (1967) выдвинул теоретическую модель, в которой, вместо непрерывного изменения величины  $n$ , следовало предположить бесконечный ряд переходов второго рода, создающих так называемые экситонные фазы. Такого рода экситоны не наблюдались на опыте, и позднее Брикман и Райс (1973) выдвинули свои соображения в пользу того, что скачкообразное изменение  $n$  должно в действительности осуществляться всегда.

Для неупорядоченных систем характерна совсем другая форма перехода металл — изолятор — так называемый переход Андерсона. В этих системах существует область энергий, в которой все электронные состояния локализованы, и если при абсолютном нуле температуры энергия Ферми расположена в этой области, то вещество не будет проводить ток даже и в том случае, если плотность состояний не равна нулю. Андерсоновский переход можно обсуждать в терминах невзаимодействующих электронов, хотя во многих реальных системах корреляции играют важную роль.

Книга построена по следующему плану.

В гл. 1 обсуждаются явления, которые можно описать, пользуясь моделью невзаимодействующих электронов, в том числе переходы металл — изолятор, связанные с расщеплением полос (подобные переходы наблюдаются у некоторых двухвалентных металлов под давлением). Модель описывает также поведение электронов в некристаллическом веществе и андерсоновские переходы, в том числе и в жидкостях.

В гл. 2 обсуждаются, прежде всего, взаимодействия электронов с фононами, особенно увеличение массы за счет образования поляронов; кроме того, там идет речь о превращении в  $Ti_2O_3$ , связанном с расщеплением полос. Затем рассматриваются различные явления, определяемые электрон-электронным взаимодействием, в том числе образование экситонов, свойства экситонов в металлах и пик Нозьера у края полосы поглощения; рассматриваются также электрон-электронные столкновения и влияние их на сопротивление (бейберовское рассеяние) и введена хаббардовская внутриатомная энергия  $U$ .

В гл. 3 речь идет о магнитных моментах. В первую очередь описаны ферро- и антиферромагнитные взаимодействия в неметаллических окислах, а далее сформулиро-

вано условие образования магнитных моментов в металлах по Андерсону — Вольфу. Эффект Кондо отнесен к группе свойств веществ, находящихся в состоянии, близком к переходу металл — изолятор, и в главе дано краткое описание физической сути этого явления. Мы описали также взаимодействие между моментами в спиновых стеклах и аморфных антиферромагнетиках.

Краткий параграф посвящен металлическим ферромагнетикам. Он введен главным образом для того, чтобы обсудить вещества, близкие к ферромагнитным, где паулиевский парамагнетизм можно неограниченно увеличивать без какого-либо заметного влияния на плотность состояний или электронную теплоемкость. В этом отношении подобные вещества существенно отличаются от сильно коррелированных материалов, близких к антиферромагнетикам, где повышаются и плотность состояний, и электронная теплоемкость.

Гл. 4 начинается с рассмотрения перехода металл — изолятор, обусловленного корреляциями, в рамках модели Хаббарда, в которой учитываются только внутриатомные корреляции. Описано последовательное превращение антиферромагнитный изолятор — антиферромагнитный металл — нормальный металл, и снова проводится сравнение между сильно коррелированными металлами, близкими по свойствам к антиферромагнетикам и к ферромагнетикам.\* В первом случае явление схлопывания спинов на отдельных занятых центрах сравнивают с поведением, аналогичным эффекту Кондо. В главе описаны также переходы Вигнера и Фервея в применении к  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ванадиевым бронзам, а также переходы в некоторых редкоземельных соединениях.

В гл. 5 идеи, развитые в гл. 4, применяются к хорошо известным переходам в таких веществах как  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  и NiS. Наконец, в гл. 6 обсуждаются примесные полупроводники и другие неупорядоченные системы, подобные  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ ,  $\text{VO}_x$  и металл-аммиачным растворам, где играют роль и корреляции, и андерсоновская локализация.

В настоящей книге сделана попытка дать непротиворечивую модель для описания рассмотренных в ней явлений. Отсюда с неизбежностью следует, и это хорошо понимает автор, что он будет не вполне справедлив ко многим

теориям, предложенным другими исследователями; эти теории с течением времени могут стать более полезными приближениями к истине, чем некоторые из описаний, принятых в данной монографии. В вопросах, касающихся переходов металл — изолятор, особенно в некристаллических системах, среди физиков-теоретиков вообще нет никакого согласия. Здесь мы выдвинули особую, единую точку зрения, которая, надеемся, даст правильное понимание широкого круга явлений. Однако только будущее покажет, насколько модель, предложенная автором, будет продолжать оставаться полезной или корректной.

В книге совершенно не упоминается об одной важной и быстро развивающейся ветви проблемы — об одномерной задаче, касающейся проводимости в длинных молекулярных цепочках. Этот вопрос, решение которого началось в 1968 г., когда Либ и Ву (1968) доказали невозможность существования одномерных металлов, кажется нам слишком новым, чтобы сейчас включать его в книгу.

Наконец, автор хочет выразить свою признательность коллегам, с которыми он обсуждал материал этой книги, в особенности Дж. В. Акриво, Ф. В. Андерсону, К.-Ф. Берггрепу, М. Х. Козну, Б. Р. Коулсу, М. Каиро, И. А. Дэвису, Дж. Фриделю, Л. Фридману, Дж. Гудинафу, Г. Грюперу, П. Хагенмюллеру, С. Маекава, Т. М. Райсу, М. Поллаку, Дж. К. Томпсону, Р. М. Уайту, а также многим другим.

## § 1.1. Свободные электроны в металлах

Первое применение квантовой механики к описанию электронов в твердых телах содержится в статье Зоммерфельда, опубликованной в 1928 г. \*). В этой статье была введена модель свободных электронов в металле, которая оказалась исключительно удачной. В модели были сделаны следующие предположения: считалось, что все валентные электроны являются свободными, так что модель пренебрегала и взаимодействием электронов с атомами решетки, и их взаимодействием друг с другом (в нашей книге эти взаимодействия как раз и являются основным предметом рассмотрения). Поэтому каждый электрон описывали волновой функцией  $\psi$ , идентичной с той, которая используется для электрона в свободном пространстве, а именно,

$$\psi = A \exp (i\mathbf{k}\mathbf{r}),$$

где, если объем металла равен  $\Omega$ , то

$$A = \Omega^{-1/2}.$$

Здесь вектор  $\mathbf{k}$  — волновой вектор, описывающий импульс электрона. Однако, в отличие от случая электрона в свободном пространстве, значения, которые может принимать  $\mathbf{k}$ , квантованы. Если мы распишем скалярное произведение в виде

$$(\mathbf{k}\mathbf{r}) = k_1x + k_2y + k_3z,$$

---

\*) Строго говоря, первое применение квантовых представлений к теории металлов было дано в работе Френкеля (1924) о «бродячих электронах», в его докладе на конгрессе в Комо (Френкель, 1927), а также в статье Паули (1927). (Прим. ред.)

то для кубика со стороной  $\Lambda$  (объем  $\Omega = \Lambda^3$ ) компоненты волнового вектора  $k_1, k_2, k_3$  могут принимать значения

$$k_1 = 2\pi l_1/\Lambda, \quad k_2 = 2\pi l_2/\Lambda, \quad k_3 = 2\pi l_3/\Lambda, \quad (1)$$

где  $l_1, l_2, l_3$  — положительные или отрицательные целые числа. Исходя из этого представления о квантовании, можно ввести понятие «плотности состояний». В  $k$ -пространстве число состояний в элементе объема  $dk$  ( $= dk_x dk_y dk_z$ ) равно

$$\Omega dk/8\pi^3,$$

а число состояний, для которых  $k$  (модуль вектора  $\mathbf{k}$ ) лежит в пределах от  $k$  до  $k + dk$ , равно

$$4\pi\Omega k^2 dk/8\pi^3. \quad (2)$$

Плотность состояний, т. е. число состояний, приходящееся на единичный интервал энергий в единичном объеме для заданного направления спина, обозначается как  $N(E)$ , где  $E$  — энергия. Тогда из выражения (2), подставляя  $\Omega = 1$ , можем записать

$$N(E)dE = 4\pi k^2 dk/8\pi^3, \quad (2.1)$$

а так как связь между  $E$  и  $k$  имеет вид

$$E = \hbar^2 k^2/2m,$$

то находим, подставляя  $k$  из этого соотношения в выражение (2.1):

$$N(E) = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (3)$$

Успех модели свободных электронов определяется тем, что ее использовали в сочетании со статистикой Ферми — Дирака, согласно которой число электронов в каждом орбитальном состоянии не может быть больше двух, по одному для каждого направления спина. Отсюда следовало, что при абсолютном нуле температур заняты все состояния вплоть до состояния с максимальной энергией  $E_F$ , которая определяется из условия

$$2 \int_0^{E_F} N(E) dE = n,$$

где  $n$  — число электронов в единице объема. Это дает, если воспользоваться формулой (3):

$$\frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2mE_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} = n. \quad (4)$$

Энергия  $E_F$  называется *энергией Ферми*, и для большинства металлов величина ее составляет несколько электронвольт. Сфера в  $k$ -пространстве, разделяющая заселенные и незаселенные состояния, называется *поверхностью Ферми*, и радиус ее  $k_F$  определяется выражением

$$\frac{8\pi}{3} \frac{k_F^3}{8\pi^3} = n, \quad (5)$$

откуда следует приближенное равенство

$$k_F \approx \pi n^{1/3}. \quad (5.1)$$

При конечной температуре  $T$  число электронов с энергиями между  $E$  и  $E + dE$  равно

$$2N(E)f(E)dE,$$

где  $f(E)$  — функция распределения Ферми — Дирака, которая имеет вид:

$$f(E) = \{ \exp [(E - \zeta)/k_B T] + 1 \}^{-1}.$$

Здесь  $\zeta$  — химический потенциал электронного газа, стремящийся к  $E_F$  при  $T \rightarrow 0$  \*).

Основным достижением модели свободных электронов было то, что она показала, почему вклады свободных электронов в теплоемкость и магнитную восприимчивость металла столь малы. Согласно Больцмановской статистике, вклад электронов в теплоемкость равен  $3/2 nk_B$  на единицу объема. С другой стороны, статистика Ферми — Дирака утверждает, что только часть электронов, порядка  $k_B T/E_F$  от общего их числа, приобретает дополнительную энергию при температуре  $T$ , и эта дополнительная энергия имеет порядок величины  $k_B T$ . Таким образом, удельная теплоемкость должна быть порядка  $nk_B^2 T/E_F$ . Оценка

\*)  $k_B$  — постоянная Больцмана. (Прим. ред.)

констант приводит к выражению

$$c_V = \frac{\pi^2 n k_B^2 T}{2 E_F}$$

и, поскольку  $k_B T \ll E_F$ , эта величина мала. Точно так же каждый возбужденный электрон вносит в магнитную восприимчивость вклад  $\approx \mu^2 / k_B T$  \*), который, как можно показать, равен

$$\frac{3}{2} \frac{n \mu^2}{E_F}.$$

Эта величина называется паулиевской спиновой восприимчивостью. В гл. 3 и 4 даны более подробные формулы и обсуждено влияние температуры и корреляционных эффектов на восприимчивость.

## § 1.2. Электроны в поле атомов кристаллической решетки

### 1.2.1. Теорема Блоха и зоны Бриллюэна.

Решение уравнения Шредингера

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x, y, z)] \psi = 0 \quad (6)$$

с периодической потенциальной энергией  $V(x, y, z)$  было темой многочисленных обзоров и оригинальных статей. Здесь мы дадим лишь краткий перечень самых важных результатов, имеющих отношение к нашей основной теме. Задача подразделяется на две части: 1) оценка наилучшего вида потенциала, например, потенциала Хартри — Фока; 2) расчет допустимых значений энергии  $E$  и волновой функции  $\psi$ . В этом параграфе мы будем иметь дело главным образом со второй частью задачи.

Все рассуждения опираются на теорему Блоха, согласно которой все решения уравнения (6) имеют вид

$$\psi_k = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_k(x, y, z), \quad (7)$$

где функция  $u_k(x, y, z)$  имеет тот же период, что и кристаллическая решетка. Соответствующее значение энер-

\*)  $\mu$  — магнитный момент электрона, по порядку величины равный магнетону Бора  $\mu_B$ . (Прим. ред.)

гии будет обозначаться как  $E(\mathbf{k})$ . Таким образом, каждая волновая функция характеризуется волновым вектором  $\mathbf{k}$  и соответствует электрону, движущемуся через решетку без рассеяния. Тот факт, что каждый электрон описывается решением подобного рода, показывает, почему чистые металлы при низких температурах имеют высокую проводимость. Сопротивление появляется только от рассеяния на дефектах решетки, на фононах и на других электронах (последнее обычно дает малый вклад в сопротивление; см. гл. 2, § 4).

Понятие  $k$ -пространства здесь, таким образом, также оказывается полезным, причем каждое значение  $\mathbf{k}$ , удовлетворяющее условию квантования (1), определяет состояние электрона. Для данной кристаллической структуры мы можем определить в  $k$ -пространстве многогранник, называемый «зоной Бриллюэна». В кубических структурах зона Бриллюэна содержит ровно один электрон на атом для каждого направления спина, или два электрона на атом, если включить в рассмотрение оба направления спина. Определим волновой вектор  $\mathbf{k}$  только внутри этой зоны, тогда энергии следует записывать так:  $E_n(\mathbf{k})$ , где индекс  $n$  равен 1 для первой зоны, 2 — для второй зоны и т. д. Внутри каждой зоны, а следовательно, для заданного значения  $n$ ,  $E_n(\mathbf{k})$  является непрерывной функцией  $\mathbf{k}$ . Далее, везде, кроме точек с особой симметрией, где возможно вырождение, энергия  $E_n(\mathbf{k})$  никогда не равна  $E_{n'}(\mathbf{k})$ .

Связь между формой зоны Бриллюэна и кристаллической структурой обсуждается во многих учебниках по физике твердого тела (см., например, Джонс, 1960 или Займан, 1964, гл. 1).

### 1.2.2. Методы расчета энергетических полос.

а) П р и б л и ж е н и е с и л ь н о й с в я з и ; з - п о л о с ы. Одним из самых первых способов, использованных для получения приближенных решений уравнения (6), был метод «сильной связи». В этом методе рассматривается область, содержащая  $N$  потенциальных ям, две из которых показаны на рис. 1.1, и предполагается, что в каждой из этих ям по отдельности электроны могут иметь ряд связанных состояний с энергиями  $W_0, W_1, \dots, W_n$  и волновыми функциями  $\varphi_0, \varphi_1, \dots, \varphi_n$ . Когда электрон получает возможность двигаться из одной ямы

в другую, из каждого связанного состояния отдельной ямы получается полоса, содержащая  $N$  состояний. Приближенная волновая функция, описывающая это движение, имеет вид

$$\psi_{nk} = N^{-1/2} \sum_i \exp(ika_i) \varphi_{ni}(\mathbf{r} - \mathbf{a}_i). \quad (8)$$

Здесь  $\mathbf{a}_i$  — координата узла решетки, соответствующего

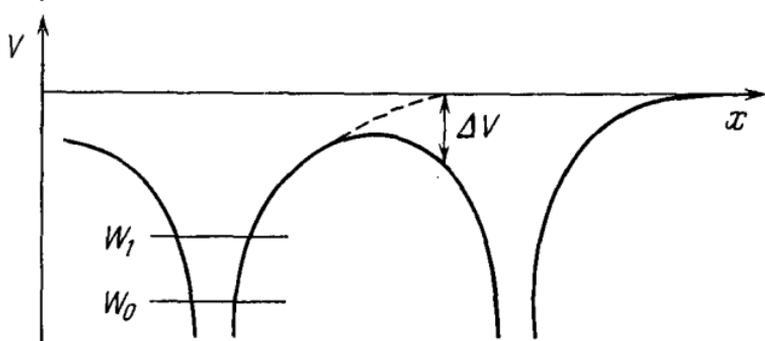


Рис. 1.1. Потенциальная энергия электрона в кристалле.  $W_0$ ,  $W_1$  — атомные энергетические уровни.

$i$ -й яме. Величина энергии  $E_n(\mathbf{k})$  электрона с такой волновой функцией имеет вид

$$E_n(\mathbf{k}) = W_n + \int \psi_{nk}^* \Delta V \psi_{nk} d^3x,$$

где  $\Delta V$  — разность между потенциальной энергией электрона в кристалле  $V$  и ею же в отдельной потенциальной яме (рис. 1.1). Если  $n$ -е состояние является  $s$ -состоянием и кристалл имеет простую кубическую структуру, то энергия состояния с волновым вектором  $\mathbf{k}$  имеет вид

$$E_n(\mathbf{k}) = W_n - \beta - 2I (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (9)$$

Здесь

$$\beta = - \int |\varphi_i|^2 \Delta V d^3x,$$

а  $I$  — «интеграл переноса» \*), определяемый следующим

\*) Автор называет интеграл  $I$  из (10) «overlap energy integral», однако в русской литературе по физике твердого тела получил общее распространение термин «интеграл переноса», которого мы и придерживаемся. (Приж. ред.)

образом:

$$I = - \int \varphi_{i+1}^* \Delta V \varphi_i d^3x. \quad (10)$$

Соответствующие формулы для объемноцентрированных (ОЦК) и гранецентрированных (ГЦК) структур приведены в учебниках. В общем виде полученный результат гласит, что ширина полосы  $B$  определяется соотношением

$$B = 2zI,$$

где  $z$  — координационное число.

Слэтер (1963) оценил величину  $I$  для  $s$ -состояний, для которых  $\varphi = (\alpha^3/\pi)^{1/2} \exp(-\alpha r)$ , и получил

$$I = \left[ \frac{3}{2} (1 + \alpha R) + \frac{1}{6} (\alpha R)^2 \right] e^2 \alpha \exp(-\alpha R), \quad (11)$$

где  $R$  — расстояние между центрами \*).

При выводе этих формул было сделано предположение, что функции  $\varphi_i$  взаимно ортогональны, как, например, функции Ванье. Если же они представляют собой атомные функции, спадающие по закону  $\exp(-\alpha r)$ , то формулы, аналогичные формуле (9), следует видоизменить, введя в знаменатель выражение, учитывающее неортогональность функций. Обзоры соответствующих формул даны в учебниках; см., например, Каллауэй (1964), а также Вольфарт (1953), у которого рассмотрена линейная цепочка водородных атомов.

Одно из применений этих формул в настоящей книге рассмотрено, а именно — случай примесных полос в легированных кремнии или германии, где центры распределены беспорядочно. Соответствующие формулы обсуждены в § 1.7 и в гл. 6.

На рис. 1.2 схематически показано, как два атомных уровня расщепляются в полосы при уменьшении расстояния между атомами. В трехмерном или двумерном случаях полосы могут перекрываться, как это показано на рисунке; в одномерном случае такая ситуация невозможна.

---

\*) Ближайшими соседними узлами кристаллической решетки металла. (Прим. ред.)

Естественное обобщение приближения сильной связи приводит к записи формулы

$$\Psi = \sum_n A_{nk} \psi_{nk}, \quad (12)$$

где  $\psi_{nk}$  — те функции, которые уже определены в уравнении (8). Этот метод идентичен применяющемуся в теоретической химии методу «линейной комбинации атомных орбит» (ЛКАО). Для всех энергетических полос в металлах, за исключением  $d$ -полос, метод является слабо сходящимся и практически мало используется; однако для  $d$ -полос в металлах или окислах он удобен. Эти полосы будут рассмотрены в п. 1.2.26. Здесь же для начала дано описание  $s$ - и  $p$ -полос в простой кубической решетке по Мотту и Джонсу (1936, стр. 72—76), что важно для последующего обсуждения переходов металл — изолятор.

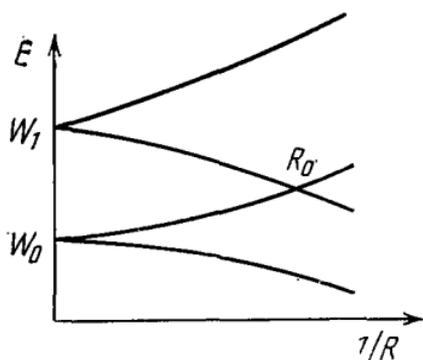


Рис. 1.2. Схема допустимых энергетических уровней электронов в кристалле для разных значений  $1/R$ .  $R$  — расстояние между атомами. Переход металл — изолятор происходит при  $R = R_0$ .

Изобразим зависимость энергии  $E$  от  $k$  вдоль линии  $k_y = k_z = 0$  в первой и второй зонах Бриллюэна. Результат показан на рис. 1.3, где пунктирные линии дают зависимость  $E$  от  $k$ , описываемую уравнением (9), а сплошные линии соответствуют гибридизации функций  $\psi_{1k}$  и  $\psi_{2k}$  согласно выражению (12). В состоянии  $\psi_{1k}$  атомные орбитали  $\phi$  могут быть  $2s$ -функциями, а  $\psi_{2k}$  могут быть  $2p$ -функциями типа  $xf(r)$ . На рис. 1.4, а показано, что происходит, если наивысшее  $s$ -состояние лежит ниже наивысшего  $p$ -состояния. В таком случае потолок нижней полосы целиком  $s$ -подобен. Это проиллюстрировано на рис. 1.4. Этот случай всегда осуществляется, если расстояние между атомами велико, так что интегралы перекрытия малы. Однако по мере сближения атомов энергия наинизшей блоховской функции, образованной из  $p$ -состояний с главным квантовым числом  $n$ , будет, как правило, становиться меньше, чем энергия самой высокоэнер-

гетической функции, образованной из  $s$ -состояний с тем же главным квантовым числом; поэтому гибридинизованная функция в ближайшей полосе постепенно превращается из  $s$ -подобной в  $p$ -подобную.

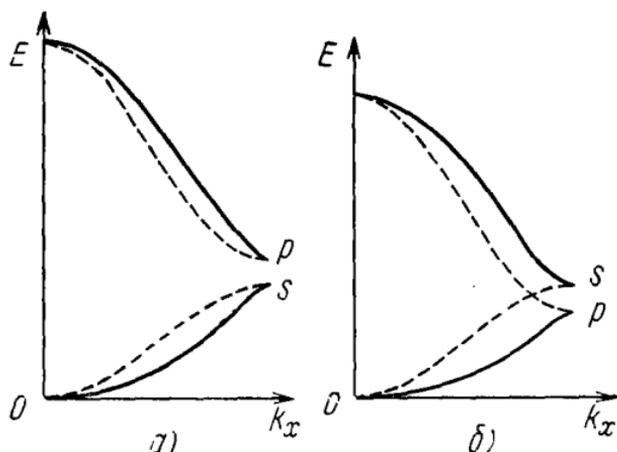


Рис. 1.3. Изменение энергии  $s$ - и  $p$ -полос для металла с простой кубической решеткой вдоль оси  $k_x$ . Пунктирные линии — без гибридинизации волновых функций, сплошные линии — с учетом гибридинизации (Мотт и Джонс, 1936). а) Атомы достаточно удалены друг от друга; б) атомы близки друг к другу, так что случаю в) рис. 1.4 соответствуют более низкие энергии, чем случаю б).

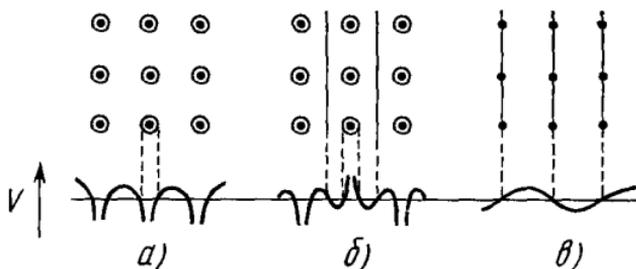


Рис. 1.4. Узлы и волновые функции  $\psi$  электронов в металле (Мотт и Джонс, 1936): а) у дна полосы; б) и в) — при  $k_x = \pi/a$ , б)  $s$ -подобные функции, в)  $p$ -подобные функции.

Существуют металлы обоих типов. Тот случай, который показан на рис. 1.4, б, по-видимому, является наиболее общим для двухвалентных металлов, однако ртуть (Мотт, 1972в) принадлежит к типу а). Эти выводы будут обсуждены в п. 1.2.2г, в модели псевдопотенциалов.

б) Приближение сильной связи;  $d$ -полосы. Приближением сильной связи удобно пользоваться

для расчета  $d$ -полос как в металлах, так и в окислах. Хорошо известно, что в электрическом поле кубического кристалла три  $d$ -состояния с симметрией  $yz$ ,  $zx$ ,  $xy$  (так называемые состояния  $t_{2g}$ ) имеют энергии, отличные от энергий двух других  $d$ -состояний с симметрией  $x^2 - y^2$ ,  $y^2 - z^2$  (так называемые состояния  $e_g$ ). Вопрос заключается в следующем: что больше — расщепление энергий атомных  $d$ -состояний, обусловленное кристаллическим

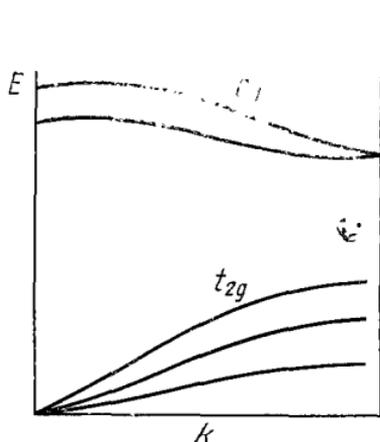


Рис. 1.5. Зависимость  $E(k)$  для  $d$ -функций  $e_g$  и  $t_{2g}$  в кубической решетке. Расщепление, вызванное кристаллическим полем, велико по сравнению с интегралом переноса.

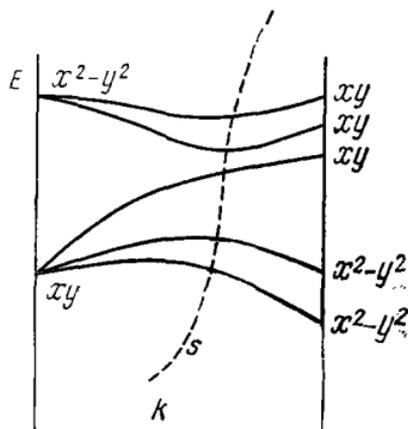


Рис. 1.6. Зависимость  $E(k)$  для пяти  $d$ -полос. Ширина полос больше расщепления, вызванного кристаллическим полем, так что имеет место гибридизация функций  $xy$  и  $x^2 - y^2$  (Мотт, 1964).

полем, или интеграл переноса  $I$ ? В окислах переходных металлов часто расщепление больше. А если это так, то мы можем различить полосы, соответствующие  $t_{2g}$ -функциям, и полосы, относящиеся к  $e_g$ -функциям. Оба набора полос вырождены при  $k = 0$ , так что зависимость  $E$  от  $k$  для всех пяти полос имеет вид, показанный на рис. 1.5. Зависимости такого типа были впервые приведены в работе Джонса и Мотта (1937).

Однако, в металлах интеграл переноса  $I$  для  $d$ -состояний обычно больше, чем расщепление, вызванное кристаллическим полем. Типичный вид зависимостей  $E(k)$  для металлов показан на рис. 1.6. Рис. 1.6 иллюстрирует полосы  $t_{2g}$  и  $e_g$  после гибридизации. График, взятый из ра-

боты Мотта (1964), основан на расчетах Асдепте и Фриделя (1961, 1962), выполненных для ОЦК структуры. В модели четко получается минимум плотности состояний вблизи середины полосы, и это является характерной чертой сплавов переходных металлов с ОЦК структурой. Будет происходить также гибридизация с  $s$ -полосой.

В переходных и благородных металлах  $s$ -полосы перекрываются с  $d$ -полосами и гибридизируются с ними. Эта ситуация обсуждена в ряде статей (Мотт, 1964; Хейне, 1969, стр. 25). Рис. 1.7, взятый из работы Хейне (1969), показывает структуру полос меди в направлении  $[111]$ .  $2\gamma$  — это «щель гибридизации», где  $4s$ -полоса перекрывается с  $d$ -полосами.

в) Метод ячеек и другие методы. Первую попытку рассчитать реальные волновые функции для электронов в металлах предприняли Вигнер и Зейтц (1933). Эти авторы указали, что все пространство в объемно- или гранецентрированном кубическом кристалле можно разделить на многогранники, окружающие каждый атом. Эти многогранники можно, не совершая большой ошибки, заменить сферами с радиусом  $r_0$ , так что для наимизшего состояния следует искать сферически симметричные решения уравнения Шредингера (6), подчиняющиеся граничному условию

$$\partial\psi/\partial r = 0$$

на сфере  $r = r_0$ . Пользуясь этим методом, Вигнер и Зейтц получили хорошо известную кривую зависимости  $E(r_0)$ , которая показана на рис. 1.8.

Мы не будем здесь описывать последующие варианты метода ячеек, по которым имеется громадная литература. Однако, нам понадобится ввести некоторые понятия, в особенности, понятие псевдопотенциала. Мы начнем с

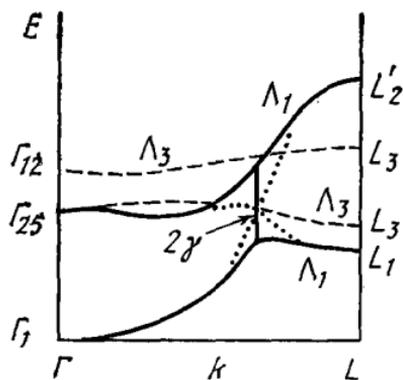


Рис. 1.7. Схематическое изображение дисперсионной кривой  $E(k)$  в направлении  $[111]$  для меди. Вертикальная прямая показывает то значение  $k$ , для которого  $s$ -полоса, рассчитанная для случая почти свободных электронов, будет перекрываться с  $d$ -полосой (Хейне, 1969).

того, что определим понятие ячеечного потенциала \*), введенное Займаном (1964). Оно проиллюстрировано рис. 1.9. Приближение сильной связи подходит для состояний с энергиями ниже нуля ячеечного потенциала («узкие полосы» — bound bands по терминологии Займана). Если

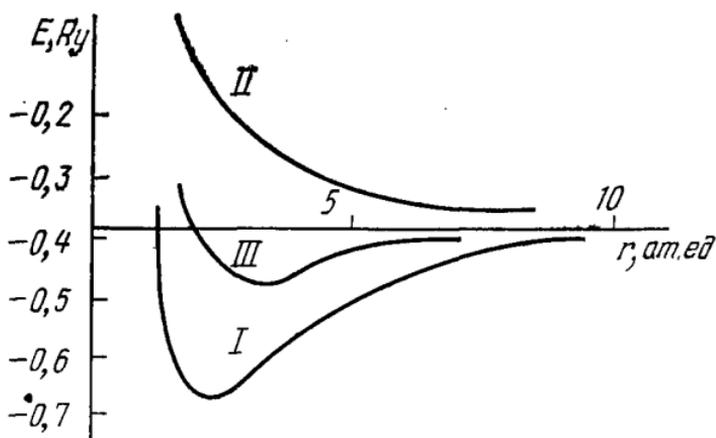


Рис. 1.8. Зависимость энергии в металлическом серебре от атомного радиуса  $r$ .  $I$  — энергия наименьшего состояния  $E_0$ ;  $II$  — средняя энергия фермиевского электронного газа  $2/5 E_F$ ;  $III$  — средняя энергия электронов на уровне Ферми  $E_0 + E_F$ ,  $1Ry = 13,52$  эВ (Мотт и Джонс, 1936).

же энергия имеет величину, большую чем предельное значение ячеечного потенциала, то волновая функция между заштрихованными областями может быть представлена в виде системы плоских волн, или, наоборот, сферических гармоник. Тогда общий вид зонной структуры будет зависеть от фазовых сдвигов  $\eta_l$ ; последние представляют собой функции от энергии, которые связаны с логарифмическими производными от радиальной части волновых функций при  $r = r_0$ . Формула, описывающая это соотношение, приведена у Займана (формула (3.46) русского издания). Следуя Хейне (1969, стр. 5), мы запишем

$$\eta_l = p_l \pi + \delta_l, \quad (13)$$

где целое число,  $p_l$ , выбранное так, что  $|\delta_l| < 1$ , есть число узлов в радиальной части атомной волновой функ-

\*) В английской литературе используется термин «muffin-tin potential», что дословно означает: «потенциал в виде формочек для приготовления сдобы». (Прим. ред.)

ции. Если все фазовые сдвиги  $\delta_l$  малы, то волновые функции ведут себя подобно волновым функциям почти свободных электронов, а не иначе.

Следует подчеркнуть, что в металлах  $d$ -состояния, для которых можно воспользоваться функциями приближения сильной связи, лежат выше нуля ячеечного потенциала.

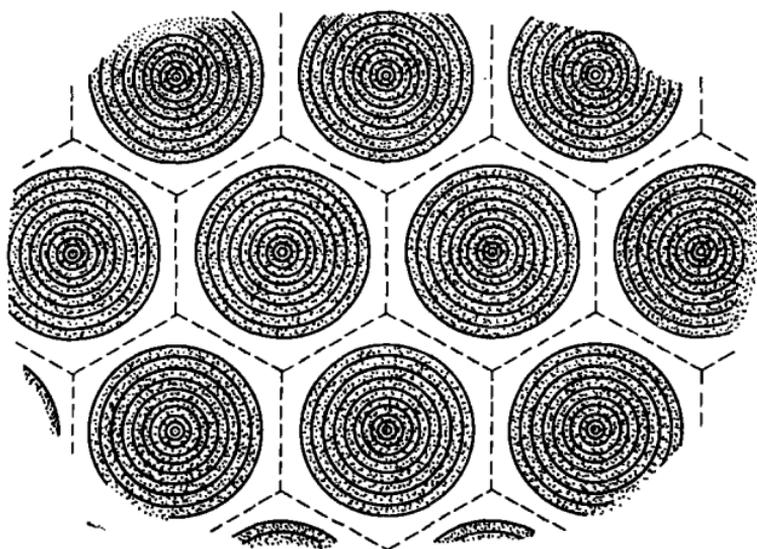


Рис. 1.9. Изображение ячеечного потенциала для электронов в твердом теле (Займац, 1964). Потенциал заметно отличается от нуля лишь в заштрихованной области.

Причина, по которой приближение сильной связи все еще можно применять, заключается в следующем. Радиальная часть уравнения Шредингера имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} - \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E - V - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \psi = 0, \quad (14)$$

где  $l = 2$ . Член  $l(l+1)/r^2$  действует как отталкивающий потенциал вокруг каждого атома, создавая потенциальный барьер внутри заштрихованных областей рис. 1.9.

г) Модель почти свободных электронов. Одним из первых методов описания электронов в кристалле был метод «почти свободных электронов». Мы будем называть его моделью ПСЭ. В этой модели по-

тенциальная энергия  $V(x, y, z)$ , фигурирующая в уравнении (6), считается малой величиной по сравнению с полной энергией электрона  $E$ . Конечно, в реальных кристаллах этого никогда не бывает; потенциальная энергия вблизи атомных остовов всегда достаточно велика, чтобы создать значительные отклонения от случая свободных электронов. Поэтому, пока не было введено понятие псевдопотенциала, считалось, что модель ПСЭ неприменима к реальным кристаллическим твердым телам.

Метод ПСЭ описан во всех учебниках по этому разделу физики. Существенной чертой его является утверждение, что большие отклонения от случая свободных электронов, а именно от вида функции  $\psi$  и энергии  $E$ :

$$\psi = \text{const} \cdot \exp(ikx), \quad E = \hbar^2 k^2 / 2m,$$

происходят только тогда, когда  $k$  близко к величине, при которой может происходить брэгговское отражение от решетки. Основные принципы метода можно проиллюстрировать на одномерной решетке с параметром  $a$ . Пользуясь теоремой Блоха (7), можно записать  $\psi$  в виде

$$\psi = \exp(ikx) \sum_n A_n \exp\left(-\frac{2\pi i n x}{a}\right). \quad (15)$$

Выберем в уравнении Шредингера (6) нулевое значение энергии таким образом, чтобы интеграл  $\int V(x) dx = 0$ . Подставляя (15) в уравнение Шредингера и предполагая, что все  $A_n$  малы по сравнению с  $A_0$ , найдем обычным методом теории возмущений

$$A_n = \frac{2mV_n}{\hbar^2} \frac{A_0}{k^2 - k_n^2}, \quad (16)$$

где

$$V_n = \frac{1}{a} \int_0^a V(x) \exp\left(\frac{2\pi i n x}{a}\right) dx, \quad k_n = k - \frac{2\pi n}{a}.$$

Теория возмущений второго порядка дает

$$E = E_0 + \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{E_0 - E_n}, \quad (17)$$

где

$$E_0 = \hbar^2 k^2 / 2m, \quad E_n = \hbar^2 k_n^2 / 2m.$$

Из формул (16) и (17) видно, что отношение  $A_n/A_0$  не является малым, когда  $k$  и  $k_n$  почти равны друг другу, так что использованное предположение нельзя считать обоснованным. Тогда мы положим, что

$$\psi = A_0 \exp(ikx) + A_n \exp(ik_n x), \quad (18)$$

пренебрегая тем самым всеми  $A_n$ , которые продолжают оставаться малыми. Подставляя (18) в уравнение Шредингера (6), умножая на  $\exp(-ikx)$  или  $\exp(-ik_n x)$  и интегрируя от 0 до  $a$ , получим

$$A_0(E - E_0) - A_n V_n = 0, \quad -A_0 V_n + A_n(E - E_n) = 0.$$

Исключая из этих уравнений  $A_0, A_n$ , получим выражение

$$(E - E_0)(E - E_n) - V_n V_n^* = 0.$$

Это квадратное уравнение, и решения его имеют вид

$$E = \frac{1}{2} [E_0 + E_n \pm \sqrt{(E_0 - E_n)^2 + 4V_n V_n^*}]. \quad (19)$$

Если воспользоваться этим решением (19), чтобы изобразить зависимость  $E(k)$ , как это сделано на рис. 1.10, то получим разрыв непрерывности  $\Delta E$ , равный

$$\Delta E = 2 |V_n|. \quad (20)$$

Это есть ширина энергетической щели в одномерном случае. Обобщение этого выражения на трехмерный случай приводится в учебниках.

Волновые функции в точках  $P$  и  $Q$  рис. 1.10 представляют собой стоячие волны типа

$$\psi = \cos kx, \quad \psi = \sin kx.$$

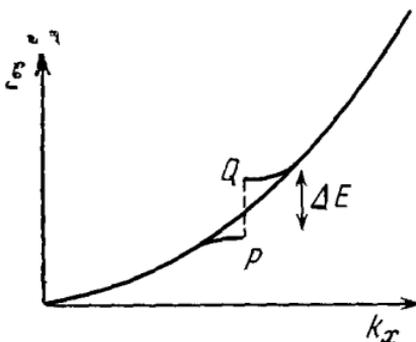


Рис. 1.10. Зависимость энергии от  $k_x$  в приближении почти свободных электронов;  $\Delta E$  — энергетическая щель.

Легко видеть, что  $\psi = \cos kx$  соответствует точке  $P$ , а  $\psi = \sin kx$  соответствует точке  $Q$ , если потенциал  $V_n$  отрицателен. Если же  $V_n$  положителен, то функции поменяются местами. Этот вывод следует сравнить с тем, который мы получили в п. 1.2.2а при обсуждении гибридных сильно связанных волновых функций. Такое сравнение важно для некоторых переходов металл — изолятор.

Модель ПСЭ снова оказалась в центре всех расчетов зонной теории, когда в начале 60-х годов было введено понятие псевдопотенциала\*). Следуя Хейне (1969, стр. 22 русского издания), мы определим псевдопотенциал  $V_*(r)$  каждого атома в металле или полупроводнике как потенциал, который будет создавать фазовые сдвиги, определяемые уравнением (13). «Теорема взаимной компенсации» (се впервые сформулировали Филлипс и Клейман (1959)) показала, почему для большинства металлов узлы для радиальной части волновой функции (рис. 1.4) и потенциал поля сил притяжения вызывают противоположно по знаку и почти равные по величине эффекты, приводящие к малым значениям  $\delta_l$ , так что  $V(r)$  можно использовать для получения структуры полос и других величин (например, сопротивления жидких металлов), пользуясь теорией возмущений, как это делают в приближении ПСЭ. Абарешков и Хейне (1965) ввели такую форму потенциала, которую легко можно изобразить наглядно (рис. 1.11): у них  $V(r)$  при больших  $r$  выбран в виде кулоновского потенциала —  $ze^2/r$ , а условие, что волновая функция должна иметь  $p_l$  узлов, заменено потенциалом сил отталкивания прямоугольной формы. Ширина и высота прямоугольной части выбираются такими, чтобы дать наилучшие возможные значения  $\delta_l$ .

На практике наилучшим образом коррелирующей с экспериментальными наблюдениями величиной является фурье-образ  $v(q)$  потенциала  $V(r)$  (Хейне, 1969, стр. 34). Некоторые типичные его формы показаны на рис. 1.12. Займан (1964, стр. 214 и 217 русского издания) показал, что  $v(0)$  должен быть равен  $-2/3 E_F$ . Согласно формуле (19),  $2v(2k_0)$  равняется ширине энергетической щели на данной границе зоны Бриллюэна, причем  $k_0$  — ве-

\*) В качестве обзора см. Хейне (1969, 1970).

личина волнового вектора  $k$  в этой точке  $k$ -пространства.

У большинства металлов  $v(k_0)$  положителен в этой точке. Согласно рассуждениям, приведенным в п. 1.2.2а,

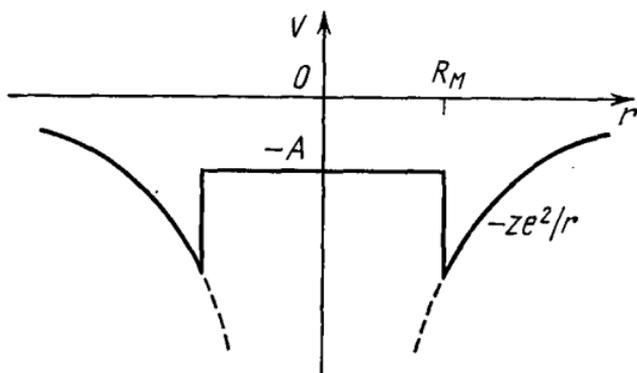


Рис. 1.11. Псевдопотенциал  $V(r)$  в реальном пространстве (Хейне, 1969).

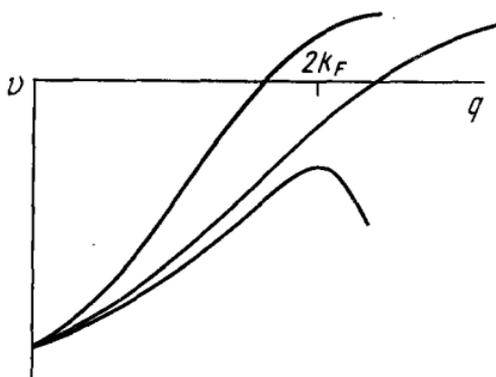


Рис. 1.12. Типичные формы зависимости фурье-образа  $v(q)$  псевдопотенциала  $V(r)$ .

это означает, что волновая функция является  $p$ -подобной на границе первой зоны и  $s$ -подобной на дне второй зоны (такой случай проиллюстрирован на рис. 1.3 и 1.4). Исключением, по Эвансу (1970), является ртуть. В качестве обоснования подобного поведения было выдвинуто предположение, что если существуют  $d$ -состояния с энергиями, близкими к уровню Ферми с другим главным

квантовым числом, то они гибридизируются с  $s$ -состояниями и их энергии понижаются. В ртути эти состояния расположены ниже энергии Ферми.

Для темы настоящей книги, а именно, для перехода металл — изолятор, важно понимать, что по мере увеличения параметра решетки  $\nu$  ( $q$ ) будет становиться все более отрицательным, как это показано на рис. 1.12. Расширение большинства металлов будет сначала уменьшать щель, а потом увеличивать ее. В ртути эта ширина будет возрастать с самого начала.

### § 1.3. Металлы и неметаллы в приближении невзаимодействующих электронов

В 1931 г. Вильсон предложил модель, которая предсказывала резкое различие свойств при абсолютном нуле температур между кристаллическими веществами с металлической проводимостью, с одной стороны, и непроводящими кристаллами с другой. Согласно этой модели, изоляторы — это вещества, у которых все энергетические полосы либо полностью заполнены, либо совершенно пусты. Так как на каждое запытое состояние с волновой функцией  $\psi$  тина  $\exp(ikx)u(x, y, z)$  приходится состояние с  $\psi = \exp(-ikx)u^*(x, y, z)$ , также заселенное, то ток течь не может. С другой стороны, металл — это вещество, у которого одна или более полос заполнены лишь частично. У таких веществ при нулевой температуре заполнены все состояния вплоть до предельной энергии  $E_F$  (энергия Ферми), а состояния с более высокими энергиями пусты. Для идеальных кристаллов проводимость должна стремиться к бесконечности при  $T \rightarrow 0$ . Кривые плотности состояний для металла с одним электроном на атом, двумя электронами на атом и для изоляторов показаны на рис. 1.13. Для изоляторов  $\Delta W$  — это энергетическая щель между заполненной полосой (ее называют обычно валентной) и пустой полосой (так называемой полосой проводимости). При конечной температуре число электронов и дырок (носителей тока) будет пропорционально множителю  $\exp(-\Delta W/2k_B T)$ . Заметим, что для кристаллических изоляторов  $N(E_F)$  должно быть равно нулю.

Мы считаем, что эта формулировка остается справедливой для кристаллических веществ при абсолютном ну-

ле температур даже и в том случае, когда они являются антиферромагнетиками (подобно NiO), при условии, что выражение для потенциальной энергии, используемое в уравнении Шредингера (6), зависит от взаимной ориентации спина рассматриваемого электрона и механического момента данного атома. Мы можем утверждать это

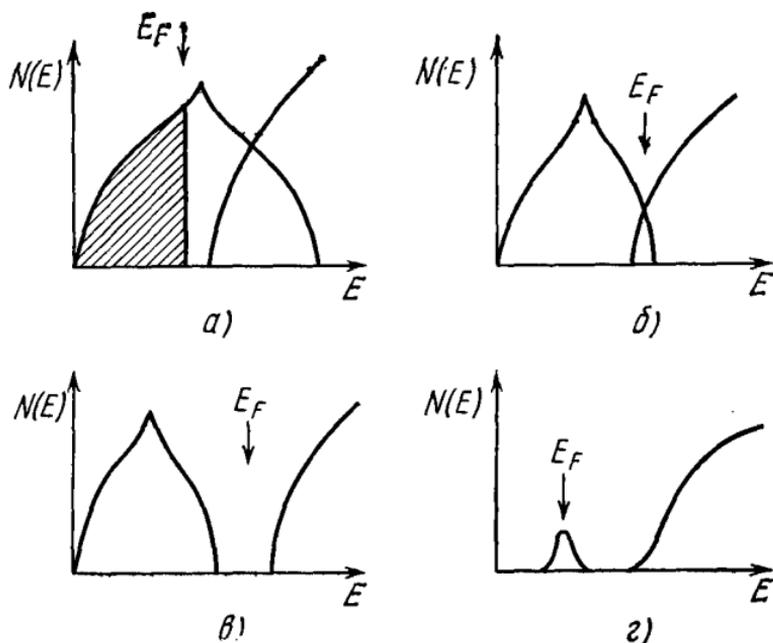


Рис. 1.13. Электронная плотность состояний  $N(E)$  в кубических кристаллах: а) нормальный металл; б) полуметалл; в) изолятор; г) вырожденный полупроводник n-типа.

только при абсолютном нуле. Тот факт, что NiO, например, остается немагнитным выше температуры Нееля, требует специального рассмотрения (гл. 4). Как мы увидим в последующих главах, применение зонной теории к «пемангнитному» NiO предсказывает, что он должен иметь металлическую проводимость. Однако, при абсолютном нуле кристаллы, подобные NiO, должны иметь какую-либо магнитную или иную сверхструктуру с симметрией, допускающей образование полос, содержащих набор состояний, которые могут быть все либо полностью заполненными, либо совершенно пустыми. Но часто бывает, что даже если нам нужно получить хотя бы качественно вер-

ный результат относительно разделения занятой и пустой полос, то нельзя брать *одинаковый* потенциал  $V(x, y, z)$  для валентной полосы и полосы проводимости. Особенно в ситуации, описываемой приближением сильной связи, например для  $d$ -полос, такое приближение было бы слишком плохим. Электрон в валентной полосе, скажем, твердого аргона, «чувствует» поле иона  $\text{Ar}^+$ , в то время как электрон в полосе проводимости «чувствует» поле атома  $\text{Ar}$ . Это должно привести к разделению двух полос на величину порядка  $\mathcal{U} - \mathcal{E}$ , где  $\mathcal{U}$  — потенциал ионизации, а  $\mathcal{E}$  — сродство к электрону. Этот член зависит от корреляции, и если одноэлектронная формулировка с одной и той же функцией  $V(r)$  для электронов в обеих полосах дает хорошее согласие с экспериментом для ширины запрещенной полосы, то это согласие должно быть, по-видимому, случайным.

В случаях, когда  $V(x, y, z)$  не является периодической функцией, как например, в примесных полосах легированных полупроводников и в некристаллических веществах, все равно справедливо утверждение, что если  $N(E_F)$  равно нулю, то вещество является изолятором, но не наоборот. Именно из-за конечной величины  $N(E_F)$  и в рамках теории невзаимодействующих электронов ситуация похожа на ту, при которой все состояния «локализованы» в том смысле, который введен Андерсоном (1958). При этих условиях  $\sigma(\omega)$  — проводимость при частоте  $\omega$ , всегда конечна при  $T = 0$ , пока  $\omega$  не становится очень малой величиной, и стремится к нулю примерно как  $\omega^2$  при  $\omega \rightarrow 0$ . Проводимость при постоянном токе исчезает при нулевой температуре, а при конечной, но малой  $T$  меняется по закону  $(-A/T^{1/4})$ . Такого типа поведение обсуждается в § 1.7.

Переходы металл — изолятор и в кристаллических, и в некристаллических веществах часто связывают с наличием магнитных моментов. Моменты, локализованные на атомах в твердом теле, конечно, являются следствием корреляции, т. е. взаимодействия между электронами, и их подробное обсуждение мы отложим до гл. 3. Но даже и в рамках приближения невзаимодействующих электронов в кристаллических твердых телах может осуществляться переход металл — изолятор. К обсуждению этого вопроса мы сейчас и перейдем.

### § 1.4. Переходы металл — изолятор, связанные с зонной структурой кристаллов

Переход такого рода от металла к изолятору будет происходить в случае, когда некоторый параметр, например удельный объем, отношение  $c/a$  или состав сплава, изменяется таким образом, что исчезает перекрывание полос, приводящее к возникновению полностью заселенной валентной полосы и совершенно пустой полосы проводимости с энергетической щелью между ними. Наиболее очевидным примером может служить изменение объема двухвалентного металла. В любом двухвалентном металле, если объем увеличился в достаточной степени,  $s$ -подобная валентная полоса отделяется от  $p$ -подобной полосы проводимости, и при этом кривая плотности состояний изменяется от вида, изображенного на рис. 1.13, б, к виду 1.13, в. Самым удачным примером такого типа превращения представляется ртуть, где, как мы уже видели (п. 1.2.2г), потолок валентной полосы  $s$ -подобен и увеличение объема приводит к уширению энергетической щели, а не к ее сужению. Пока нет экспериментального метода, позволяющего заметно увеличить удельный объем кристаллической ртути, но опыты на жидкой ртути при высоких температурах ясно показывают по измерениям электрических свойств, что при плотностях ниже  $5 \text{ г/см}^3$  ртуть становится полупроводником. Эти эксперименты рассмотрены в § 1.9.

Другие двухвалентные металлы Mg, Ca, Ba, Yb отличаются от ртути, что проиллюстрировано на рис. 1.3 и 1.4. Дно верхней полосы у них  $s$ -подобно и сжатие будет сначала *уменьшать* перекрывание, в то время как в Hg сжатие увеличивает его. Мак Ван, Райс и Шмидт (1969), а также Жюльен и Жером (1971) исследовали ГЦК иттербий под давлением. На рис. 1.14 показана зависимость сопротивления этого элемента от температуры при различных давлениях по данным первой группы авторов. Видно, что при давлениях выше 10 кбар зависимость является полупроводниковой: при низких температурах сопротивление стремится к постоянной величине. Возможно, это связано с тем, что даже при малой концентрации примесей возникает вырождение примесной полосы, благодаря высокой диэлектрической постоянной матрицы

(гл. 6). Подобный эффект наблюдают также у кальция \*) (Мак Ван и др., там же) и стронция (Дрикамер и Франк, 1973).

Однако в рассмотренных здесь случаях ГЦК двухвалентных металлов, хотя описанный выше общий подход

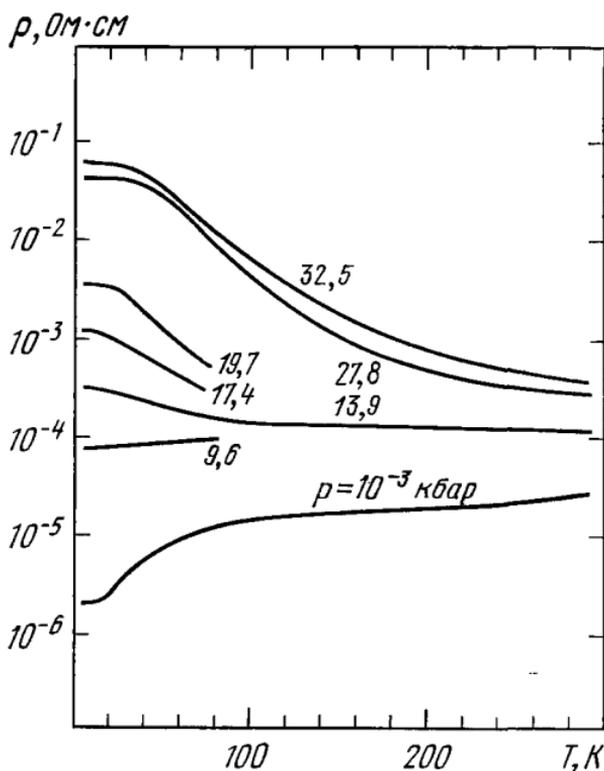


Рис. 1.14. Температурная зависимость удельного электросопротивления  $\rho$  иттербия при различных давлениях (Мак Ван и др., 1969).

предполагает, что ширина запрещенной полосы *на плоскости* (111) будет увеличиваться с давлением, гораздо сложнее доказать, что энергетическая щель действительно появляется между потолком полосы, соответствующей углам первой зоны, и дном полосы во второй зоне. Согласно Васвари, Апималу и Хейне (1967), а также Джохапсену и Макинтошу (1970), появление такой щели связано с наличием незаполненных  $d$ -состояний, расположенных

\*) Зонную структуру этого вещества под давлением исследовали Альтман, Харфорд и Блейк (1971).

несколько выше уровня Ферми; они гибридизируются с  $s$ -состояниями у вершины угла первой зоны и понижают их энергии. Согласно Мак Вапу и др. (1969), чтобы получить истинную ширину щели, нужно учесть спин-орбитальное взаимодействие. Без такого учета сохраняется вырождение и энергетические полосы соприкасаются.

В рамках модели невзаимодействующих электронов переход металл — изолятор является переходом *второго рода* в том смысле, что не наблюдается скачкообразного изменения числа носителей  $n$ . Ширина запрещенной полосы должна меняться как  $|a - a_0|$ , где  $a_0$  — величина параметра решетки  $a$  при превращении. Число носителей  $n$  должно меняться как  $|a_0 - a|^{3/2}$ , а энергия как  $|a_0 - a|^{5/2}$ . Проводимость *идеального* кристалла при нулевой температуре должна меняться от нуля до бесконечности, но если ввести конечную среднюю длину свободного пробега, то разрыва непрерывности в величине проводимости не будет. Однако вывод может измениться, когда мы учтем электрон-электронное взаимодействие (как это сделано в гл. 4).

Многие другие переходы металл — изолятор можно чисто формально трактовать, как превращения структуры полос. Например, изучение и остаточного сопротивления, и осцилляций де Гааза — Шубникова на полуметаллическом висмуте (для которого поверхность Ферми состоит из отдельных полостей электронов и дырок) показало, что при 25 кбар поверхность Ферми стягивается в нуль (Соуэрс и Джура, 1964; Балла и Брандт, 1964; Ицкевич и Фишер, 1967). Иод становится металлом под давлением 160 кбар, причем не изменяется ни его молекулярная структура, ни объем (Дрикамер и др., 1966). Эти авторы сообщили, что значения ширины запрещенной полосы, полученные оптическими методами и выведенные из температурной зависимости проводимости, хорошо согласуются друг с другом, а также, что для давлений, которые соответствуют металлической проводимости, производная  $dp/dT$  положительна. Джайараман, Нарайанамурти, Бухер и Майпес (1970 а, б) наблюдали, что  $\text{SmTe}$  под давлением становится металлом; при этом, по-видимому,  $4f$ -полоса вжимается в полосу проводимости, опять-таки без скачкообразного изменения объема. С другой стороны, в  $\text{EuO}$  наблюдается скачкообразное сжатие при

300 кбар примерно на 5% от начального объема, и с этого же момента он приобретает серебряный блеск, указывающий на металлическую проводимость (Джайараман, 1972). При 400 кбар осуществляется еще один переход: от структуры каменной соли к структуре типа CsCl. EuO напоминает также металлические Ce и Yb в том отношении, что у него наблюдается полное или частичное опустошение  $4f$ -уровней.

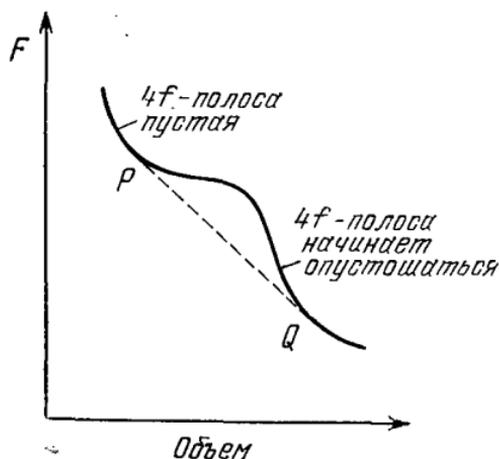


Рис. 1.15. Предполагаемый вид зависимости свободной энергии  $F$  от объема для редкоземельных металлов.  $f$ -полоса опустошается за счет перехода электронов в полосу проводимости при указанных на рисунке объемах.

Наличие скачкообразного изменения будет зависеть от того, возможно ли провести касательную к кривой зависимости свободной энергии от объема таким образом, чтобы она имела две точки касания (как это показано на рис. 1.15). Следует ожидать, что свободная энергия нарастает медленнее по мере того, как опустошается  $f$ -полоса, однако будет ли это приводить к образованию двухфазной области, нельзя предсказать *априори*. Рамирец и Фаликов (1971) (см. также Киви и Рамирец,

1972, и Гонкалвес де Силва и Фаликов, 1972) попытались дать количественное описание этих процессов для церия, введя энергию взаимодействия между локализованными  $f$ -электронами и электронами проводимости. Это изложено в теории Фаликова для перехода металл — изолятор, которая рассмотрена в § 4.11 настоящей книги.

Кирк и др. (1972) показали, что у  $\text{SmS}^*)$  при давлении 6,5 кбар наблюдается скачкообразное изменение коэффи-

\*) В связи с этим примером обращаем внимание читателей на недавно появившийся обзор Смирнова и Оскотского (1978), в котором специально рассматривается переход металл — полупроводник в редкоземельных полупроводниках, в частности монохалькогенидах самария  $\text{SmS}$ ,  $\text{SmSe}$ ,  $\text{SmTe}$  (в первую очередь  $\text{SmS}$  и твердые растворы на его основе). В этом обзоре имеется также подробная библиография. (Прим. ред.)

циента отражения, что дает основание предположить наличие перехода металл — изолятор. Бейдер и др. (1973) действительно наблюдали позднее такой переход, сопровождающийся изменением объема на 8% (см. также Джай-арамаи и др., 1970а,б; Мейпл и Воллебен, 1971, а также § 4.11).

Оксиды ванадия мы обсудим в гл. 5, но один из них  $V_2O_3$ , в котором при низкой температуре под давлением осуществляется переход от антиферромагнитного неметаллического к металлическому состоянию, не относится к обсуждаемому здесь типу соединений. С другой стороны, вероятно, к этому типу относится  $Ti_2O_3$ , у которого переход от металлического к неметаллическому поведению связан с перекрывающимися полосами. Однако, по нашему мнению, любое количественное описание этого вещества потребует введения представления о малом поляроне, которое будет обсуждено в гл. 2.

### § 1.5. Поле вблизи атомов примеси. Экранирование и виртуальные связанные состояния

Если положительный заряд  $ze$  погружен в вырожденный электронный газ, то его кулоновское поле будет экранировано электронами. Эффект экранирования был впервые оценен автором этой книги, который воспользовался приближением Томаса — Ферми (Мотт, 1936; Мотт и Джонс, 1936, стр. 86). Этот метод позволяет найти потенциальную энергию электронов в виде

$$V(r) = -\frac{ze^2}{r} \exp(-qr), \quad (21)$$

где \*)

$$q^2 = \frac{4\pi e^2}{\hbar^2} \left( \frac{3N_0}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (22)$$

Эта формула для экранированного кулоновского поля была использована во многих приложениях, например, с ее помощью дано вполне удовлетворительное описание остаточного сопротивления, обусловленного малыми кон-

\*) Займан (1964) [стр. 161 русского издания, формула (5.22)] дал эквивалентную формулу  $q^2 = 4\pi e^2 N(E_F)$ , которая совпадает с (22) для случая свободных электронов, если плотность состояний  $N(E)$  определена для одного направления спина.

центрациями Zn, Ga и т. д. в одновалентных металлах (Мотт и Джонс, 1936, стр. 293). Однако Фридель (1956) указал, что использование борповского приближения дает слишком большую величину рассеяния и лучшие значения получаются, если рассчитать фазовые сдвиги точно.

Однако, более современные работы показали, что экспоненциальное затухание экранирующего потенциала, как в формуле (21), неверно, и что вокруг любого рассеивающего центра зарядовая плотность падает как  $r^{-3} \cos 2k_F r$ . Сейчас мы это покажем, введя фазовые сдвиги  $\eta_l$ , которые определим следующим образом (сравните с выражением (13)). Рассмотрим волновые функции  $F_l$  свободного электрона в поле атома примеси. На больших расстояниях от примесного атома они имеют вид (Мотт и Месси, 1965):

$$F_l \approx A r^{-1} \sin \left( k r - \frac{1}{2} l \pi + \eta_l \right) P_l(\cos \theta). \quad (23)$$

Чтобы получить зарядовую плотность, мы выберем  $A$  таким образом, чтобы электрон находился в сфере радиуса  $R$ , так что

$$2\pi A^2 R = 1,$$

и найдем сумму

$$\sum_l (2l + 1) \{ |F_l|^2 - |f_l|^2 \},$$

где  $f_l$  — это решение, соответствующее волновой функции (23) в отсутствие примесей. Тогда флуктуации заряда описываются выражением

$$(2\pi R)^{-1} \sum_k \sum_l (2l + 1) \left\{ \sin^2 \left( k r + \eta_l - \frac{1}{2} l \pi \right) - \sin^2 \left( k r - \frac{1}{2} l \pi \right) \right\} \frac{1}{r^2}.$$

Мы можем оценить эту сумму, умножив все выражение на  $R dk/\pi$  и проинтегрировав его. Эта процедура приведет к выражению

$$(2\pi^2 r^2)^{-1} \sum_l (2l + 1) \int_0^{k_F} \sin(2kr + 2\eta_l - l\pi) \sin 2\eta_l dk.$$

Кароли (1967) проанализировал эту формулу для всех значений  $l$ . Мы ограничимся случаем, когда  $l = 0$ , а фа-

зовый сдвиг  $\eta_0$ , вызванный потенциалом  $V_0$ , конечным в объеме  $\Omega_0$ , можно считать малым. Для этого случая запишем

$$V_0 = \int_{\Omega_0} \frac{V}{\Omega_0} d^3x$$

и тогда (Мотт и Месси, 1965, гл. 5)

$$\eta_0 = 2mk\Omega_0 V_0 / 2\pi\hbar^2.$$

Несложное интегрирование даст для изменения зарядовой плотности  $\delta\rho$  выражение

$$\delta\rho = \frac{\eta_0}{2\pi r^3} \left\{ \cos 2kr - \frac{1}{2kr} \sin 2kr \right\} \quad (24)$$

[ср. с результатом Займана, 1964, стр. 169, формула (5.41) русского издания]. Анализ Кароли показывает, что убывание  $\delta\rho$  по закону  $\cos(2k_F r + \eta)/r^3$  справедливо и в более общих случаях.

Эта формула использована в гл. 3 для вывода так называемого РККИ-взаимодействия \*) между магнитными моментами, находящимися в металле.

Фазовые сдвиги  $\eta_l$  подчиняются фриделевскому правилу \*\*) сумм (Фридель, 1954)

$$z = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \eta_l(k_F). \quad (25)$$

Здесь  $\eta_l(k_F)$  — фазовые сдвиги на уровне Ферми, а  $z$  — заряд рассеивающего центра (например,  $z = 1$  для Zn в Cu,  $z = 2$  для Ga в Ag). Мы видим, что для  $z \geq 1$  малые фазовые сдвиги невозможны при любых значениях  $l$ . Особенно важным (поскольку оно дает большие фазовые сдвиги) является понятие виртуального связанного состояния, или резонанса, введенное Фриделем (1956) для атомов переходных металлов в матрице типа Cu или Al. Из-за наличия в уравнении Шредингера отталкивательного члена  $l(l+1)/r^2$ , волновая функция проникает в при-

\*) Косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости, рассчитанное по методу Рудермана — Киттеля — Касуи — Иосиды. (Прим. ред.)

\*\*) Это правило, по-видимому, остается справедливым и тогда, когда учитывается электрон-электронное взаимодействие (Ланджер, и Амбегаокар, 1961).

месь только на узком интервале энергий  $\Delta$ , ширина которого обычно  $\leq 1$  эВ. Для такого случая мы вводим *локальную* плотность состояний на примеси, равную

$$N_0(E) \approx 1/\Delta.$$

Мы также введем энергетический интеграл перекрытия

$$I_{sd} = \int \varphi_d^* V \varphi_s d^3x$$

между волновой функцией  $d$ -состояния атома переходного металла и волновыми функциями электронов проводимости на соседнем атоме; локальная плотность состояний и интеграл перекрытия связаны между собой соотношением (Андерсон, 1961) \*)

$$N_0(E) = [\pi I_{sd}^2 \Omega N_s(E)]^{-1}. \quad (26)$$

Мы воспользуемся этой формулой в гл. 3 при обсуждении эффекта Кундо.

Большие фазовые сдвиги  $\eta_l$  приводят к большому увеличению сопротивления в случаях, когда переходные металлы растворены в других металлах. Обзор свойств для твердых металлов дал Фридель (1956), а для растворов Fe и Co в жидких германии и олове — Драйрах и др. (1972). Резонанс приводит также к росту электронной теплоемкости и парамагнетизма Паули, но, как мы покажем в гл. 3, эти величины не поддаются количественному анализу, пока не включена в рассмотрение корреляция.

При обсуждении сильно легированных полупроводников (гл. 6) может оказаться существенным экранирование в сильно связанной полосе. В таком случае вполне правдоподобным кажется предположение, что дебаевский радиус экранирования равен расстоянию между центрами; во всяком случае ясно, что он не может быть меньше.

## § 1.6. Средняя длина свободного пробега

### 1.6.1. Формулировка Больцмана.

Если электрическое поле  $F$  действует на электроны, состояние которого описывается волновой функцией типа

---

\*)  $N_s(E)$  — плотность состояний  $s$ -электронов проводимости. (Прим. ред.)

(7), то  $k$  возрастает согласно уравнению

$$dk/dt = eF/\hbar. \quad (27)$$

Простейший способ доказать это уравнение сводится к использованию закона сохранения энергии; скорость возрастания энергии равна

$$\frac{dW}{dt} = \frac{dW}{dk} \frac{dk}{dt} = \hbar v \frac{dk}{dt},$$

где  $v$  — групповая скорость волны де Бройля. Так как скорость, с которой поле передает свою энергию электропу, равна  $eFv$ , то формула (27) сразу следует из приравнения этих двух величин.

Для того, чтобы рассчитать проводимость твердого тела, нужно ввести понятие рассеяния электронов на дефектах, таких как примеси, или фононы, или нарушения кристаллографического порядка. При решении этой задачи может быть два подхода. Первый представляет собой формулировку Больцмана, согласно которой электрон находится в состоянии с волновым числом  $k$  и поле дефекта рассеивает его в другое состояние  $k'$ . Этот метод становится неудовлетворительным, когда рассеяние сильное, так что среднюю длину свободного пробега  $L$  нельзя считать большой по сравнению с  $\pi/k$ . В этом случае мы должны воспользоваться формулировкой Кубо — Гринвуда (Кубо, 1956; Гринвуд, 1958), в которой исходными считаются собственные состояния для электрона в поле идеальной решетки, причем средняя длина свободного пробега рассматривается здесь как расстояние, на котором теряется память о фазе. Оба подхода будут описаны в этом параграфе.

Для формулировки Больцмана введем для каждой точки поверхности Ферми время релаксации  $\tau$ , определив его следующим образом: любое возмущение  $\delta f$  равновесной функции Ферми  $f$  убывает со временем по закону

$$d(\delta f)/dt = -\delta f/\tau.$$

Далее, в присутствии поля  $F$ , направленного вдоль оси  $x$ , когда течет стационарный ток, поверхность Ферми будет смещаться в направлении поля на величину

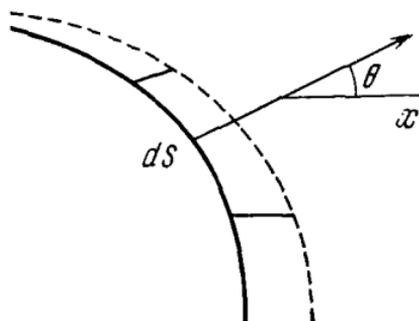
$$\delta k_x = eF\tau/\hbar, \quad (28)$$

как это показано на рис. 1.16. Элемент поверхности Ферми с площадью  $dS$  дает вклад в ток, равный

$$\frac{2e}{8\pi^3} dS \delta k_x v \cos^2 \theta,$$

где  $v$  — групповая скорость электрона, направленная нормально к поверхности, а  $\theta$  — угол, показанный на рис. 1.16. Пользуясь (28), преобразуем это выражение к виду

$$\frac{1}{4\pi^3 \hbar} dS e^2 F \tau v \cos^2 \theta.$$



Произведение  $\tau v$  есть по определению длина свободного пробега  $L$ , так что проводимость равна

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int L \cos^2 \theta dS.$$

Если  $L$  постоянна, а поверхность Ферми представляет собой сферу с площадью  $S_F$ , то получим простую формулу

$$\sigma = S_F e^2 L / 12\pi^3 \hbar. \quad (29)$$

Другой путь получения того же самого результата заключается в следующем. Фермиевская функция распределения  $f$  в присутствии поля  $F$ , направленного вдоль оси  $x$ , имеет вид

$$f(k) = f_0(k) - \frac{df_0}{dE} \frac{dE}{dk} \frac{k_x}{k} \frac{eF\tau}{\hbar}, \quad (30)$$

где  $f_0$  — это функция  $f$  в отсутствие поля. Ток  $j$  задается выражением

$$j = \frac{2e}{8\pi^3} \int f(k) v_x d^3 k.$$

Тогда, подставляя  $f$  из (30) и записав групповую скорость в виде

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \frac{k_x}{k},$$

мы найдем

$$j = -F \int \frac{\partial f}{\partial E} \sigma(E) dE, \quad (31)$$

где

$$\sigma(E) = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int \left( \frac{k_x}{k} \right)^2 L dS, \quad L = \tau v. \quad (32)$$

Этой формой записи мы воспользуемся в следующем параграфе для сравнения с формулировкой Кубо — Гринвуда.  $\sigma(E_F)$  — проводимость (при  $T = 0$ ) электронного газа с энергией Ферми  $E_F$ . Выражение (32) легко сводится к виду (29) для сферической Ферми-поверхности, на которой средняя длина свободного пробега  $L$  постоянна.

Остается теперь рассчитать  $L$ . Рассмотрим случай, когда сопротивление обусловлено примесями. Ограничиваясь рассмотрением сферической поверхности Ферми, положим, что имеется  $N_0$  рассеивающих центров на единицу объема и что для каждого из них дифференциальное сечение рассеяния электрона на угол  $\theta$  в телесном угле  $d\omega$  равно  $I(\theta)d\omega$ . Тогда

$$\frac{1}{L} = N_0 \int I(\theta)(1 - \cos \theta) d\omega. \quad (33)$$

Множитель  $(1 - \cos \theta)$  учитывает тот факт, что для электрического сопротивления рассеяние на малые углы менее эффективно, чем на большие. Доказательства этого утверждения приведены в большинстве учебников по физике твердого тела, и мы их здесь не воспроизводим.

Пайерлс (1955, стр. 146 русского издания) обсудил применимость формул (29), (33). Он показал, что они справедливы при условии

$$\hbar/\tau < E_F,$$

или, подставляя  $E_F = mv^2/2$ ,  $\tau = L/v$ , при условии

$$kL > 1/2\pi.$$

Иоффе и Регель (1960) первыми указали, что малые значения  $L$ , удовлетворяющие неравенству  $kL < 1/2\pi$ , в действительности невозможны. Более того, когда  $kL \approx 1/2\pi$ , что для металлов эквивалентно условию  $L \approx a$ , где  $a$  — расстояние между атомами, болыцмановское приближение становится плохим, поскольку  $k$  уже не является больше хорошим квантовым числом. Этот случай осуществляется,

в частности, в некристаллических веществах и для примесной проводимости. В такой ситуации пользуются формулировкой Кубо — Гринвуда, которая всегда применима. Сейчас мы и перейдем к ее описанию.

### 1.6.2. Формулировка Кубо — Гринвуда.

Здесь мы ограничимся рассмотрением тех случаев, когда средняя длина свободного пробега определяется упругими столкновениями с атомами примеси или, в сплавах, жидкостях и аморфных телах, взаимодействиями с неперриодическим полем этих веществ. Согласно Кубо — Гринвуду, ток при температуре  $T$  описывается формулой (31), где, вместо (32),  $\sigma(E)$  определяется равенством

$$\sigma(E) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m^2} |D_E|_{\text{ср}}^2 [N(E)]^2. \quad (34)$$

Здесь  $D_E$  — матричный элемент вида

$$D_E = \int \psi_l^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_{l'} d^3x; \quad (35)$$

$\psi_l, \psi_{l'}$  — волновые функции, соответствующие энергии  $E$ , а индекс «ср» означает усреднение по всем состояниям  $l, l'$  с этой энергией.

Мотт и Дэвис (1971, гл. 2) дали элементарное доказательство этой теоремы. Оно базировалось на расчете проводимости  $\sigma(\omega)$  при частоте  $\omega$  с последующим предельным переходом к  $\omega$ , равной нулю. Основные этапы доказательства заключались в следующем. Пусть к вырожденному электронному газу приложено возмущающее поле  $F \exp(i\omega t)$ . Энергия возмущения равна  $eF x \exp(i\omega t)$ . Для случаев малых  $\omega$  проводимость определяется произведением, в которое входит:

1) число электронов  $N(E_F) \hbar \omega$ , которые могут совершить переход;

2) вероятность перехода, которая, согласно правилу Ферми, равна

$$e^2 F^2 \frac{2\pi}{\hbar} |\langle l | x | l' \rangle|^2 N(E_F);$$

3) энергия  $\hbar \omega$ , поглощаемая при каждом переходе. Здесь  $\langle l | x | l' \rangle$  — матричный элемент оператора  $x$ , и, записав

$$\langle l | x | l' \rangle = \frac{\hbar^2}{m\omega} \left\langle l \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| l' \right\rangle,$$

мы увидим, что  $\omega$  сокращается и получается формула (34)

Для больших значений средней длины свободного пробега и сферической формы Ферми-поверхности формула (34) приводит к той же самой величине тока (31), что и формулировка Больцмана. Эдвардс (1958) первый показал это для частного случая слабо рассеивающих центров, беспорядочно распределенных в пространстве. В этой статье Эдвардса выведена формула (33) для  $L$ . Мотт (1970) и Мотт и Дэвис (1971), выбрав в качестве  $L$  расстояние,

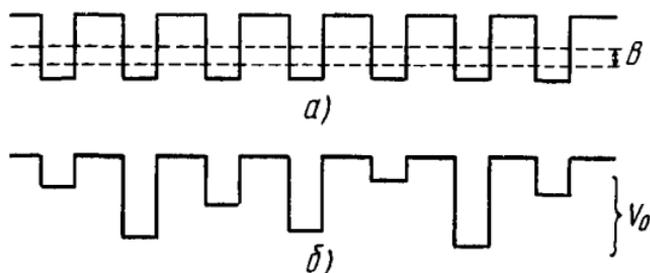


Рис. 1.17. Неупорядоченная потенциальная энергия, предложенная Андерсоном: а)  $V_0 = 0$ ; б) отношение  $V_0/V$  велико.

на котором исчезает фазовая когерентность, доказали формулу (33), но их метод не был достаточно точным, чтобы дать правильные численные коэффициенты.

### 1.6.3. Случай, когда $L \approx a$ .

Как уже указывалось выше, если мы пользуемся терминологией, используемой в приближении сильной связи, то средняя длина свободного пробега не может быть меньше расстояния между атомами. Самое сильное рассеяние, которое мы можем представить себе, состоит в том, что фаза волновой функции меняется беспорядочно при переходе от одного атома к другому. На рис. 1.17 показан вид потенциальной энергии  $V(x, y, z)$ , введенный Андерсоном (1958) и удобный при обсуждении такого рода задачи. На рисунке видна характерная для кристалла последовательность потенциальных ям, к каждой из которых добавлен произвольный потенциал  $V$ , причем величина  $V$  лежит в пределах  $\pm V_0/2$ . Две диаграммы на рис. 1.17 иллюстрируют случай, когда  $V_0$  исчезающе мал и когда потенциал  $V_0$  велик. Типы рассмотренных волновых функций показаны на рис. 1.18; рис. 1.18, а соответствует случаю, когда  $L \approx a$ , т. е. случаю, когда фаза меняется беспорядочно от атома к атому. Если в формулу (29)

подставить  $L \approx a$ , то найдем выражение

$$\sigma = S_F e^2 a / 12 \pi^3 \hbar, \quad (36)$$

которое при  $S_F = 4\pi k^2$  и  $k \approx \pi/a$ , сводится к

$$\sigma = e^2 / 3 \hbar a. \quad (37)$$

Для  $a = 3 \text{ \AA}$  это дает  $\sigma = 2800 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

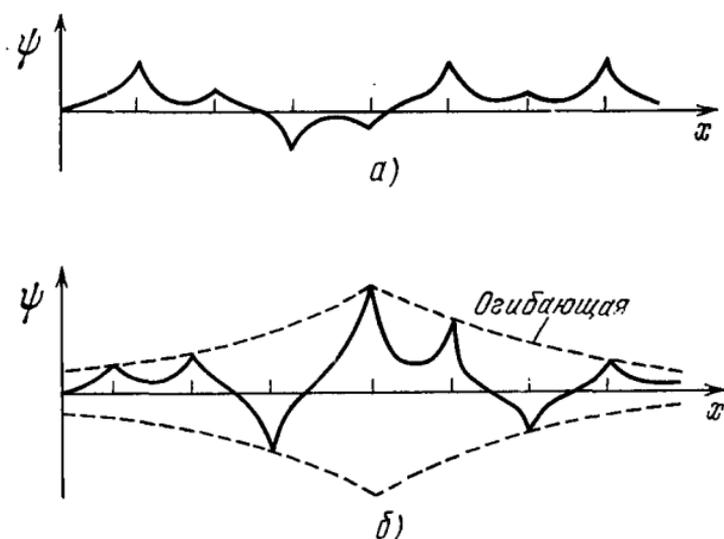


Рис. 1.18. Волновая функция  $\psi$  электрона в случае, когда  $L \approx a$ : а) распространённые состояния; б) слаболокализованные состояния.

Можно надеяться получить лучшее значение  $\sigma$ , если исходить из формулы Кубо — Гринвуда (34). Такие расчеты проделали Мотт (1967, 1970, 1972а), Мотт и Дэвис (1971), Хиндли (1970а,б) и Фридман (1971). Мотт (1967) и Мотт и Дэвис записали для  $D_E$  из (35):

$$D_E = N^{1/2} \delta, \quad (38)$$

где  $\delta$  — это интеграл (35), взятый по объему, приходящемуся на отдельный атом, а  $N$  — это число атомов в единице объема. Квадратный корень появляется из предположения, что фаза вблизи каждого атома является случайной величиной. Используя в качестве  $\psi$  волновые функции свободных электронов (в виде  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ ), Мотт (1967) получил для  $\delta$  выражение

$$|\delta|_{\text{ср}}^2 = a^6 \langle k_x^2 \rangle \left( \frac{m}{m_{\text{эфф}}} \right)^2 = \frac{a^6 k^2}{3} \left( \frac{m}{m_{\text{эфф}}} \right)^2.$$

Принимая, что  $N = 1/a^3$ , а плотность состояний равна плотности состояний свободных электронов, можно провести небольшой расчет и получить (для двух электронов на атом, так что  $ka \approx \pi$ )

$$\sigma = S_F e^2 a / 24 \pi^2 \hbar. \quad (39)$$

Если подставить  $L = a$ , то этот результат превышает результат (36) на 50%, что, по-видимому, нужно считать хорошим совпадением, если учесть используемые грубые приближения. И опять, записав,  $S = 4\pi k^2$  и  $k \approx \pi/a$ , получим  $\sigma = e^2 / 2\hbar a$ .

Хиндли (1970а,б), Фридман (1972) и Мотт (1972а) произвели оценку формулы Кубо — Гринвуда, выполнив суммирование для каждой пары атомов, в рамках приближения сильной связи. Количество пар равно  $zN/2$ , где  $z$  — координационное число, а  $N$  — число атомов. Каждая пара атомов рассматривалась как связь с соответствующей волновой функцией. Матричный элемент  $\delta$  для одной связи выбирался в виде

$$\delta = ma^4 I / \hbar^2,$$

(Хольштейн и Фридман, 1968), так что

$$|D_E|_{\text{CP}}^2 = \frac{zN}{2} \left( \frac{ma^4 I}{\hbar^2} \right)^2,$$

если снова предположить, что фаза меняется беспорядочно, но теперь от *связи к* связи.  $I$ , как и прежде, интеграл переноса (10) в методе сильной связи. Тогда формула (34) дает для проводимости выражение (в случае простой кубической решетки, для которой  $a^3$  — атомный объем)

$$\sigma = \frac{\pi e^2}{\hbar} z a^5 I^2 [N(E_F)]^2. \quad (40)$$

Для простой кубической решетки и полосы, заполненной наполовину, мы можем в приближении сильной связи полагать, что

$$N_{\pm}(E_F) \approx 1,75/2zIa^3 \quad (41)$$

(Мотт и Джонс, 1936, стр. 85), так что

$$\sigma = 3\pi e^2 / 4z\hbar a. \quad (42)$$

При  $z = 6$  это дает  $\sigma = \pi e^2 / 8\hbar a$ , что очень близко к фор-

муле (37). Предположение, что  $z = 6$  представляется разумным для беспорядочной совокупности атомов, однако, необходимы дальнейшие исследования, чтобы выбрать наилучшую величину.

Из уравнения (40) видно, что проводимость пропорциональна  $[N(E_F)]^2$ , а  $N(E_F)$  пропорциональна эффективной массе. С другой стороны в некоторые формулы, такие, например, как (42), не входит эффективная масса. Это получается потому, что интеграл  $D_E$ , как показывает анализ, обратно пропорционален  $m_{\text{эфф}}$ . Однако, если  $N(E)$  меньше величины, соответствующей свободным электронам, как в случае «псевдощели» (§ 1.8), то такого взаимного уничтожения не происходит, и проводимость пропорциональна  $[N(E_F)]^2$ . Тогда можно записать \*)

$$\sigma = S_F e^2 a g^2 / 12 \pi^3 \hbar, \quad (43)$$

где  $g$  — множитель, введенный Моттом (1967), и определяемый следующим образом:

$$g = N(E_F) / N(E_F)_{\text{св}}. \quad (44)$$

Этот случай мы обсудим ниже в § 1.9.

### § 1.7. Неупорядоченные системы. Локализация и андерсоновский переход \*\*)

Андерсон (1958) первым показал, что в некоторых случайных полях может наблюдаться «локализация» одноэлектронных волновых функций, если случайная компонента достаточно велика. Чтобы проиллюстрировать, что это означает, рассмотрим функцию трехмерной потенциальной энергии  $V(x, y, z)$ , показанную на рис. 1.17. На ней изображена характерная для кристалла последовательность потенциальных ям, удаленных друг от друга настолько, чтобы приближение сильной связи было еще применимо. Если  $I$  — это интеграл переноса, описываемый формулой (10), то ширина полосы  $B$  равна  $2zI$ . Затем вводят случайный потенциал, меняющийся в пределах  $\pm 1/2 V_0$ . Если величина  $V_0$  мала, то среднюю длину сво-

\*) Вместо (36) или (29). (Прим. ред.)

\*\*) Более подробно о теоретических аспектах андерсоновской локализации можно прочесть в обзоре Тоулесса (1974). (Прим. ред.)

бодного пробега  $L$  можно рассчитать в приближении Борна, и она получается равной (Мотт и Дэвис, 1971, стр. 25 русского издания)

$$\frac{L}{a} = 16\pi \left(\frac{I}{V_0}\right)^2 = \frac{4\pi}{z^2} \left(\frac{B}{V_0}\right)^2. \quad (45)$$

Тогда, если  $z = 6$ , то  $L \approx a$  при  $V_0/B \approx 0,6$ , и волновая функция будет иметь вид, показанный на рис. 1.18, а, а фаза будет меняться случайным образом от одной потенциальной ямы к другой, как уже обсуждалось выше. Согласно Андерсону, существует критическая величина  $(V_0/B)_{кр}$ , бóльшая, чем приведенная выше, для которой при нулевой температуре диффузия невозможна. В таком случае собственные функции уравнения Шредингера для любых значений энергии принимают вид, показанный на рис. 1.18, б. Тогда говорят, что волновые функции «локализованы». Если имеется фермиевский газ электронов, и волновые функции, соответствующие энергии Ферми  $E_F$ , локализованы, то  $\sigma(E_F)$ , определяемая выражением (34), равна нулю и, таким образом, ток не может течь при абсолютном нуле температур. Когда температура немного повышается, проводимость появляется за счет термически активированных перескоков. Вырожденный электронный газ с локализацией волновых функций, вызванной случайным полем такого типа, Андерсон (1970) назвал «фермиевским стеклом».

Критическую величину  $(V_0/B)_{кр}$  трудно рассчитать точно; первоначально Андерсон получил для  $z = 6$  значение, близкое к 5, но более поздние расчеты (Эдвардс и Тоулесс, 1972) дали результат, близкий к 2 \*). Численные расчеты Шенхаммера и Бренига (1973) подтвердили эту цифру. Величина  $(V_0/B)_{кр}$  должна быть примерно пропорциональна координационному числу (Эконому и Коэн, 1972). Эффективное координационное число следует, конечно, взять меньше 6 для  $p$ - или  $d$ -функций, не обладающих сферической симметрией, поскольку существенное перекрытие соседних волновых функций будет происходить лишь вдоль определенных направлений. Экспериментальные доказательства этого утверждения мы обсудим позже.

\*) Результаты новейших численных расчетов см. в работах Ласта и Тоулесса (1974), Лицциарделло и Тоулесса (1975а, 1978). (Прим. ред.)

Если потенциальная энергия  $V_0$  достаточно (или почти достаточно) велика, чтобы привести к локализации, то, поскольку  $V_0^2 \gg B^2$  и  $k$  не является хорошим квантовым числом, плотность состояний  $N(E)$  будет определяться распределением случайных энергий  $V_0$  на рис. 1.17, и в центре полосы она будет равна

$$N(E) \approx 1/a^3 V_0. \quad (46)$$

Если  $V_0$  еще недостаточно велика, чтобы дать локализацию, то, подставляя (46) в (40), получим для проводимости выражение (при условии, что  $(V_0/B)^2 \gg 1$ )

$$\sigma = \frac{\pi}{4z} \frac{e^2}{\hbar a} \left(\frac{B}{V_0}\right)^2 \approx 0,1 \frac{e^2}{\hbar a} \left(\frac{B}{V_0}\right)^2, \quad (47)$$

и тогда для величины  $V_0$ , при которой как раз наступает локализация, мы должны записать  $B/V_0 = (B/V_0)_{\text{кр}}$ . Это

приведет нас к понятию «минимальной металлической проводимости», которую мы обозначим  $\sigma_{\text{min}}$ . При нулевой температуре невозможно получить *ненулевую* проводимость, меньшую чем

$$\sigma_{\text{min}} = \frac{\pi}{4z} \frac{e^2}{\hbar a} \left[ \left(\frac{B}{V_0}\right)_{\text{кр}} \right]^2. \quad (48)$$

Если  $(B/V_0)_{\text{кр}} \approx 1/2$  и  $z = 6$ , то это даст (Мотт, 1972а)

$$\sigma_{\text{min}} = 0,026 e^2 / \hbar a. \quad (49)$$

Если  $V_0/B$  становится больше критической величины, то проводимость при 0 К скачком

Рис. 1.19. Зависимость проводимости  $\sigma$  при нулевой температуре от андерсоновского отношения  $B/V_0$ . Такое же поведение  $\sigma$  ожидается при прохождении  $E_F$  через край подвижности  $E_c$  или  $E_c'$  (рис. 1.20).

меняется от значения (49) до нуля (рис. 1.19). Если  $a = 3 \text{ \AA}$ , а  $(V_0/B)_{\text{кр}} = 2$ , то минимальная металлическая проводимость равна  $300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Как мы убедимся ниже, величина (49), по-видимому, приблизительно подтверждается экспериментом на сильно скомпенсированных полупроводниках  $n$ -типа (Ллелл, Валлис и Адкинс, 1974) \*).

\*) В двумерном пространстве аналогичное рассмотрение дает  $\sigma_{\text{min}} \approx 0,12 e^2 / \hbar$ , т. е. минимальная металлическая удельная про-

Для других видов разупорядочения будет также наблюдаться минимум металлической проводимости, но он не обязательно соответствует формуле (49). Если волновые функции в каждой потенциальной яме являются функциями  $d$ -типа, с лепестками, перекрывающимися в определенных направлениях, то, как мы видели, эффективное координационное число должно быть меньше.  $(B/V_0)_{кр}$ , таким образом, станет больше, и то же самое можно сказать о  $\sigma_{min}$ . Данные, полученные на окислах  $VO_x$  и на соединениях  $La_{1-x}Sr_xVO_3$ , у которых орбитали  $d$ -подобны, обсуждаются в гл. 6, и предполагается, что  $\sigma_{min}$  близка к  $1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Следует ожидать также появления минимума металлической проводимости, когда нет случайного потенциала, но вместо этого имеется неупорядоченное размещение центров, как в сильно легированных полупроводниках  $n$ -типа без компенсации. Этот случай рассматривали Кикучи (1972) и Мотт (1972б, 1973а). Пары ближайших соседей они трактовали как центры, к которым может быть применена теория Андерсона. Кроме того, они считали, что энергетический уровень основного состояния электрона в такой паре имеет ширину  $V_0$ . Так как волновые функции для пары центров велики только в определенных направлениях, то эффективное координационное число меньше, чем в модели Андерсона (рис. 1.17) и  $\sigma_{min}$ , вероятно, имеет порядок  $0,1e^2/\hbar a$ .

Меньшие значения  $\sigma_{min}$  возможны в системах с флуктуациями  $V_0$  или  $B$ , распространяющимися на большие расстояния. Такая возможность, а также некоторые критические замечания, высказанные Коэном (1970а, б) и Коэном и Джортнером (1973) относительно этих представлений, обсуждены в следующем параграфе.

Для случаев, когда критерий Андерсона не выполняется, Мотт (1966) впервые указал на следующее обстоятельство: поскольку состояния становятся локализованными предпочтительно на «хвосте» полосы, то существует критическая энергия  $E_c$  («край подвижности»), отделяющая локализованные состояния от нелокализованных \*) (рис.

проводимость оказалась зависящей только от фундаментальных констант и не зависящей от физических характеристик системы; см. Лиццарделло и Тоулесс (1975б). (Прим. ред.)

\*) Нелокализованные состояния иногда принято также называть распространяемыми или протяженными (extended), чем мы и пользуемся ниже. (Прим. ред.)

1.20). Простейшее определение  $E_c$  через] величину проводимости  $\sigma(E)$  таково:

$$\begin{aligned} \sigma(E) &= 0, & E < E_c; \\ \sigma(E) &> 0, & E > E_c. \end{aligned} \quad (50)$$

Если возможно добиться каким-либо способом — изменением состава вещества, или деформацией, или магнитным полем — чтобы энергия Ферми  $E_F$  перешла через край  $E_c$ , то можно ожидать, что при этом произойдет переход от

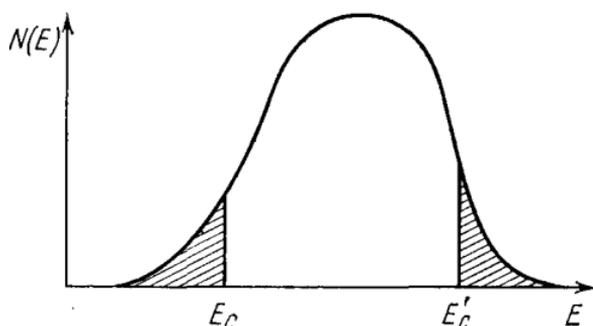


Рис. 1.20. Плотность состояний в энергетической полосе по модели Андерсона с двумя «краями подвижности»  $E_c$  и  $E'_c$ , отделяющими области локализованных и распространяющихся состояний. Локализованные состояния заштрихованы.

металлического состояния с конечной проводимостью  $\sigma(E_F)$  к неметаллическому состоянию, при котором  $\sigma(E_F)$  равна нулю. Автор настоящей монографии назвал такой переход «андерсоновским». Позднее Экопому и Коэп (1972), Фрид (1972) и Абу-Чакра, Андерсон и Тоулесс (1973) выполнили расчеты величины  $E_c$  для некоторых функций распределения энергетических состояний, а автор этой книги оценил, что для «вертикального» разупорядочения, показанного на рис. 1.17, и для  $z = 6$  должна быть справедлива формула

$$\sigma_{\min} \approx 0,026 \frac{e^2}{\hbar a_E}, \quad (51)$$

где  $a_E$  — расстояние между локализованными состояниями, которое должно быть несколько больше  $a$ . Грубый критерий для  $a_E$  должен иметь вид

$$\left( \frac{a_E}{a} \right)^3 \approx \frac{N(E_c)}{\langle N(E) \rangle},$$

где символ  $\langle \rangle$  означает среднюю плотность состояний по всей полосе. Если критерий правилен, то  $a_E$  должно немного отличаться от  $a$ . Ожидается, что, когда энергия Ферми  $E_F$  пересечет уровень  $E_c$ , произойдет резкий переход от проводимости (51), слабо зависящей от температуры, к величине ее, которая равна нулю при  $T = 0$ .

Для поперечного разупорядочения, т. е. для центров, локализованных в пространстве случайным образом,  $\sigma_{\min}$  должна быть, как мы уже видели, в четыре или пять раз больше. Следует понимать, однако, что критическое значение отношения  $(B/V_0)$ , по-видимому, сильно зависит от формы функции распределения для  $V$ , и более сложно для расчета. Поэтому множитель 0,026 в формулах (49) и (51) ни в коем случае нельзя считать достоверным.

Следует ожидать, что вблизи энергии  $E_c$ , где состояния локализованы, *огibaющая* волновой функции, изображенная на рис. 1.18, спадает как  $\exp(-\alpha r)$ , где  $\alpha$  — малая величина. Мотт и Дэвис (1971) высказали предположение, что

$$\alpha \approx (2m^* \Delta E / \hbar^2)^{1/2},$$

где  $\Delta E = |E_F - E_c|$ , а  $m^*$  — эффективная масса электрона в поле, показанном на рис. 1.17, а, т. е. когда  $V_0 = 0$ . Более поздние работы Люкса (1972), Абрама и Эдвардса (1972) и Апдерсона (1972а) показали, что для малых  $\Delta E$

$$\alpha a \approx (2m^* a \Delta E / \hbar^2)^{0,6}. \quad (52)$$

Фрид (1972) получил для показателя степени величину 2/3. Таким образом, по мере того как  $E_F - E_c$  стремится к нулю, орбитали локализованных состояний расщиваются и заполняют все пространство, сильно перекрываясь друг с другом \*).

\*) Расходимость радиуса локализации на пороге подвижности можно связать с расходимостью корреляционной длины в точке фазового перехода второго рода. «Критический индекс» в формуле (52) текста книги при этом совпадает с таковыми для корреляционной длины фазового перехода с нуль-компонентным параметром порядка (см. формулу (13) в работе Садовского (1976)). Дальнейшие попытки описания порога подвижности методами современной теории критических явлений предпринимались в работах Вегнера (1976), Эдвардса и др. (1977), Нитцана и др. (1977), Садовского (1977), Аарони и Имри (1977). Однако проблема оказалась весьма сложной, и она еще далека от своего завершения. (Прим. ред.)

Если волновые функции локализованы, так что  $\langle \sigma(E) \rangle = 0$ , проводимость при низких температурах обусловлена термически активированными перескоками электронов. Каждый раз, как электрон движется, он перескакивает от одного локализованного состояния к другому, и волновые функции этих двух состояний перекрываются. Так как энергии этих двух состояний квантованы, то электрон при каждом движении должен обмениваться энергией с фононом. Процессы перескока, при которых электрон *приобретает* энергию от фонона, идут с определенной скоростью. Перескоки такого типа впервые описали Миллер и Абрахамс (1960) в теории примесной проводимости. Они предположили, что электрон, находящийся в одном из занятых узлов, будет обычно перескакивать в ближайший узел с повышением энергии на  $\Delta E$ , где  $\Delta E \approx 1/a^3 N(E)$ . Тогда вероятность перескакивания имеет вид

$$v_{\text{фон}} \exp(-2\alpha R - \Delta E/k_B T), \quad (53)$$

где  $v_{\text{фон}}$  зависит от величины взаимодействия с фононами. Для случая больших  $\alpha$  широко обсуждался вопрос о применении теории просачивания к задаче о наиболее предпочтительных траекториях (см., например, Поллак, 1972), но эта задача выходит за рамки настоящей книги. Если  $\alpha$  мала, как это бывает вблизи андерсоновского перехода, то каждое локализованное состояние будет перекрываться с большим числом других. Множителем  $\exp(-2\alpha R)$  тогда можно пренебречь в объеме порядка  $\alpha^{-3}$ , и электрон будет обычно перескакивать в узел, расположенный в этом объеме, с наименьшим изменением энергии  $\Delta E$ , которое должно описываться соотношением

$$\Delta E \approx (a\alpha)^3/a^3 N(E). \quad (54)$$

Таким образом, следует ожидать, что

$$\sigma \approx \exp[-\alpha^3/N(E) k_B T]. \quad (55)$$

Если в связи с изменением какого-либо параметра  $x$  (например, состава неупорядоченного сплава  $A_{1-x}B_x$ ) при значении  $x = x_0$ , произойдет андерсоновский переход, то проводимость будет изменяться с температурой по закону

$$\sigma = \text{const} \cdot \exp(\varepsilon/k_B T),$$

где, если справедливо выражение (52),

$$\varepsilon \sim (x - x_0)^{1/2}. \quad (56)$$

В гл. 6 мы покажем примеры поведения такого типа, из которых в принципе можно определить показатель степени в формуле (52) \*).

Если температуры достаточно низки, то при любых обстоятельствах, приводящих к тому, что  $N(E_F)$  конечна, но состояния локализованы вблизи энергии Ферми, можно ожидать, что возникнут явления перескока с перемемной длиной пробега. Тогда проводимость будет меняться с температурой по формуле

$$\sigma = A \exp [-(Q/k_B T)^{1/2}] \quad (57)$$

(Мотт, 1968, 1969; Мотт и Дэвис, 1971; Амбегаокар и др., 1971; Поллак, 1972). Здесь

$$Q = 1,5/\alpha^3 N(E), \quad (58)$$

где  $N(E)$  — плотность состояний на уровне Ферми, а  $\alpha$  описывает быстроту спадающей огибающей волновой функции на рис. 1.18:  $\varphi \sim \exp(-\alpha r)$ . Постоянную  $A$ , которая зависит от предположения, касающегося электрон-фононного взаимодействия, обсуждали Мотт и Дэвис (1971) и Аллен и Адкинс (1972). Поведение электронов, исходя из которого выведена формула (57), показано на рис. 1.21. Электрон, расположенный непосредственно под уровнем Ферми, перескакивает в состояние, лежащее чуть выше него, и требуемая для этого энергия обозначается как  $\Delta W$ . Чем выше этот «прыжок», тем больший выбор состояний имеется в распоряжении

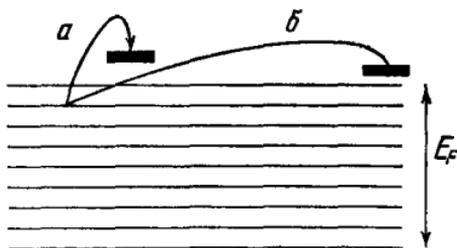


Рис. 1.21. Иллюстрация перескокового механизма проводимости. Электрон перепрыгивает из состояния ниже уровня Ферми на соседнее состояние (а) или на удаленное состояние (б).

\* Это можно сделать при условии, что возможно отличить перескок, соответствующий формуле (55), от возбуждения на край подвижности, которое должно иметь энергию активации, пропорциональную  $x - x_0$ .

электрона, и обычно он переходит в состояние, для которого  $\Delta W$  — наименьшая возможная величина. Если он перескакивает на расстояние  $R$ , то можно записать

$$\Delta W \approx \frac{1}{(4\pi/3) R^3 N(E)},$$

так что проводимость пропорциональна экспоненте

$$\exp \left[ -2\alpha R - \frac{1}{(4\pi/3) k_B T R^3 N(E)} \right]. \quad (59)$$

Формулы (57) и (58) получены путем максимизации этой величины.

Температура, при которой проводимость начинает подчиняться закону  $T^{1/4}$ , мала для больших  $\alpha$  (режим Миллера — Абрахамса), затем она возрастает, пока  $\alpha a$  не станет  $\approx 1$ , а потом снова убывает. Это можно объяснить следующим образом (Мотт, 1972б). Если  $\alpha a \gg 1$ , то перескакивание обычно осуществляется к ближайшим соседям \*). Если минимизировать экспоненту (59), то, пренебрегая постоянными порядка единицы, пайдем

$$R = [\alpha k_B T N(E)]^{-1/4}. \quad (60)$$

Для больших  $\alpha$  величина  $R$  будет меньше  $a$ , так что в большинстве случаев перескоки должны происходить к ближайшим соседям (если только температура  $T$  не мала). Согласно формуле (59), закон  $T^{1/4}$  вступает в силу, когда расстояние  $R$ , определяемое выражением (60), равно  $a$ , т. е. когда  $T$  падает ниже значения

$$T = 1/\alpha k_B a^4 N(E). \quad (61)$$

Эта величина, а именно, температура постепенного перехода от закона  $1/T$  к закону  $1/T^{1/4}$ , возрастает с убыванием  $\alpha$ , пока не выполняется соотношение \*\*)  $\alpha a \approx 1$ . Если  $\alpha a < 1$ , то имеем

$$\sigma \approx \exp(-\Delta E/k_B T),$$

где, как уже было установлено

$$\Delta E \approx \alpha^3/N(E),$$

\*) Для более подробной оценки условий осуществления этого процесса см. Поллак и др. (1973).

\*\*) В этом случае тепловая энергия  $k_B T$  сравнима со средней энергией перескока, так что  $\sigma$  из (57) должна стать постоянной,

и таким образом, появилась возможность проверить формулу (52). Теперь закон  $T^{1/4}$  вступает в силу, когда  $R$ , определяемое из (60), больше, чем  $1/\alpha$ , т. е. при температуре, равной

$$T = \alpha^3/k_B N(E). \quad (62)$$

Эта температура падает по мере уменьшения  $\alpha$ , т. е. по мере того, как мы приближаемся к андерсоновскому переходу.

Подытоживая, можно сказать, что если в вырожденном электронном газе степень беспорядка или энергия Ферми меняются так, что  $E_F$  пересекает уровень  $E_c$ , и характер волновой функции (для  $E = E_F$ ) меняется от локализованного к размазанному, то ожидается, что сопротивление будет вести себя, как показано на рис. 1.22. Наклон кривой, изображающей зависимость  $\ln \rho$  ( $1/T$ ), будет меняться как показано на рисунке. Когда энергия активации исчезнет, проводимость, по-видимому, будет описываться формулой  $\sigma_{\min} \approx \text{const} \cdot e^2/\hbar a$ , где константа попадает в интервал в пределах от 0,026 до 0,1. Как будет видно в следующей главе, сильное взаимодействие электронов с фононами (образование поляронов) не изменяет такого поведения проводимости. Много примеров, подтверждающих справедливость обсужденной выше зависимости  $1/T^{1/4}$ , приведено у Мотта и Дэвиса (1971) и в настоящей книге. Мы упоминаем, в частности, легированные и *скомпенсированные* полупроводники (например,  $\text{Si}_{1-x}\text{P}_x$ ), сульфид церия (Мотт и Дэвис, гл. 6),  $\text{VO}_x$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ , где существенно возрастание массы полярона (гл. 6), широлитические графиты, отожженные при различных температурах (Бюкер, 1973) и аморфные пленки  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ge}_x$  (Дейвер, Массенэ, Чакраверти, 1974). Результаты Бюкера показаны на рис. 1.23.

В одномерном случае энергии  $E_c$  не существует, поскольку в пеупорядоченной цепочке все состояния локализованы (Мотт и Твоуз, 1961; Борлапд, 1963; Гальперин, 1967). Блох, Вильсон и Варма (1972) считали, что в таком случае проводимость должна меняться по закону

$$\ln \sigma \propto -A/T^{1/2},$$

но, согласно Куркиярви (1973), это неверно, и следует ожидать зависимость типа  $A/T$ . В двумерном случае температурная зависимость  $\sigma$  имеет вид  $A \exp(-B/T^{1/2})$ ,

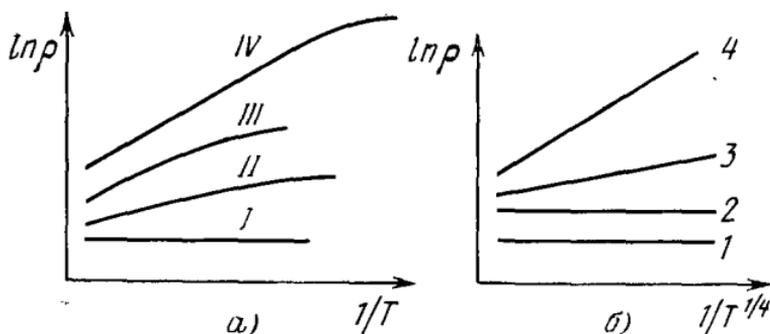


Рис. 1.22. Зависимость логарифма удельного сопротивления от  $1/T$  (а) и  $1/T^{1/4}$  (б) вблизи андерсоновского перехода: а) I — распространенные состояния; II — слаболокализованные состояния; III — локализации такова, что  $\alpha R \approx 1$ ; IV — сильная локализация. б) Зависимость от  $1/T^{1/4}$  показана для очень низких температур; кривые 1—4 соответствуют все возрастающему беспорядку.

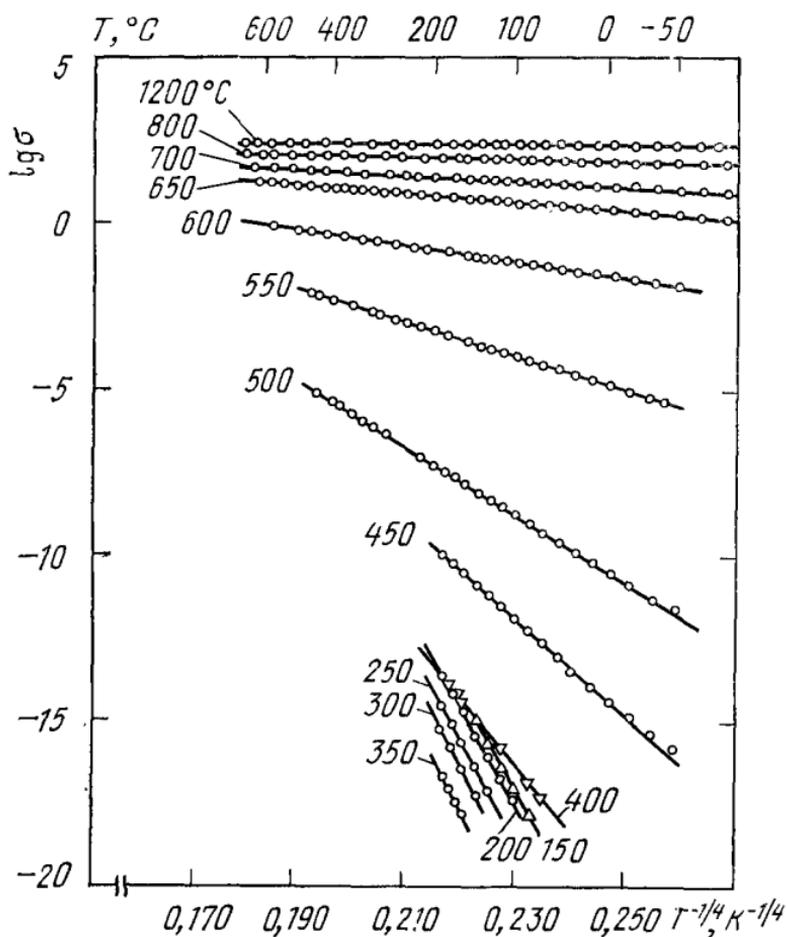


Рис. 1.23. Проводимость пиролизических графитов после отжига при температурах, указанных на рисунке (Бюнкер, 1975).

на что впервые указали Брениг, Делер и Хейсценау (1973а) \*).

Такой вид зависимости был проверен на нескольких явлениях. В инверсионном слое на границе между, скажем, кремнием и термически выращенной двуокисью кремния, при низких температурах образуется строго двумерный вырожденный электронный газ. Волновые функции вдоль перпендикуляра к границе состоят из одной полуволны. Хаотическое поле, по-видимому, создается зарядами в окиси, так что полоса проводимости будет иметь вид, как на рис. 1.20. Если  $E_F$  лежит ниже  $E_c$ , то при низких температурах очень точно выполняется зависимость  $\sigma \propto T^{1/2}$  (Мотт, Пеннер, Поллитт, Валлис и Адкинс, 1975).

Когда из поведения проводимости получают малую величину энергии активации  $\epsilon$ , то часто бывает важно определить, связано ли это с андерсоновской локализацией, и, следовательно, с термически активированными перескоками, или с малой энергетической щелью. Как мы уже видели, в первом случае  $\epsilon$  должна стремиться к нулю при низкой  $T$ . Другим способом проверки может служить термо-э.д.с., описываемая формулой \*\*)

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{d \ln \sigma}{dE}. \quad (63)$$

В случае перескока, если  $\sigma = \sigma_0 \exp(-W/k_B T)$ , формула (63) даст \*\*\*)

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} \left[ k_B T \frac{d \ln \sigma_0}{dE} - \frac{dW}{dE} \right], \quad (64)$$

\*) Далее идет абзац, добавленный автором (Моттом) к настоящему русскому изданию книги. (Прим. ред.)

\*\*) В связи с формулой (63) сделаем некоторое замечание. Дело в том, что она применима для обычных металлов (при  $E = E_F$ ), поэтому здесь она фактически вводится как гипотетическая экстраполяция. Тогда ее следствие, т. е. формула (64) для  $\alpha$ , в случае рассматриваемых перескоков [ $\sigma = \sigma_0 \exp(-W/k_B T)$ ] на уровне Ферми также является весьма гипотетической. Теоретические работы, указанные в примечании автора, а также другие работы, цитируемые в обзоре Клингера и Самохвалова (1977) на стр. 30—31, где обсуждается близкая ситуация, приводят к другим формулам для  $\alpha$ . (Прим. ред.)

\*\*\*) Брениг, Делер, Вольф (1973б) и Чапек (1973), рассмотревшие перескоки различной дальности, дали несколько иные результаты.

и  $|\alpha|$  всегда будет возрастать с  $T$ . Если же имеется энергетическая щель, то  $|\alpha|$  будет убывать с возрастанием  $T$  по закону

$$|\alpha| = \frac{k_B}{e} \left( \frac{\Delta E}{k_B T} + \text{const} \right). \quad (65)$$

Если состояния локализованы при энергии Ферми  $E_F$ , то проводимость  $\sigma(\omega)$  при частоте  $\omega$  меняется как  $\omega^2$  (Мотт и Дэвис, 1971, гл. 2). Поэтому диэлектрическая проницаемость конечна. Но если  $E_F$  расположена вблизи края подвижности, то  $\sigma(\omega)$  быстро растет с  $\omega$  и диэлектрическая проницаемость велика; тогда вещество по мере увеличения  $\omega$  ведет себя как металл. Экранирование в слабо локализованном «фермиевском стекле» будет почти столь же сильным, как в металле.

Явления, возникающие, когда за счет изменения состава  $x$ ,  $E_F$  пересекает  $E_c$ , автор назвал «андерсоновским переходом», и в действительности, они представляют собой один из видов переходов металл — изолятор. Перечислим его характерные особенности:

1. Ни в  $N(E_F)$ , ни в паулиевской восприимчивости нет разрыва непрерывности.

2. Как мы увидим в § 1.9, сдвиг Найта спадает к нулю скачкообразно.

3. Постоянная Холла, согласно Фридману (1971), в металлическом состоянии описывается формулой (см. (76))

$$R_{H1} = \frac{\text{const}}{e c N(E_F)},$$

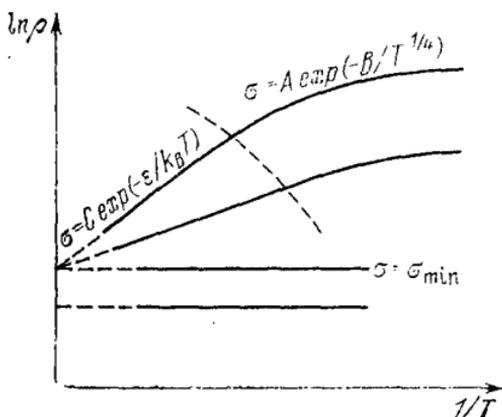


Рис. 1.24. Зависимость логарифма удельного сопротивления от  $1/T$  для системы, претерпевающей андерсоновский переход.

но со стороны локализованных состояний будет существовать небольшая энергия активации.

4. Если  $E_F$  расположена в области локализованных состояний, то при повышении температуры проводимость уже не будет больше определяться перескоками, но будет происходить возбуждение на край подвижности  $E_c$ . Если

мы определим  $\varepsilon$  следующим образом

$$\varepsilon = E_F - E_c,$$

тогда \*) при более высоких температурах можно ожидать, что проводимость будет описываться формулой

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp(-\varepsilon/k_B T).$$

Эта температурная зависимость иллюстрируется рисунком 1.24, где показана проводимость в металлической и пеметаллической областях. В пеметаллической области проводимость должна падать от значения  $(k_B/e)$   $(\varepsilon/k_B T + 1)$  при высоких температурах, до значительно меньших значений, когда проводимость является перескоковой (см. формулу в тексте перед формулой (64)).

### § 1.8. Влияние дальнедействующих флуктуаций

Вывод относительно того, что  $\sigma(E)$  меняется скачком, когда  $E$  пересекает уровень  $E_c$  \*\*), существует для понимания андерсоновского перехода; поведение электронов на краю подвижности, а также при переходах металл — изолятор в некристаллических системах мы обсудим в гл. 6. Однако некоторые авторы (Коэн, 1970а, б; Коэн и Сак, 1972; Коэн и Джортнер, 1973, 1974б) доказывали, что в любых некристаллических системах должны существовать дальнедействующие флуктуации потенциала, и что они создают вблизи края подвижности металлические каналы между диэлектрическими областями. В результате  $\sigma(E)$  плавно падает до нуля по мере того, как  $E$  приближается к  $E_c$ . Мы считаем эти аргументы ошибочными. В настоящем параграфе мы покажем:

1) почему подобные флуктуации не создадут такого эффекта;

2) что произойдет, если у величин  $V_0$  или  $V$  имеются дальнедействующие флуктуации с большой амплитудой, как например, это наблюдается в жидких металлах вблизи критических точек, или в частично отоженных сплавах с двухфазной областью. Эти примеры рассмотрены в гл. 5 и 6.

\*) Далее до конца параграфа идет добавление автора (Мотта) к настоящему русскому изданию книги; рис. 1.24 заменен новым. (Прим. ред.)

\*\*) См. условия (60). (Прим. ред.)

Доказательства того, что непроницаемых областей не существует, заключаются в следующем (Мотт, 1972а, 1974в). Пусть типичная диэлектрическая область имеет диаметр  $R$ . Внутри объема  $R^3$  волновые функции, описывающие локализованные состояния, убывают с расстоянием, как  $\exp(-\alpha r)$ , а волновые функции, проникающие в этот объем извне, также падают, как  $\exp(-\alpha r)$ . Тогда для непроницаемой области должна быть возможность выбрать  $R$  так, чтобы  $\alpha R \gg 1$ . Такой объем содержит (в андерсоновской модели)  $(R/a)^3$  потенциальных ям. Величина  $\alpha$  будет зависеть от того, насколько средний потенциал  $V_0$  флуктуирует в этом объеме относительно усредненной по всему образцу величины потенциала. Если флуктуация равна  $\Delta V_0$ , то, согласно уравнению (52), мы можем ожидать, что

$$\alpha a \approx [(2ma^2/\hbar^2) \Delta V_0]^s, \quad (66)$$

где  $s$ , по-видимому, близко к 0,6. Однако вероятность того, что  $V_0$  для одной потенциальной ямы превышает критическую величину, скажем, на  $v$ , должна определяться выражением

$$1 - v/V_0,$$

и поэтому вероятность того, что для всего объема  $R^3$  осуществляется отклонение  $v_i$  для каждой  $i$ -й потенциальной ямы, пропорциональна

$$\prod (1 - v_i/V_0),$$

где произведение берется по всем потенциальным ямам. Эта вероятность описывается формулой

$$\exp \left[ - \frac{\sum v_i}{V_0} \left( \frac{R}{a} \right)^3 \right], \quad (67)$$

и можно заменить здесь  $\sum v_i$  на  $\Delta V_0$ . Воспользовавшись (66), запишем (67) в виде

$$\exp \left[ - (\alpha a)^{1/s} \left( \frac{R}{a} \right)^3 \right], \quad (68)$$

что можно переписать в форме

$$\exp \left[ - (\alpha R)^{1/s} \left( \frac{R}{a} \right)^{3-1/s} \right].$$

Ясно, что если показатель степени  $s$  имеет величину в пределах  $0,5—0,6$ , то число областей, для которых  $\alpha R \gg 1$  очень мало; мы не можем считать, что они занимают половину пространства и связаны проводящими капалами.

С теоретической точки зрения это, на наш взгляд, представляет собой основной аргумент против трактовки Коэпа \*). С другой стороны, с экспериментальной точки зрения необходимо отметить два обстоятельства:

1. У некристаллических веществ, у которых  $\sigma$  конечна, при стремлении температуры к нулю, проводимость обычно больше, чем  $\approx 0,02e^2/\hbar a$ , или сравнима с этой величиной. Исключения из этого правила, в которых дальнедействующие флуктуации вызваны критическими точками или двухфазными областями, мы обсудим в гл. 5 и 6.

2. Аллен и Адкинс (1972) и Аллен, Валлис и Адкинс (1974) поставили эксперименты на скампенсированном германии  $n$ -типа, у которого они измеряли  $\sigma$  вплоть до  $0,05$  К. Их целью было установить, существует ли какая-либо промежуточная область концентраций, наблюдаемая при низких температурах, в которой  $\sigma$  стремится к постоянной величине, много ниже  $\sigma_{\min}$ . Никакой подобной области они не наблюдали (см. гл. 6).

Обратимся теперь к системам, в которых важны дальнедействующие флуктуации. Такими системами являются, например, пегомогенные стекла, или жидкости, или сплавы вблизи критической точки, или критической точки растворимости. Для этого рассмотрим вариант теории протекания, разработанный Ластом и Тоулессом (1971), Киркпатриком (1971, 1973а, б) и обобщенный Фрицше (1973). Предположим, что рассматривается случай, когда проводящие капалы занимают долю  $x$  всего объема образца и разделены областями, представляющими собой изоляторы. Пусть  $P(x)$  — доля объема, занятая «связывающими»

---

\*) В более поздней своей работе автор (см. Мотт, 1976) привел аргументы в пользу того, что наличие или отсутствие  $\sigma_{\min}$  определяется величиной «критического индекса»  $s$  в формуле (66) монографии. Если  $s > 2/d$ , где  $d$  — размерность пространства, то  $\sigma_{\min}$  существует, для  $s < 2/d$  качественно справедлива картина Коэпа. Согласно работе Садовского (1976)  $s < 2/d$ . Результаты последних численных расчетов Лицциарделло и Тоулесса (1978) свидетельствуют не в пользу существования  $\sigma_{\min}$ . (Прим. ред.).

каналами. Границей протекания является такое значение  $x$  (или  $E$ ), при котором  $P(x)$  исчезает. Если обозначить ее через  $x_p$ , то, как было найдено, проводимость возрастает по закону

$$\text{const} (x - x_p)^{1,6}. \quad (69)$$

Эта зависимость изображена на рис. 1.25.

В реальных системах такое поведение будет осуществляться лишь в тех случаях, когда флуктуации эффективны

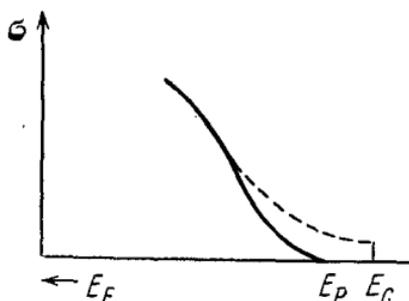


Рис. 1.25. Граница протекания  $E_p$ , демонстрирующая зависимость проводимости  $\sigma$  от  $E_F$  для фермиевского стекла. Пунктирной линией показан предполагаемый вид зависимости, когда допустимо туннелирование с краем подвижности при  $E_F = E_c$ .

на достаточно больших расстояниях, чтобы помешать туннелированию. Если же туннелирование допустимо, то край подвижности  $E_c$  с минимумом металлической проводимости (хотя и много меньшим, чем предсказанный формулой (51)), должен наблюдаться. Это связано со следующим:

1. Локализованные и протяженные\*) состояния не могут сосуществовать при одной и той же энергии, поскольку локализованные состояния будут становиться

«виртуальными связанными состояниями».

2. Протяженные состояния не могут дать нулевого значения  $\sigma(E)$ .

Возможное поведение  $\sigma$  показано пунктирной линией на рис. 1.25, хотя не было проделано никаких расчетов, которые позволили бы определить величину скачка.

### § 1.9. Неупорядоченные системы. Псевдощели и переходы металл — изолятор в некоторых жидкостях

Известны многочисленные расчеты плотности состояний в различных видах неупорядоченных веществ. В настоящей книге мы имеем дело главным образом с узкими

\*) Нелокализованные состояния. (Прим. ред).

полосами и, следовательно, с приближением сильной связи. Когда беспорядок связан с расположением потенциальных ям, а не со случайным потенциалом, как на рис. 1.17, тогда простое приближенное выражение (46) для плотности состояний  $N(E)$  уже неприменимо. Некоторые расчеты для этих случаев проделали Руссо, Стоддарт и Марч (1970), Гаспар и Киро-Лакманн (1972, 1973). Вид кривой плотности состояний, полученный Гаспаром и Киро-Лакманном, показан на рис. 1.26.

Низкоэнергетические хвосты появляются из-за групп потенциальных ям, расположенных ближе друг к другу, чем в среднем по веществу, и из-за отсутствия сингулярности Вап Хове. Минимум плотности состояний, предсказанный Лифшицем (1964; см. Мотт и Дэвис, 1971, стр. 39 русского издания) не был пайден. Эти расчеты не учитывали различия между ло-

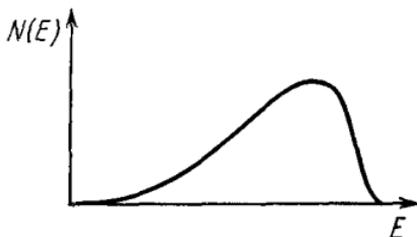


Рис. 1.23. Плотность состояний  $N(E)$  для полосы с поперечным беспорядком.

кализовапными и нелокализовапными состояпями. Были проделаны также грубые оценки (для простых моделей) интервалов локализованных состояпий (Мотт, 1970; Мотт и Дэвис, 1971), но этот вопрос пока еще в зачаточном состоянии. Два типа беспорядка могут привести к локализации. Один из них — случайное расположение атомов. По мнению автора, это создает очень узкий интервал локализации в жидкостях или стеклах, когда атомные функции  $s$ -подобны, как например, в жидких инертных газах (Мотт и Дэвис, 1971, гл. 3). Другой вид беспорядка — случайные ориентации  $p$ - или  $d$ -подобных функций, которые могут создать более широкий интервал локализации, возможно, в несколько десятых электронвольт в аморфном полупроводнике.

Для предмета настоящей книги особый интерес представляет рассмотрение ситуации для некристаллических систем, аналогичных кристаллическим иттербию и стронцию под давлением, а именно, ситуации, когда валептная полоса и полоса проводимости разделены или слабо перекрываются. Если степень перекрытия можно изменить,

меняя среднее расстояние между атомами, состав или координационное число, то в системе может происходить переход металл — изолятор. В литературе имеется много примеров, в частности, в аморфных пленках с составом  $(Mg_{1-x})_2(Bi_x)_3$ , в жидкой ртути при низких плотностях и в жидких сплавах теллура, когда координационное число

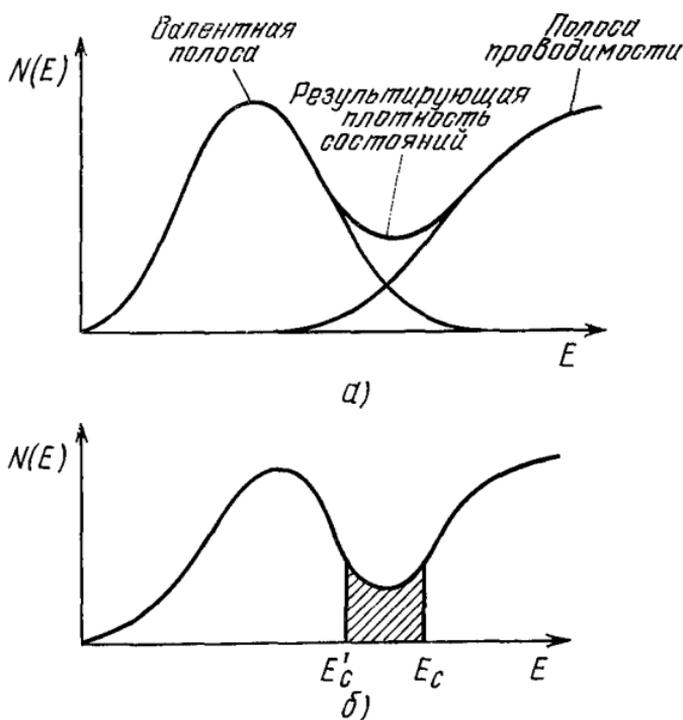


Рис. 1.27. а) Перекрывание полос, образующее псевдощель, с локализованными состояниями на уровне Ферми. б) Результирующая плотность состояний с локализованными состояниями в заштрихованной области.

меняется с температурой. Мы считаем, что переход там является переходом андерсоновского типа.

Как впервые предположил Мотт (1966), если полосы проводимости и валентная слабо перекрываются, то можно ожидать появления «псевдощели», или минимума плотности состояний (рис. 1.27). Пока перекрытие мало, можно ожидать, что плотность состояний (все они являются локализованными) представляет собой сумму вкладов, внесенных каждой из двух полос. По мере возрастания перекрытия будет достигнута точка, в которой состояния

на уровне Ферми  $E_F$  уже не являются локализованными. В этой точке ожидается появление перехода металл — изолятор андерсоновского типа. Для слабой локализации будет осуществляться проводимость за счет перескоков, описываемая формулами (55) или (57), в то время как для протяженных состояний сразу после перехода проводимость равна

$$\sigma = Ce^2/\hbar a, \quad (70)$$

где  $C$  в зависимости от координационного числа меняется в пределах от 0,1 до 0,026. Здесь  $a$  — расстояние между атомами.

Как и в п. 1.6.3 (см. (44)), введем множитель (Мотт, 1967)

$$g = N(E)/N(E)_{св},$$

так что для нелокализованных (протяженных) состояний можно записать

$$\sigma = S_F e^2 a g^2 / 12 \pi^3 \hbar, \quad (71)$$

где  $S_F$  — площадь поверхности Ферми. Подставляя  $S_F = 4 \pi k^2$ ,  $k = \pi/a$ , получим

$$\sigma = e^2 g^2 / 3 \hbar a. \quad (72)$$

Сравнивая (72) с (70), видим, что локализация происходит, когда

$$g^2 = 3 C, \text{ т. е. } \approx 0,078, \text{ если } C = 0,026. \quad (73)$$

Тогда условие локализации приближенно запишется так \*)

$$g \approx 0,25 \quad (74)$$

и минимум металлической проводимости, как раз перед тем как наступает локализация, описывается формулой (70).

Следует подчеркнуть, что если  $g$  падает значительно ниже 1 (скажем, до  $g \approx 1/2$ ), то отношение  $L/a$  будет *обязательно* порядка единицы (сравните Мотт и Дэвис, 1971, гл. 3). Если  $L/a > 1$ , то малые отклонения  $g$  от единицы не будут оказывать влияния на проводимость из-за теоремы компенсации, сформулированной Эдвардсом (1961), согласно которой

$$L = L_{\text{Займапа}}/g^2; \quad (75)$$

\*) Критерий локализации может быть больше, если беспорядок следует рассматривать как поперечный.

здесь  $L_{\text{Займана}}$  рассчитывается методами теории возмущений, как для свободных электронов. Таким образом,

$$\sigma = S_F e^2 g^2 L / 12\pi^3 \hbar = S_F e^2 L_{\text{Займана}} / 12\pi^3 \hbar.$$

Фридман (1971) дал трактовку эффекта Холла для случая, когда  $L \approx a$  и уровень Ферми лежит в псевдощели. Использованный им метод был разработан Хольштейном и Фридманом (1968) для термически активированных пере-скоков электронов, и результат зависит от числа  $z$  замкнутых треугольных траекторий вокруг данного узла. Результат, который он получил для постоянной Холла  $R_H$ , как мы уже цитировали, равен

$$R_H = C' / ecIN(E_F). \quad (76)$$

Здесь  $I$ , как и раньше, интеграл перепоса (10). Другая форма записи этой формулы имеет вид

$$R_H = C / necg, \quad (77)$$

где  $n$  — число свободных электронов на единицу объема, а  $C$  — величина, которая, согласно оценкам, несколько меньше единицы; возможно, она равна 0,7. Эта формула справедлива только для псевдощелей, но не для  $g > 1$ . По-видимому, она неверна (Мотт, 1972б), когда  $L > a$  (сравните Займац, 1967), или когда величина  $g$  соответствует перекрытию двух хаббардовских полос (гл. 4). Фридман и Мотт (1972) высказали предположение, что формула (77), возможно, правильна для «псевдощели» такого типа, в легированных металлами полупроводниках. Доступные к настоящему времени экспериментальные данные заставляют считать, что это не так (гл. 6). Во всех этих случаях следует пользоваться классической формулой

$$R_H = 1/nec. \quad (78)$$

Она, без сомнения, всегда справедлива в жидкостях (например, в Те), для которых модель псевдощели объясняет, как мы увидим, другие свойства.

Теперь мы можем подытожить полученные нами результаты, касающиеся проводимости в случае, когда Ферми-энергия лежит в псевдощели:

1. Неглубокие псевдощели (возможно с  $g > 0,7$ ). При  $L > a$  справедлива теорема компенсации (75); сопротивление и термо-э.д.с. описываются теорией Займана (1961;

Фабер, 1972). Для коэффициента Холла справедлива формула (78).

2. Псевдощели таковы, что  $g$  лежит в интервале

$$0,7 > g > 0,25.$$

Средняя длина свободного пробега соответствует случаю  $L \approx a$ , и проводимость подчиняется формуле (71). Для этого интервала значений  $g$  при расчетах коэффициента Холла следует применять некоторые модификации формулы Фридмана (77).

3. Состояния локализованы на поверхности Ферми, как это показано на рис. 1.27, б. В твердых фазах при низких температурах проводимость обусловлена термически активированными перескоками электронов и меняется по закону  $T^{1/4}$  (уравнение (59) \*). При более высоких температурах проводимость связана с возбуждением носителей на края подвижности  $E_c$  или  $E'_c$ . При высоких температурах термо-э.д.с. меняется по закону

$$\frac{k_B}{e} \left[ \frac{E_c - E_F}{k_B T} + \text{const} \right],$$

а при низких температурах в режиме перескоков должна быть маленькая «металлическая» термо-э.д.с. типа (64).

4.  $N(E_F)$  равна нулю или мала (коэффициент  $g$  мал). Тогда при высоких температурах проводимость полностью определяется носителями, возбужденными на край подвижности  $E_c$  и'

$$\sigma \approx \sigma_0 \exp \left[ - \frac{E_c - E_F}{k_B T} \right], \quad (79)$$

где  $\sigma_0 = 0,026 e^2/\hbar a$ . Или наоборот (особенно это относится к аморфным полупроводникам) проводимость может быть связана с возбуждениями на локализованные состояния на дне полосы проводимости ( $E = E_a$ ), где ожидается перенос заряда путем перескоков. В таком случае проводимость имеет более общий вид

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ - \frac{E_c - E_F}{k_B T} \right] + \sigma_1 \exp \left[ - \frac{E_a - E_F + w}{k_B T} \right],$$

\*) См. также формулу (60). (Прим. ред.)

где  $\sigma_0 \gg \sigma_1$ , а  $w$  — малая энергия перескока, которая стремится к нулю при низких температурах. Согласно этой формуле зависимость  $\ln \sigma (1/T)$  выглядит так, как это показано на рис. 1.28, и имеет излом, обозначенный на рисунке буквой  $H$ . Обсуждение теории см. у Мотта и Дэвиса (1971, гл. 2 и 7), а экспериментальные наблюдения тако-

го поведения см. в работе Ле Комбе, Мадана и Спира (1972).

Переходы металл — изолятор в жидкостях, включающие все четыре описанные выше ситуации, подробно обсуждены у Мотта (1970) и Мотта и Дэвиса (1971, гл. 3) \*). Наиболее поразительные подтверждения справедливости теоретических предсказаний получены в работах Варрена (1970а, б; 1971, 1972), в которые включены исследования на  $\text{In}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  и на жидком теллуре. В этих веществах по

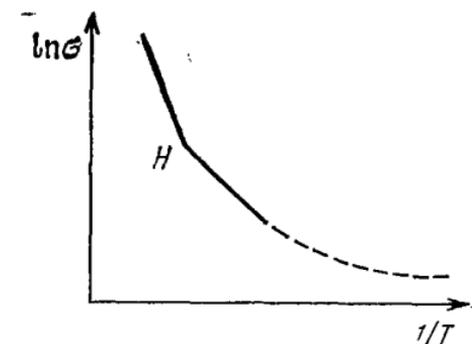


Рис. 1.28. Зависимость  $\ln \sigma$  от  $1/T$  для аморфных полупроводников в случае, когда  $N(E_F)$  мала. Пунктирная линия соответствует перескокам электронов с энергиями, близкими к  $E_F$ , которая будет отсутствовать, если  $N(E_F)$  пренебрежимо мала.

мере повышения температуры происходит постепенный переход от полупроводникового к металлическому поведению. Подобное явление наблюдается и на сплавах  $\text{Te} - \text{Se}$  (Перроп, 1967). В случае жидкого  $\text{Te}$  известно, что изменение электрического поведения сопровождается изменением координационного числа от 2 до 3 (Кабан и Фридель, 1971). В работе Варрена коэффициент  $g$  выведен непосредственно из сдвига Найта  $K$ .  $K$  пропорционален  $g$ ,  $g$  и  $K$  возрастают с  $T$ . На рис. 1.29 показана зависимость проводимости от коэффициента  $g$  (меняющегося с температурой), а также увеличение скорости релаксации (точнее, отношения скорости релаксации к ее величине, предсказанной Корринга). Вблизи  $g \approx 0,2$  наблюдается довольно резкое изменение наклона кривой, которое Варрен интерпретировал как начало локализации. Варрен получил для

\*) См. также обзор Алексева и др. (1972). (Прим. ред.)

«минимальной металлической проводимости» величину

$$\sigma_{\min} = (200 \pm 70) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1},$$

что хорошо согласуется с предсказанной нами величиной. В области перед локализацией хорошо выполняется соотношение  $\sigma \propto K^2$ , как и другое предсказание теории относительно того, что уширение Корринга пропорционально  $\sigma$ ,

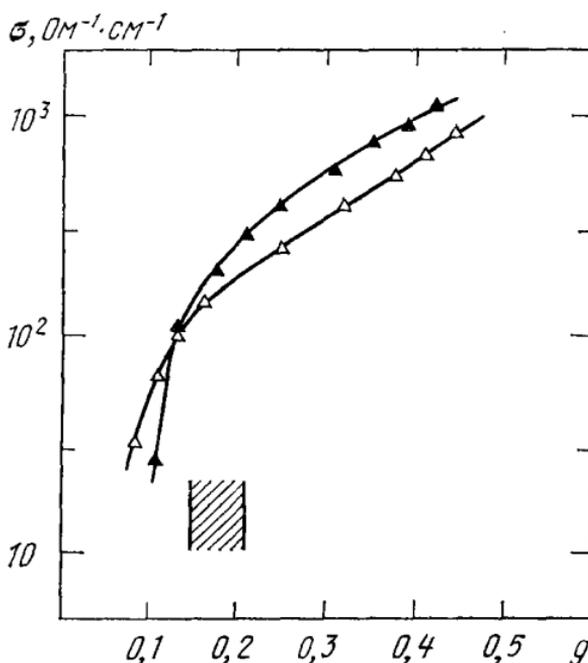


Рис. 1.29. Зависимость удельной проводимости от коэффициента  $g$ , выведенного из сдвига Найта  $K$  для  $\text{In}_2\text{Te}_3$  (темные треугольнички) и  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  (светлые треугольнички) (Варрен, 1971). Локализация начинается в заштрихованной области значений  $g$ .

а следовательно и  $K^2$ . С другой стороны, для жидких  $\text{Te}$  и  $\text{Te} - \text{Se}$  формула Фридмана (77) для коэффициента Холла не выполняется:  $R_H$  пропорционален  $1/K^2$  (а не  $1/K$ ) и поэтому  $\mu_H$  константа \*). У нас нет объяснений этого факта, кроме трактовки Коэна и Джорджера (1973), которые отказались от модели псевдощели в пользу полуклассической модели протекания; однако последняя неспособна

\*) Здесь  $\mu_H$  — холловская подвижность,  $\mu_H \approx \sigma R_H$ . (Прим. ред.)

объяснить результаты Варрена, касающиеся времени релаксации (Мотт, 1974а, б).

Резкая разница в поведении сдвига Найта при андерсоновском переходе в жидкостях и в твердых телах не является неожиданностью в модели псевдощели (Мотт, 1972б, 1974в) (рис. 1.30). По мере того, как волновые функции на уровне Ферми меняются от протяженных к локализованным, благодаря изменению

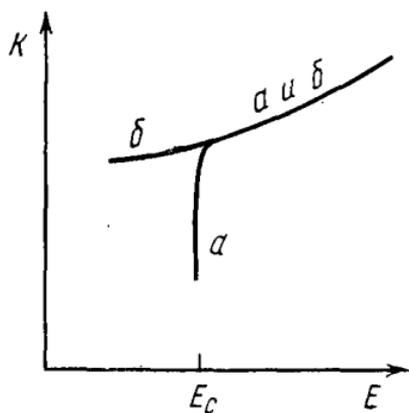


Рис. 1.30. Ожидаемое поведение сдвига Найта  $K$  в некристаллических твердых телах ( $a$ ) и в жидкостях ( $b$ ), когда  $E_F$  перескакивает  $E_c$ , создавая андерсоновский переход.

какого-нибудь параметра, никакого разрыва непрерывности в  $N(E_F)$  или в парамагнетизме Паули не ожидается (Тоулесс, 1972). Тогда на немагнитической стороне от перехода паулиевская восприимчивость равна  $2\mu^2 N(E_F)$ , как и на металлической стороне от него. Но если под влиянием магнитного поля  $H$ ,  $H\mu N(E)$  электронов в единице объема изменит направление спина, то занятая ими доля объема будет равна

$$\frac{4\pi}{3} H\mu N(E) \alpha^{-3}. \quad (80)$$

Тогда, что касается сдвига Найта, только такая доля ядер будет «чувствовать» результирующее поле. На эти ядра будет действовать сильное поле, которое не зависит от  $H$ , но растет по мере возрастания  $\alpha$ . Таким образом, на кривой ЯМР должно быть видно расщепление  $\Delta H$ , не зависящее от  $H$ , но быстро возрастающее по мере роста  $c_0 - c$ , причем  $\Delta H$  прямо пропорционально  $(c_0 - c)^{1,8}$ . Две линии будут иметь сравнимую интенсивность, когда произведение (80) близко к единице. Поскольку  $2N(E)\mu^2$  — паулиевская восприимчивость  $\chi$ , то это соответствует условию

$$H\chi \approx \mu\alpha^3.$$

Если  $1/\alpha$  больше расстояния между центрами, как это и должно быть вблизи перехода, то записанное условие будет выполнено в полях, много меньших чем те, которые

нужны для насыщения. Пример такого поведения (в системах Si : P) приведен в гл. 6.

В жидкостях, когда  $E_F$  пересекает край подвижности  $E_c$ , не ожидается никакого скачка в сдвиге Найта, поскольку масштаб времени в ядерном резонансе велик по сравнению со временем, в течение которого движение атомов будет менять положение локализованных состояний. Если принять ту интерпретацию, которую дал Варрен своим измерениям на жидких сплавах теллура, то никакого скачка  $K$  действительно не происходит.

Другие примеры (ср. Мотт, 1972в) перехода металл — изолятор, связанного с разделением полосы проводимости и валентной полосы, приведены в работах Хензела и Франка (1968) и Шмутцлера (1972). Они посвящены измерениям проводимости и термо-э.д.с. жидкой ртути при температурах вплоть до  $1550^\circ\text{C}$ . Эти величины измерены при различных температурах для плотностей между 12 и  $5\text{ г/см}^3$  \*). При более низких плотностях вещество вело себя как полупроводник. Переход металл — изолятор, где металлическая проводимость превращается в проводимость, обусловленную перескоками электронов, может быть наиболее убедительно описан, если воспользоваться теорией Фридмана для эффекта Холла в случае, когда уровень Ферми  $E_F$  расположен в псевдощели (уравнение 77), а также для объяснения экспериментов Ивеца и Джортнера (1972). На рис. 1.31, а показана зависимость постоянной Холла и проводимости от плотности по данным этих авторов. Формулы Фридмана должны быть справедливы только если  $L \approx a$ . Если  $L > a$ , то псевдощель не будет влиять на  $R_H$ . Из кривой  $R/R_{\text{св.эл}}$  мы делаем вывод, что  $L \approx a$ , когда  $d \approx 11\text{—}12\text{ г/см}^3$ . На рис. 1.31, а видно, что проводимость близка к  $2000\text{—}3000\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , т. е. лишь немного меньше предсказанной величины. Если рассмотреть результаты для плотности  $9\text{ г/см}^3$ , то  $g \approx 1/3$  при  $C = 0,7$ .

Проводимость тогда должна быть равна  $3000/3^2 = 330\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , что опять же близко к наблюдаемой величине.

Примерно при таком значении проводимости ожидается появление андерсоновской локализации, и для твердых тел должен существовать интервал плотностей, где прово-

\*) См. также обзоры Алексеева и др. (1972, 1976). (Прим. ред.)

димось связана с перескоками электронов. Она предшествует той области, где доминирующий вклад в ток начнет

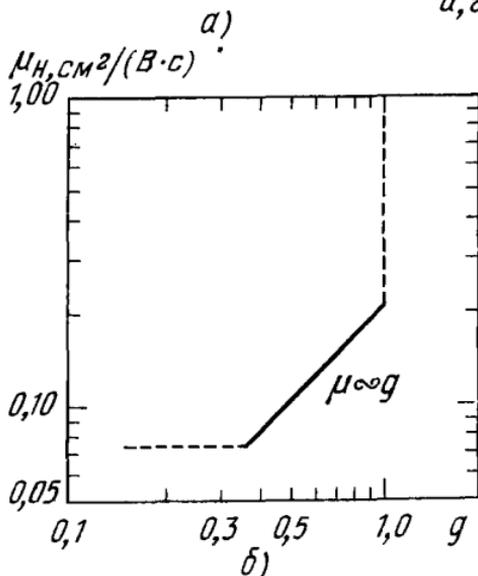
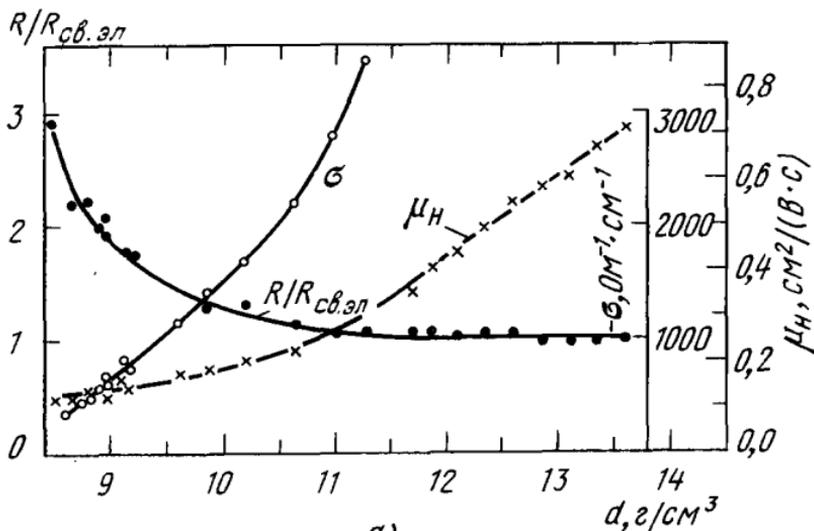


Рис. 1.31. а) Зависимости коэффициента Холла, холловской подвижности и проводимости ртути от плотности (Ивен и Джорджел, 1972). б) Холловская подвижность ртути как функция коэффициента  $g$ ; видно, что, при  $g$  меньших 0,3, она постоянна (Ивен и Джорджел, 1973). Подвижность нормирована делением на  $(d_0/d)^{1/3}$ , где  $d_0$  и  $d$ —плотности.

давать возбуждение электронов на край подвижности и установится полупроводниковое поведение вещества. Мотт

и Дэвис (1971, гл. 3) высказали предположение, что в жидкостях процесс перескоков маловероятен и что локализованные носители могут дрейфовать через жидкость по мере того, как меняется местоположение локализованных состояний. Вполне возможно, что это является причиной (Мотт, 1974б) внезапного изменения постоянной  $\mu_H$ , показанного на рис. 1,31, б, когда  $\sigma$  падает ниже  $\approx 300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (из Ивена и Джортнера, 1973)\*).

Описанные здесь явления наблюдаются, когда плотность значительно выше критической плотности ртути. Вблизи критической точки вещество является полупроводником и проводимость обусловлена электронами, возбужденными на  $E_c$ . Кроме того, модель относится лишь к случаю невзаимодействующих электронов. В гл. 6 мы обсудим, почему мы считаем модель подходящей для Hg, но не для Cs или металл-аммиачных растворов.

Другие примеры псевдощели, на этот раз в твердых телах, даны в работах Феррье и Херрелла (1969) и Сика и Феррье (1974), посвященных аморфным сплавам  $\text{Mg}_{3-x}\text{V}_{1+2x}$ . В них при  $x = 0$ , энергия Ферми лежит в псевдощели, и проводимость обусловлена перескоками. Когда  $x$  меняется,  $E_F$  перемещается в область нелокализованных состояний, энергия активации исчезает и  $\sigma_{\min}$  становится порядка  $1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

### § 1.10. Флуктуации вблизи критической точки

Вблизи критической точки в системе газ — пар или вблизи критической точки растворимости в растворе следует ожидать появления дальнедействующих флуктуаций плотности или концентрации, которые влияют на электрические свойства, особенно на термо-э.д.с. Томас и др. (1972) описали аномалии термо-э.д.с. при температурах, отличающихся на несколько градусов от температуры перехода порядок — беспорядок в  $\beta$ -латупи. Фридман (1973) обсудил крутое падение термо-э.д.с. за критической ртути, которое наблюдали Дюккерс и Росс (1972), а также Ивен и Джортнер (1973). Он полагал, что флуктуации

\*) Подробный обзор новейших экспериментальных данных по переходу металл — полупроводник в жидких полупроводниках и металлах в за критической области см. в работе Алексева и др. (1976). (Прим. ред).

между областями с высоким и низким сопротивлением проявляются в повышении края подвижности  $E_c$ , так что проводимость обусловлена скорее электронами на уровне Ферми, чем электронами на краю подвижности. Так как энергия Ферми будет расположена вблизи минимума псевдощели, то это, согласно формуле (64), должно дать маленькую термо-э.д.с.

С нашей точки зрения, флуктуации плотности вблизи критической точки, или концентрации в растворе, имеющем интервал растворимости (сравните с раствором  $\text{Na} - \text{NH}_3$ , обсужденным в гл. 6), должны быть описаны следующим образом. Если  $G(r)$  — полная функция корреляции между парами частиц, находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга, то  $G$  спадает по закону

$$G(r) \propto r^{-1} \exp(-r/\xi)$$

(Стенли, 1971, стр. 164 русского издания), где  $\xi$  называется длиной корреляции. В жидкости вблизи критической точки  $\xi$  приближенно имеет вид

$$\xi = a (nk_B T \chi - 1)^{1/2}, \quad (81)$$

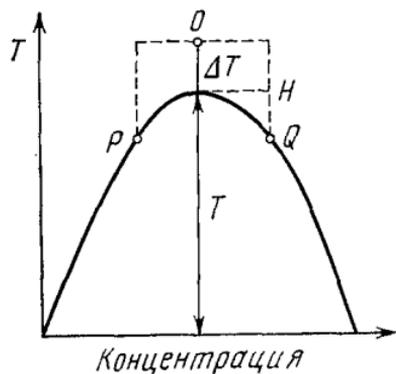
где  $\chi$  — сжимаемость, а  $n$  — число атомов на единицу объема. Следует отметить, что  $\xi/a$  больше 1 только в случае, если  $\chi$  больше величины, рассчитанной из закона

Бойля для идеального газа.  $\chi$  стремится к бесконечности как  $1/\Delta T$  при температуре, которая на  $\Delta T$  градусов отличается от критической температуры, так что выражение (81) эквивалентно формуле Каданова и др. (1967)

$$\xi = a (T/\Delta T)^{1/2},$$

хотя возможны и другие показатели степени. Значительные эффекты ожидаются, лишь когда  $\Delta T/T$  меньше, чем  $\approx 0,1$ .

Рис. 1.32. Иллюстрация кривой сосуществования и критической точки в жидком растворе с интервалом растворимости.



Подобные же формулы применимы и к критическим точкам растворимости в растворе, и это проиллюстрирова-

но на рис. 1.32. В точке, обозначенной на рис. 1.32 буквой  $O$ ,  $\xi$  должна описываться формулой (81), а величина флуктуаций — соответствовать длине  $PQ$  на этом рисунке.

Теория (см. Стенли, там же) показывает, что если силы взаимодействия между атомами — короткодействующие, то кривая сосуществования имеет вид ( $PQ = y$ ,  $HQ = x$ )

$$y = x^\beta, \quad \beta \approx 0,3,$$

и Стенли (стр. 42 русского издания) приводит кривые такого типа для инертных газов. Однако, если эти силы являются дальнедействующими с радиусом действия  $l$ , то, как показал Кониглио (1972а, б), кривая имеет такую форму, лишь если  $(T - T_c)/T_c < (a/l)^6$ . Для металл-аммиачных растворов, которые мы обсудим в гл. 6, режим с  $\beta = 0,3$  распространяется лишь на очень небольшую область от критической точки растворимости, а граница двухфазной области уже ведет себя так, что  $\beta = 1/2$ . Мы считаем, что в полуметаллах, где число посетителей мало, и в валентной полосе, и в полосе проводимости,  $l$  должна быть дебаевской длиной экранирования, равной  $1/q$ , где  $q$  взято из (22). Такие большие значения  $l$ , а, следовательно, маленькие области, в которых  $\beta \approx 1/3$ , ожидаются для всех жидких металлических систем вблизи перехода металл — изолятор.

### § 2.1. Введение

В твердых телах электроны взаимодействуют и друг с другом, и с колебаниями кристаллической решетки. Влияние взаимодействия между электронами на возникновение магнитных моментов и переходов металл — изолятор является главной темой настоящей книги. Взаимодействие с фононами также играет важную роль, особенно, в оксидах переходных металлов. В этой главе рассматриваются оба вида взаимодействия.

### § 2.2. Взаимодействие с фононами и образование поляронов

Фононы (колебания решетки) в твердых и жидких проводниках действуют следующим образом на движущиеся электроны или дырки:

1. В металлах или полупроводниках они могут привести к переходам из состояния с одним значением волнового числа в состояние с другим  $k$ , определяя таким образом, важную часть электрического сопротивления. Этот эффект описан в большинстве учебников (см., например, Займан, 1964) и здесь обсуждаться не будет.

2. Они могут передать энергию электронам, находящимся в донорных центрах, возбуждая их при этом в полосу проводимости, и, наоборот, приобрести энергию при захвате электрона \*).

3. В аморфных полупроводниках и «фермиевских стеклах» они могут обмениваться энергией с электронами, перемещая их от одного локализованного состояния к другому (термически активированное перескакивание, § 1.7).

\*) На донорный уровень. (Прим. ред.)

4. Они могут взаимодействовать с электронами или дырками в узкополосном полупроводнике или полуметалле, образуя поляроны.

Поведение поляронов достаточно важно для окислов и аналогичных им веществ, чтобы мы обсудили его в этой книге. Здесь рассматриваются \*) некоторые их свойства, главным образом, в применении к окислам переходных металлов \*\*).

В полярных веществах полярон — это область вокруг электрона, находящегося в полосе проводимости, в которой вещество поляризовано электроном (это понятие впервые ввел Ландау, 1933). Поле вокруг электрона, с которым он взаимодействует, описывается потенциальной функцией вида

$$\begin{aligned} V(r) &= -e^2/\kappa_p r, \quad r > r_p; \\ V(r) &= -e^2/\kappa_p r_p, \quad r < r_p, \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$\frac{1}{\kappa_p} = \frac{1}{\kappa_\infty} - \frac{1}{\kappa},$$

а  $\kappa_\infty$  и  $\kappa$  — высокочастотная и статическая диэлектрические проницаемости. В принципе  $r_p$  определяют путем минимизации энергии полярона, которая состоит из энергии электрона, находящегося в потенциальной яме полярона,

$$-\frac{e^2}{\kappa_p r_p} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* r_p^2},$$

и энергии, необходимой для поляризации среды,  $e^2/2\kappa_p r_p$ ; здесь  $m^*$  — эффективная масса. Если  $r_p$  больше параметра решетки, то полярон называют «большим», или поляроном Фрелиха, и его свойства зависят от безразмерной константы связи  $\alpha$ , определяемой выражением \*\*\*)

$$\alpha^2 = \left(\frac{e^2}{\kappa_p}\right) \left(\frac{m^*}{2\hbar^3 \omega_0}\right)^{1/2}.$$

Трактовка, приведенная здесь, в этом случае практически

\*) Подробнее см. Мотт и Дэвис (1971, гл. 4). Остин и Мотт (1969), Апфель (1968) и Эмин (1973 а, б).

\*\*) См. также монографию Пекара (1951), который впервые ввел термин «полярон» (Пекар, 1946). (Прим. ред.)

\*\*\*) Обзор свойств полярона Фрелиха дан в сборнике под редакцией Девриза (1972).

применима. Приближения, основанные на применении константы связи (которая *не* содержит параметра решетки), становятся непригодными, когда  $r_p$  достигает величины  $a$ . Полярон называют малым поляроном, когда  $r_p$  достигает предельного размера

$$r_p = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{6N} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

где  $N$  — число узлов в единице объема. Для явлений, описанных в этой книге, существенны только малые поляроны. Их энергия равна  $-W_p$ , где

$$W_p = \frac{e^2}{2\kappa_p r_p}.$$

Малый полярон имеет следующие свойства:

1. При высоких температурах ( $T > \Theta_D/2$  \*) он движется «перескоками», причем частота, с которой он «перескакивает» от одного узла к другому, равна

$$\omega \exp(-W_H/k_B T), \quad (3)$$

где

$$W_H = \frac{1}{4} \frac{e^2}{\kappa_p} \left( \frac{1}{r_p} - \frac{1}{R} \right), \quad (4)$$

а  $R$  — расстояние от одного узла до другого.  $W_H$  — энергия того промежуточного состояния, когда тепловые флуктуации уменьшают глубину потенциальной ямы (1) и создают пустую потенциальную яму на соседнем узле, так что электрон может резонировать между двумя ямами. Формула (3) справедлива только в адиабатическом приближении, которое означает, что электрон может переместиться назад или вперед несколько раз в течение периода времени, когда две ямы имеют одинаковую глубину \*\*).

\*)  $\Theta_D$  — температура Дебая. (Прим. ред.)

\*\*) Следует, таким образом, подчеркнуть, что формулы (3) и (4) носят не общий, а модельный характер (см, например, Хольштейн, 1959), типа модели адиабатических потенциалов для локального движения решетки около локализованного электрона. В общем случае предэкспоненциальный множитель в (3) может заметно зависеть от интеграла  $I$  [см. формулу (10) гл. 2], тем самым отличаясь от величины  $\omega$ . Величина же  $W_H$  в (3) и (4) может при этом иметь добавочное слагаемое к выражению (4) типа  $-\alpha I$  (где  $\alpha \approx 1$ ) [см. работу Эмина и Хольштейна (1969), а также монографию Зырянова и Клигера (1976), стр. 165 и 271]. Эти замечания также относятся и к формуле (5). (Прим. ред.)

2. При низких температурах ( $T < \Theta_D/2$ ) электрон движется от узла к узлу без помощи термической активации, причем нулевая энергия  $\hbar\omega/2$  заменяет тепловые колебания. Частота перескакивания теперь равна (Хольштейн, 1959) \*)

$$\omega \exp\left(-\frac{W_H}{\hbar\omega/2}\right). \quad (5)$$

Это можно показать из элементарных соображений. То искажение окружающей среды, которое приводит к промежуточному состоянию с энергией  $W_H$ , может быть описано как простое гармоническое движение с параметром смещения  $\xi$ , потенциальной энергией  $p\xi^2/2$  и волновой функцией  $\Psi = \text{const} \cdot \exp(-\alpha\xi^2)$ . Тогда вероятность  $|\Psi|^2$  конфигурации с потенциальной энергией  $W_H$  равна

$$\exp\left(\frac{-2\alpha W_H}{p/2}\right),$$

и, подставляя константы, легко получить, что  $4\alpha/p = 2/\hbar\omega$ .

Весьма сходная ситуация осуществляется в динамическом эффекте Яна — Теллера, где захваченный электрон, который вызывает искажения окружающей среды, перескакивает между двумя конфигурациями с частотой, описываемой формулой (5). Доказательства можно найти в обзоре Штурге (1967, уравнение (8.7)).

Формулы, подобные (5), широко применяются для описания движения системы через активированное промежуточное состояние и будут использованы при обсуждении эффекта Кондо в гл. 3. Для поляронов эффект заключается в том, что допускается движение в энергетической полосе при низких температурах с точно определенным волновым числом  $k$ , но с увеличенной эффективной массой  $m_p$ , которая определяется из выражения

$$\frac{m_p}{m^*} = \left[ \frac{\hbar}{2m\omega R^2} \right] \exp\left(\frac{W_H}{k_B\Theta_D/2}\right). \quad (6)$$

Множитель в квадратных скобках равен примерно 3;  $m^*$  — эффективная масса в неискаженной решетке. Малый

\*) Проблема малых поляронов детально рассмотрена также в монографии Зырянова и Клигера (1976) в гл. V и VI, где цитируются и обсуждаются многие советские и зарубежные работы, которые не упоминаются в настоящей книге. (Прим. ред.)

полярон для  $T < \Theta_D/2$  будет рассеиваться фононами. Зависимость его подвижности от  $1/T$  показана на рис. 2.1.

Эти формулы могут привести к большому увеличению массы, примерно в 10 раз, даже когда  $W_H$  порядка  $\hbar\omega/2$ , так что мало вероятно, что перескакивание будет наблюдаться даже при высоких температурах \*). Частицы со значительным увеличением массы ( $\approx 10$ ), но без наблюдаемых перескакиваний, мы будем называть «тяжелыми поларонами».

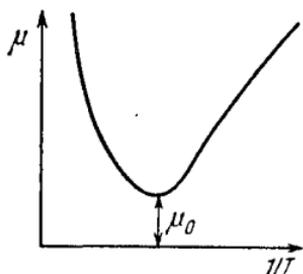


Рис. 2.1. Зависимость подвижности  $\mu$  поларона от  $1/T$ . Минимальная подвижность, соответствующая  $T \approx \Theta_D/2$ , равна

$$\mu_0 = \frac{\omega e a^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{W_H}{k_B T}\right).$$

Радиус поларона, если он больше, чем в формуле (2), очень чувствителен к  $m^*$ , или точнее, к ширине полосы неискаженной решетки. Особенно заметный эффект наблюдается в веществах типа NiO, где носителями являются ионы  $Ni^{3+}$  и где дырки движутся от одного иона  $Ni^{2+}$  к другому \*\*). Увеличение массы для свободного носителя сравнительно мало ( $\approx 5$ ), тогда как связанный носитель, совершающий перескоки вокруг иона Li в доступные для него узлы \*\*\*) , ведет себя как малый поларон, для движения которого необходима энергия активации (Босман и ван Дааль, 1970 и гл. 5 настоящей книги).

Малый поларон обычно связан с донором (или акцептором), расположенным в узле решетки на расстоянии  $R$  от него, и энергия связи равна

$$W = e^2/\kappa R, \quad (7)$$

где  $\kappa$  — статическая диэлектрическая проницаемость. Обычная формула для энергии связи электрона в полупроводни-

\*) Анализ этой задачи см. у Суми (1972).

\*\*) Это утверждение автора не согласуется с выводами работы Эмица и Хольштейна (1969) [см. также монографию Зырянова и Клингера (1976)], поскольку, согласно их расчету, перескоки преобладают, по крайней мере при  $T \geq \hbar\omega/2$ . (Прим. ред.)

\*\*\*) При легировании металла NiO окислом  $Li_2O$  (см. ниже). (Прим. ред.)

ках, а именно

$$W = m_p e^4 / 2 \hbar^2 \kappa^2,$$

где  $m_p$  — эффективная масса полярона, будет верна, только если боровский радиус

$$\kappa \hbar^2 / m_p e^2$$

больше, чем  $R$ . Так как  $m_p/m$  по предположению велико, то это случится, только если диэлектрическая проницаемость  $\kappa$  очень велика. Наиболее очевидным примером такой ситуации служат легированные титанаты, где  $\kappa \approx 1000$ , а вырожденный электронный газ наблюдается для концентрации носителей, большей  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Это мы обсудим ниже в § 6.4.

В гл. 5 мы покажем, что в NiO, легированном Li<sub>2</sub>O, энергия связи будет типа (7), причем положительная дырка, которая нейтрализует отрицательный заряд и создается за счет замещения иона Ni<sup>2+</sup> ионом Li<sup>+</sup> находится на соседнем ионе Ni. То же самое, по-видимому, справедливо для Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированного V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который является хорошим проводником. Если это так (см. также стр. 245 настоящей книги), то должно быть энергетически выгодно образование ионов V<sup>2+</sup> (3d<sup>3</sup>) и Ti<sup>4+</sup> (3d<sup>0</sup>). Противоположная ситуация справедлива для V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированного Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ионы V<sup>3+</sup> не переносят заряда никаким способом (гл. 5).

Если полярон может перемещаться между двумя узлами с одинаковыми энергиями, то состояние системы (электрон + фононы) будет расщепляться на два состояния с положительной и отрицательной четностью, разделенных энергией  $\Delta E \approx \hbar^2 \pi^2 / m_p a^2$ , которая может быть совсем малой, если  $m_p$  — велика. Поляризуемость такой системы приведет к образованию в поле  $F$  электрического дипольного момента порядка

$$\begin{aligned} e^2 F a^2 / \Delta E \quad (k_B T < \Delta E); \\ e^2 F a^2 / k_B T \quad (k_B T > \Delta E). \end{aligned} \quad (8)$$

Для обсуждения вопроса об энергетических потерях в такой ситуации см. Остин и Мотт (1969), Босман и ван Дааль (1970). Аналогичные случаи для магнитных моментов в системах, которые подобно CuMn обнаруживают эффект Кондо, рассмотрены в § 3.7.

Поскольку поляроны тяжелые, то газ поляронов в полосе проводимости или валентной полосе окисла переходного металла может оставаться невырожденным и при достаточно умеренных температурах, даже при высокой концентрации частиц. В этой книге мы приводим примеры как вырожденного, так и невырожденного газов, в частности в окислах со смешанной валентностью. Следует подчеркнуть, что поляронная концепция справедлива лишь в том случае, когда число носителей ( $n$ ) меньше, и по-видимому, значительно меньше, чем число узлов ( $N$ ), так что каждый носитель имеет вокруг себя достаточное число узлов, которые он может «поляризовать». Невырожденный газ должен обладать следующими свойствами: термо-э.д.с.  $\alpha$  описывается формулой Хейкеса

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \ln [(1 - c)/c], \quad (9)$$

где  $c = n/N$ . Энтропия равна

$$S = Nk_B c [\ln (1/c) - 1], \quad (10)$$

а удельная теплоемкость равна нулю. Если же газ вырожден, то нужно применять обычные формулы для теплоемкости и термо-э.д.с. металла, но с увеличенной эффективной массой.

Если  $c$  больше, чем  $\approx 0,1$ , то два полярона одинакового знака будут конкурировать с теми же ионами (Мотт,

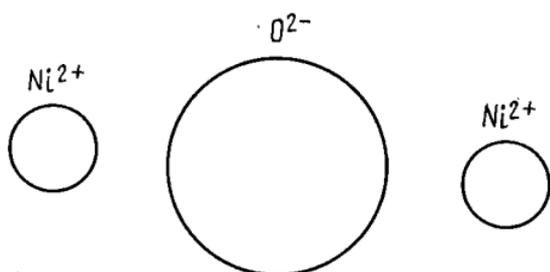


Рис. 2.2. Два узла для полярона в  $NiO$ , соседние с ионом кислорода.

1973б). Рассмотрим, например, два полярона, помещенные (как показано на рис. 2.2) в узлах, ближайших к иону кислорода. Последний не будет смещаться, так что потенциал отталкивания должен быть ближе к  $ke^2/\kappa_{\infty}r$ , чем к  $e^2/\kappa r$ .

На этом основании автор настоящей книги (1969, 1973б) указал, что энергия полярона  $|W_p|$  должна довольно быстро падать, когда  $c$  становится больше 0,1. Это утверждение должно быть справедливо и для вырожденного и для невырожденного газа. Если  $c$  вырастает выше указанного значения, то должна появиться тенденция к вигнеровской кристаллизации или к некоторому типу упорядочения, описанному для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в гл. 4.

Это имеет интересные следствия для случая переходов металл — изолятор, связанных с расщеплением полос, если поляроны образуются в полупроводниковой фазе. Если ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  неспамного (в несколько  $k_B T$  раз) больше, чем  $2W_p$ , то при повышении температуры, или при уменьшении  $\Delta E$ , около 10% узлов окажутся заполненными поляронами. Если это имеет место за счет роста температуры, то газ будет невырожденным, причем энтропия (10) будет непосредственной причиной, вызывающей любое изменение объема или отношения  $c/a$ , которое уменьшает  $\Delta E$ . Условия, при которых ожидается такое явление, следующие: 1) имеются две сравнительно узких полосы для неискаженной решетки ( $B \lesssim 1$  эВ), так что поляроны будут образовываться; и 2) вероятность  $d-d$ -перехода между этими полосами сравнительно мала, так что  $\kappa_\infty$  в формуле (1) не слишком велика, а энергия  $W_p$  по-прежнему равна нескольким десяткам электровольт.

Самый наглядный пример такого поведения дает  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , который будет рассмотрен ниже в гл. 5. На рис. 2.3 показана температурная зависимость сопротивления  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  по Абрахамсу (1963). На рис. 2.4 (см. также рис. 5.4) показан вид энергетических полос для этого вещества, имеющего структуру корунда, предложенный Хенигом (1968). Полоса  $d$  ( $a_{1g}$ ), содержащая один электрон на атом, лежит ниже других полос. Из экспериментальных значений энергии активации, полученных путем измерения проводимости при низких температурах, Хениг оценил, что ширина запрещенной полосы равна 0,02—0,06 эВ. Мы полагаем, что это есть величина разности  $\Delta E - 2W_p$ . Отношение  $c/a$  быстро убывает в области, где  $\sigma$  растет; считается, что это уменьшает  $\Delta E$  (Гудинаф, 1971; гл. 5) и связано с энтропией поляронов (10).

Вызывает удивление сравнительно высокая проводимость ( $\sigma \approx 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) невырожденного газа тяжелых

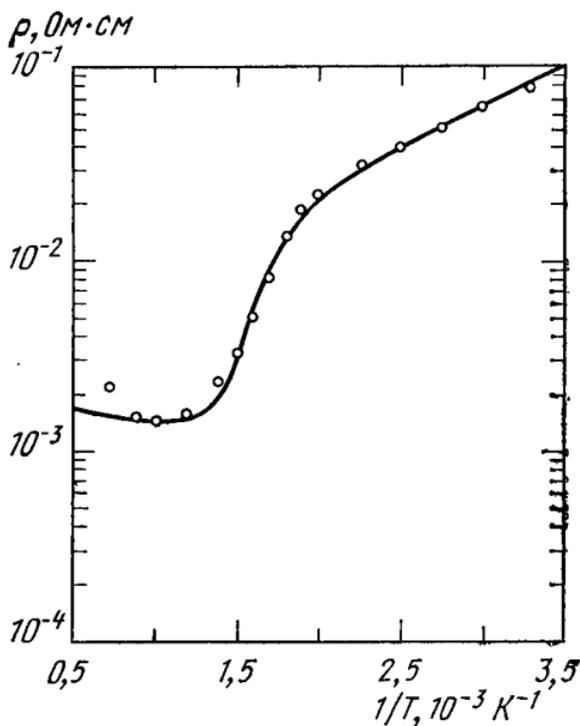


Рис. 2.3. Зависимость удельного сопротивления  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  от  $1/T$  (Ван Зандт и др., 1968).

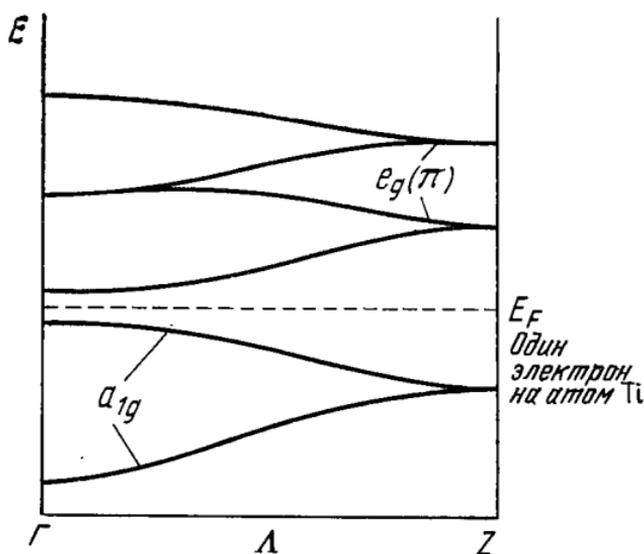


Рис. 2.4. Структура энергетических полос  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , получающаяся из уровней вдоль оси симметрии  $\Gamma - \Lambda - Z$  зоны Бриллюэна структуры корунда;  $e_g(\pi)$  и  $a_{1g}$  — стандартные теоретико-групповые обозначения. По оси ординат отложена энергия в произвольных относительных единицах.

поляронов. Если пользоваться формулой (§ 1.6)

$$\sigma = ne^2L/mv = S_{Fe^2}L/12\pi^3\hbar,$$

то проводимость не зависит от  $m$ . Несколько большее значение  $v$  для невырожденного газа приведет к небольшому понижению  $\sigma$ . Однако для  $n = 0,1 N$  величина  $\sigma$ , приведенная выше, означает, что  $L \approx 2-3$  параметрам решетки, что кажется разумным, если  $T$  ниже, чем  $\Theta_D/2$ , и если при рассматриваемой температуре отсутствуют термически активированные перескоки. Можно всегда ожидать, что  $\sigma$  будет падать с ростом температуры, по мере того как  $T$  приближается к  $\Theta_D/2$  снизу, по причине, которая иллюстрируется на рис. 2.1; и это действительно видно из результатов, приведенных на рис. 2.3.

Наша оценка, что около 10% узлов занято носителями, по-видимому, подтверждается ростом магнитной восприимчивости при переходе через точку превращения

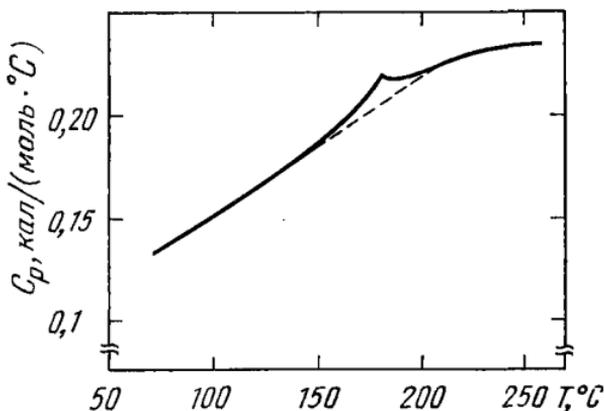


Рис. 2.5. Температурная зависимость теплоемкости  $C_p$  для  $Ti_2O_3$  (Гудинаф, 1963).

(Гудинаф, 1963, стр. 216 русского издания), которая для  $V_2O_3$  равна примерно 1 СГСМ/моль до перехода и 5 СГСМ/моль после перехода, и энтропией (около 0,2 кал/(моль·К)), которая получена из данных по теплоемкости, показанных на рис. 2.5. Если подставить это значение энтропии в (10), то получится  $s \approx 0,07$ .

Если обратиться снова к вырожденным газам, то, за исключением предельного случая легированных титана-

тов (§ 6.5), всегда может оставаться открытым вопрос — следует ли их описывать, пользуясь нормальной массой, увеличенной за счет взаимодействия с фононами \*), или рассматривать их как вырожденный газ поляронов \*\*). С какой бы точки зрения мы ни взглянули на эти вещества, увеличенная эффективная масса будет способствовать андерсоновской локализации при наличии любого типа беспорядка. Поэтому модель особенно подходит для неупорядоченных сплавов, содержащих ионы переходного металла смешанной валентности. Примером такой системы служит  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ , которую исследовали Дужье и Касало (1970). Их данные приведены на рис. 6.20 и 6.21. Теоретическое обсуждение результатов дано Моттом (1972б), и оно будет рассмотрено в гл. 6. Проводимость для малых значений  $x$  ведет себя как  $\exp(-\Delta E/k_B T)$ , а исчезновение  $\Delta E$  с ростом  $x$  описано, как андерсоновский переход и должно подчиняться закону (§ 1.7)

$$\Delta E \sim (x_0 - x)^{2/5}.$$

Оптические свойства поляронов широко обсуждались в литературе. Самые последние исследования и ссылки на более ранние работы приведены у Остина (1972) и Рейка (1971). Многие из этих работ имеют дело с переходами, в которых электрон, под действием света и тепловых или нулевых колебаний, перескакивает от одного узла к другому. Кроме того, в кулоновском поле (1), согласно принципу Фрапка — Кондона, должен быть набор возбужденных состояний, сходящихся к границе серии. Влияние сильной связи и нарушение этого принципа обсуждали Девриз и др. (1972а).

Наконец, отметим, что существует множество типов поляронов, отличных от тех, которые создаются диэлектрической средой. Электрон в узкой полосе может иногда понизить свою энергию, если он искажает свое неполярное окружение. Эмин (1973б), Суми и Тойозава (1973), Мотт и Стоунхейм (1977) \*\*\*) указали, что поскольку потен-

\*) Для переходных металлов трактовку увеличения массы для  $d$ -полосы дали Эванс, Гаспари и Джиорфи (1973).

\*\*) Объяснение появления сверхпроводимости в последнем случае дал Зинамоп (1970).

\*\*\*) Эта ссылка добавлена автором (Моттом) для настоящего русского перевода. (Прим. ред.)

циальная яма с резкими краями может приводить, а может и не приводить к возникновению связанного состояния, то образование полярона в неполярных кристаллах происходит скачком при возрастании взаимодействия. Они предсказали резкое изменение подвижности. К тому же, в случае андерсоновской локализации электронов всегда, в большей или меньшей степени, будет искажать свое окружение (см. Мотт и Дэвис, 1971; гл. 6 настоящей книги и Андерсон (1972)).

Тойозава (1954), Куиц (1972), Девриз и др. (1972) и Микиш и Куиц (1973) разработали концепцию чисто электронного полярона, окружающего носитель. К этой концепции мы обратимся в гл. 5.

### § 2.3. Энергия и поверхность Ферми

Обратимся теперь к энергии взаимодействия между двумя электронами  $e^2/r_{12}$  и рассмотрим сначала, как она влияет на поверхность Ферми. До сих пор мы кратко излагали теорию, основанную на приближении Хартри — Фока, согласно которому каждый электрон движется в усредненном поле всех других электронов. Важной чертой этой теории является тот вывод, что все энергетические состояния заполнены вплоть до предельного значения энергии, обозначенного  $E_F$  и названного энергией Ферми. Это утверждение справедливо и для некристаллических, и для кристаллических твердых тел; для последних, кроме того, занятые состояния в  $k$ -пространстве отделены от незанятых состояний «поверхностью Ферми». Оба эти характерных понятия простой модели, пренебрегающей взаимодействием между электронами, являются точными свойствами многоэлектронной волновой функции. Поверхность Ферми — это реальная физическая величина, которая может определяться экспериментально несколькими способами.

Первое прямое доказательство существования четко определенной энергии Ферми в металлах было получено в опытах О'Брайана и Скиннера (1934) по исследованию рентгеновских спектров излучения. Полученные ими результаты, касающиеся интенсивности излучения в Al и Mg, показаны на рис. 2.6. Как видно из рисунка, хотя предельная энергия Ферми является резко выраженной,

изменение интенсивности у дна полосы не соответствует той форме, которая предсказана для плотности состояний, а именно,  $N(E) = \text{const} \cdot E^{1/2}$ . Джонс, Мотт и Скипнер

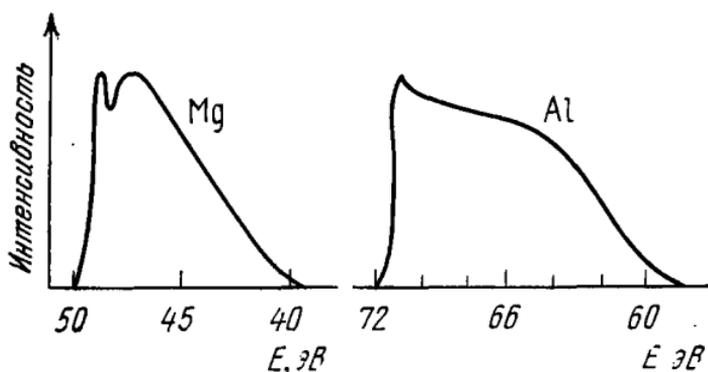


Рис. 2.6. Зависимость интенсивности полосы  $L_{III}$  в рентгеновском спектре испускания Mg и Al от энергии (О'Брайан и Скипнер, 1934).

(1934) интерпретировали это следующим образом. На рис. 2.7 изображены возможные переходы электронов (показаны пунктирными линиями).

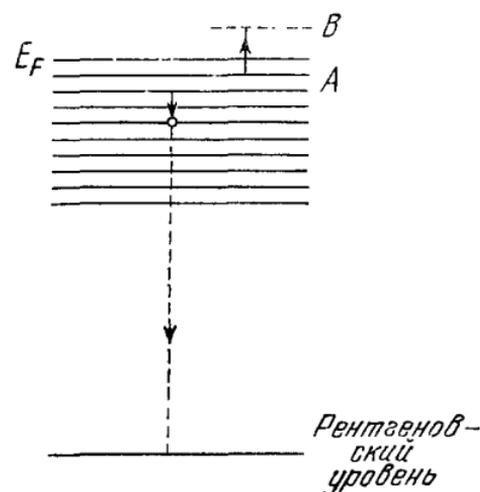


Рис. 2.7. Механизм уширения Оже в рентгеновском спектре испускания.

После испускания рентгеновских лучей в прежде занятом состоянии остается «дырка», обозначенная кружком на рис. 2.7. Время жизни этого состояния определяется переходами Оже, при которых электрон  $A$  попадает в дырку, передавая свою энергию другому электрону, который выбрасывается в состояние  $B$ , лежащее выше уровня Ферми. Вероятность перехода определяется взаимодействием между электронами  $e^2/r_{12}$  и величиной, обратной интервалу времени, которой пройдет до того, как этот переход совершат также и многие другие электроны, способные его совершить. Однако число таких электронов

стремится к нулю по мере того, как энергия дырки приближается к уровню Ферми \*). Таким образом, время жизни дырки на уровне, близком к уровню Ферми, очень велико. Вот почему уровень Ферми — резкий, а нижний предел — широкий.

Ландау (1957) привел следующее доказательство того, что в идеальном кристалле при нулевой температуре *поверхность* Ферми — это строго определенная физическая величина. Дырка, расположенная непосредственно под поверхностью Ферми, или электрон, расположенный непосредственно выше нее, будут обладать энергиями, являющимися функциями от волнового числа  $k$ , на которые в какой-то мере будет влиять взаимодействие со всеми другими электронами (Пайнс и Нозьер, 1966). В действительности, вокруг каждого электрона будет область с высокой плотностью заряда, из которой удалены другие электроны. Мы будем называть электрон (или дырку) вместе с окружающей областью «квазичастицей». И опять, время жизни квазичастицы стремится к бесконечности, по мере того, как ее энергия приближается к предельной энергии Ферми. Поэтому волновой вектор  $k$  остается хорошим квантовым числом для таких квазичастиц, и поверхность Ферми может быть определена.

Важным свойством поверхности Ферми является то, что объем (в  $k$ -пространстве), который она охватывает, не зависит от взаимодействия между электронами, если только в кристалле не устанавливается дальний антиферромагнитный порядок. Это впервые показал Латтинджер (1960). Мы воспользуемся этой теоремой в § 4.6 при обсуждении переходов металл — изолятор, обусловленных корреляциями.

В неидеальных кристаллах или аморфных веществах волновое число  $k$  не является хорошим квантовым числом, и если  $\Delta k/k$  становится сравнимым с единицей, то понятие поверхности Ферми имеет мало смысла. Тем не менее, при нулевой температуре резко выраженная *энергия* Ферми по-прежнему должна существовать.

---

\*) Если  $\Delta E$  — энергетический интервал, то время жизни пропорционально  $1/(\Delta E)^2$  (Займан, 1964, стр. 415).

### § 2.4. Электрон-электронные столкновения (бейберовское рассеяние)

Другой эффект, который зависит от взаимодействия между электронами, связан с появлением в электрическом сопротивлении, члена, пропорционального  $T^2$ , впервые предсказанного Бейбером (1937) \*). Рассуждения Бейбера были следующие: электрон, состояние которого близко к энергии Ферми  $E_F$ , может передать импульс другому электрону, только если энергия последнего будет отличаться от  $E_F$  не более чем на  $\approx k_B T$ . В противном случае либо один, либо другой электрон будет заморожен в занятом состоянии. Это означает, что только часть  $k_B T/E_F$  всех возможных столкновений может рассеять электрон на поверхности Ферми. Но опять столкновения должны быть ограничены теми, где обмен энергией между частицами порядка величины  $k_B T$ , что вводит еще один множитель  $k_B T/E_F$ . Таким образом, средняя длина свободного пробега  $L$  будет порядка

$$1/L \sim NA (k_B T/E_F)^2,$$

где  $N$  — число электронов на единицу объема, а  $A$  — эффективное сечение столкновения между двумя электронами. Тогда для сопротивления имеем

$$\rho \approx mv_F/Ne^2L = mv_F A (k_B T/E_F)^2. \quad (11)$$

Другой способ показать, что  $\rho$  меняется как  $T^2$  состоит в следующем: скорость затухания, связанного с эффектом Оже для электрона, энергия которого выше энергии Ферми на величину  $\epsilon_1$ , пропорциональна  $(\pi k_B T)^2 + \epsilon_1^2$  (Займац, 1964, стр. 415); для малых значений  $\epsilon_1$ , создаваемых полем, это даст время релаксации, пропорциональное  $T^2$  (Ходжес, Смит и Вилкинс, 1971). Эти авторы нашли, что  $\rho$  пропорционально величине  $T^2 |\ln(k_B T/E_F)|$ .

Надо отметить два момента относительно бейберовского рассеяния:

1. Зависимость сопротивления от  $T$  должна иметь вид более плоской кривой, когда газ становится псевдорез-

---

\*) Независимо и несколько ранее этот вывод был сделан в работе Ландау и Померанчука (1937). (Прим. ред.)

денным ( $k_B T \sim E_F$ ), как это схематически показано на рис. 2.8.

2. Для сферической поверхности Ферми ток сохраняется за счет столкновений между электронами, и бейберовское рассеяние не влияет на сопротивление, хотя влияет на термо-э.д.с. Корреляции не изменяют этого результата, пока они недостаточно сильны, чтобы создать антиферромагнитную подрешетку (Монке, 1972). Но будет еще рассеяние, обусловленное процессами переброса, и, согласно расчетам Басса (1972, в частности стр. 477), член, обусловленный этим эффектом, должен быть таким же большим, как для веществ со сложной поверхностью Ферми. Это удивительно и не

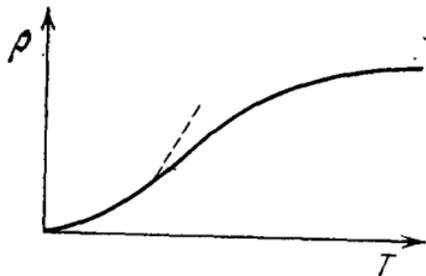


Рис. 2.8. Вклад в удельное сопротивление, обусловленный бейберовским рассеянием; пунктирной линией показан член  $\propto T^2$ .

согласуется с экспериментом. Так, Гарланд и Бауэрс (1968, 1969) нашли член, пропорциональный  $T^2$  для алюминия и индия, но не нашли его для натрия и калия.

Бейберовское рассеяние должно быть особенно важным для полуметаллов \*) и переходных металлов. В обоих случаях предполагается, что поверхность Ферми состоит из электроноподобных и дыркоподобных частей. В первом случае  $E_F$  в формуле (11) — это энергия Ферми электронов, измеренная от дна их полосы, или, во втором случае это энергия Ферми дырок, отсчитываемая от верха их полосы. Оригинальная работа Бейбера относилась к переходным металлам, где  $E_F$  для тяжелых дырок гораздо меньше, чем для электронов, которые считаются носителями тока. Детальное обсуждение этого случая дали Апфель (1968) и Колквитт и др. (1971). Там же есть ссылки и на другие работы. Если сделать обычное предположение, по крайней мере для некоторых переходных металлов (§ 3.8), что ток связан с  $s$ -подобными частями поверхности Ферми, для которых  $m_s'$  близка к  $m_e$ , а сопротивление

\*) См., например, Мишено и Исси (1972), где описаны опыты на висмуте.

обусловлено переходами в  $d$ -состояния, где  $m_d$  велика, то сопротивление будет описываться формулой

$$\rho = mv_s A \frac{m_d}{m_s} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)^2; \quad (12)$$

насыщение должно наступить вблизи  $k_B T \approx E_F$ . Множитель  $m_d/m_s$  появляется из-за большой вероятности  $s-d$ -переходов.

Однако член в формуле сопротивления, пропорциональный  $T^2$ , не обязательно связан с бейберовским рассеянием. Так в ферромагнитных веществах член такого рода появляется из-за рассеяния на магнонах (Мотт, 1964)\*, и можно полагать, что это совершенно общее следствие магнитных возбуждений (гл. 3). В гл. 4 мы обсудим поведение «металлических» окислов переходных металлов вблизи перехода металл — изолятор, где сильное увеличение массы, обусловленное корреляцией, должно дать большой бейберовский вклад в сопротивление, хотя описание в терминах магнитных возбуждений может оказаться в равной мере справедливым.

## § 2.5. Экситоны

Хорошо известное явление, которое отсутствует в модели невзаимодействующих электронов, — это возникновение «экситонов». Если в непроводящем кристалле пренебречь электрон-электронным взаимодействием, то единственный возможный вид электронных возбуждений — появление свободного электрона и свободной дырки, так что излучение будет поглощаться только, когда поглощаемая энергия  $h\nu$  станет равной ширине запрещенной полосы. Френкель (1931) и Пайерлс (1932) впервые указали, что если рассмотреть идеальный кристалл изолятора с атомами, закрепленными в фиксированных положениях, то его оптический спектр поглощения должен состоять из серии линий, сходящихся к границе серии. Это происходит потому, что электроны и дырки притягиваются друг к другу, причем их взаимная потенциальная энергия равна  $-e^2/\kappa_\infty r$ , где  $\kappa_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая

\*) По этому поводу см. также Вонсовский (1971) (§ 3 гл. 25). (Прим. ред.)

проницаемость. Образуется набор связанных состояний с энергиями

$$-\frac{m^*e^4}{2\hbar^2\kappa_\infty^2} / n^2, \quad (13)$$

где  $n = 1$  соответствует низшему состоянию экситона и

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2};$$

$m_1$  и  $m_2$  — эффективные массы электрона и дырки;  $n$  — принимает целочисленные значения 1, 2, 3, ... Комплекс, состоящий из электрона и дырки, может перемещаться с волновым числом  $k$  и в таком виде называется экситоном. Такое описание экситона принадлежит Ванье (1937), и оно всегда соответствует сильно возбужденным состояниям.

Более раннее определение экситонов, данное Френкелем (1931), больше подходит к молекулярным кристаллам, где перекрытие между орбиталями мало даже в возбужденных состояниях. Если  $\varphi_i(q)$  — волновая функция для молекулы в основном состоянии, а  $\varphi'_i(q)$  — в возбужденном состоянии, тогда слэтеровский детерминант  $\Psi_S$ , образованный из произведения

$$\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2) \dots \varphi'_S(q_S) \dots \varphi_n(q_n),$$

представляет собой волновую функцию  $S$ -й возбужденной молекулы. Детерминант  $\Psi$  не является собственным состоянием системы, собственные состояния равны

$$\sum_S \exp(ika_S) \Psi'_S, \quad (14)$$

что представляет собой френкелевский экситон, движущийся с волновым вектором  $k$ .

Таким образом, при любой формулировке спектр экситонов состоит из набора полос, но оптический спектр поглощения состоит из серии линий. Это связано с тем, что правило отбора

$$k + q = 0,$$

где  $q$  — волновой вектор световой волны, отбирает лишь строго определенные значения  $k$ .

По экситонам существует обширная литература. Сравнительно недавно появился обзор Нокса (1963)\*). Следующие моменты имеют наибольшее отношение к вопросам, разбираемым в настоящей книге:

1. Экситонные эффекты вблизи перехода металл — изолятор; электроны и дырки, присутствующие в малых количествах, могут при определенных обстоятельствах комбинироваться, или кристаллизоваться, чтобы образовать непроводящее «экситонное» состояние (гл. 4).

2. Возможность существования экситонов в металлах. Этот вопрос мы обсудим в следующем параграфе.

## § 2.6. Экситоны в металлах

Задача о том, можно ли в оптических спектрах поглощения металлов обнаружить экситонные линии, тесно связана с рассмотрением предыдущего параграфа. Здесь мы приведем краткую дискуссию по этому вопросу. Эксперимент дает, что добавление свободных носителей к металлу приводит сначала к уширению, а в конечном счете и к исчезновению экситонных линий. На рис. 2.9 показаны результаты Вильсона и Иоффе (1969), полученные на  $WSe_2$ , легированном  $NbSe_2$ . Атом Nb содержит на один  $d$ -электрон меньше, чем атом W. Подобные результаты получили Словик и Браун (1972) на системе Mg — Bi.

С теоретической точки зрения есть два способа влияния свободных носителей на образование экситона:

1. Они могут экранировать кулоновское поле между электроном и дыркой таким образом, что никакое связанное состояние не сможет возникнуть.

2. Они могут сократить время жизни экситона и тем самым привести к уширению линии поглощения, делая возможными переходы Оже. При этих переходах электроны и дырки рекомбинируют, отдавая свою энергию свободным носителям. Этот случай может осуществиться независимо от того, являются ли носители свободными, локализованы ли они разупорядочением (в андерсоновском смысле) или привязаны к центрам.

\*) См. также монографии советских авторов, Давыдов (1968, 1976); Агранович и Гинзбург (1965) и Агранович (1968). (Прим. ред.)

Мы сначала разберем второй эффект, ограничиваясь случаем, когда дырка имеет большую эффективную массу, и ее можно считать стационарной, как при поглощении рентгеновских лучей. Задачу впервые обсудил Махан (1967а, б). Потом эффект увязали с пиками, обус-

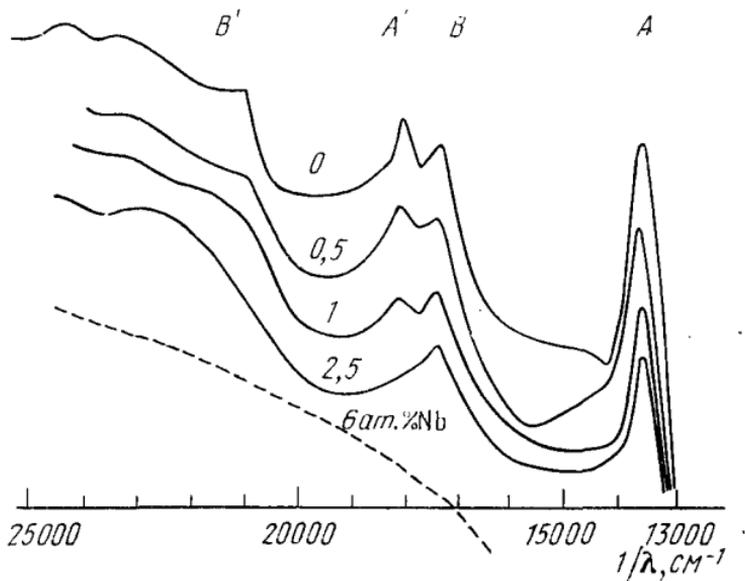


Рис. 2.9. Влияние содержания Nb на экситонные линии в  $W_{1-x}Nb_xSe_2$  (Вильсон и Иоффе, 1969).

ловленными многочастичными эффектами на краях рентгеновских спектров поглощения и испускания, предсказанными Позьером и Де Доминицисом (1969), Фриделем (1969) и Хопфилдом (1969), и теперь широко наблюдаемыми на опыте. На рис. 2.10 показаны пики на полосе  $L_{II, III}$  в спектре испускания магния и алюминия, полученные Сепемо и Хегью (1971). Пик на Mg впервые наблюдали О'Брайан и Скиннер (1934), и они считали, что он обусловлен перекрытием полос для двухвалентного металла. Этот вывод подкреплялся отсутствием пика в  $K$ -полосе спектра испускания. Однако на рис. 2.11 приведены результаты Неддермейера (1971) для системы Mg — Al. Пик продолжает оставаться при изменении состава, что несовместимо с трактовкой, использующей структуру энергетических полос.

Этому пику можно дать следующее объяснение. Предположим, что число электронов проводимости мало (так что кулоновское поле не экранируется) и что дырка на рентгеновском уровне создает экситонный уровень ниже

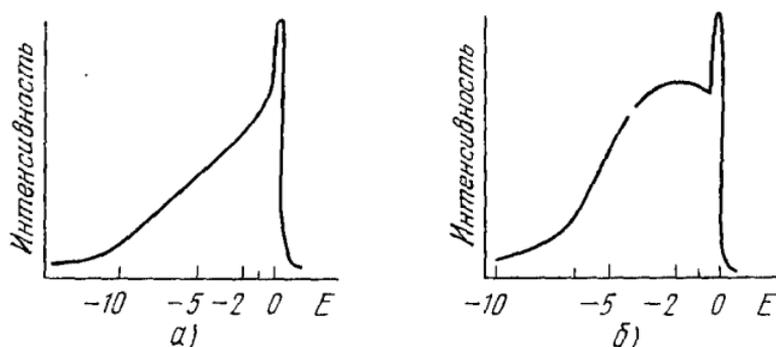


Рис. 2.10. Полосы I, II, III в спектре испускания алюминия (а) и магния (б). (Сенемо и Хегью, 1971).

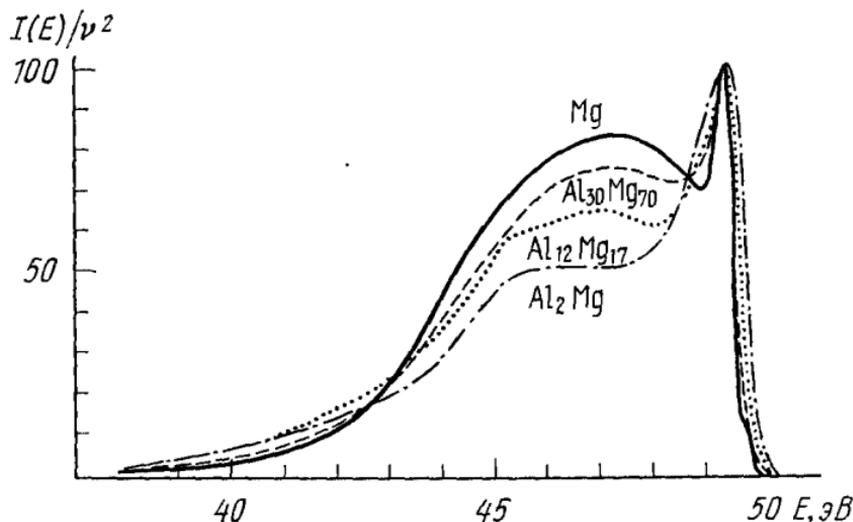


Рис. 2.11. Полосы  $L_{II,III}$  в спектре испускания сплавов Mg—Al.

дна полосы проводимости (см. эти уровни на рис. 2.12). Тогда должна появиться возможность наблюдения экситонной линии в спектре поглощения. Однако внезапное изменение поля вызывает возбуждение электронов на уровне Ферми, так что экситонная линия уширяется, как это

показано на рис. 2.13, а. Не следует также ожидать резкого увеличения поглощения, когда электрон перескакивает на уровень Ферми, оставляя незанятым уровень эк-

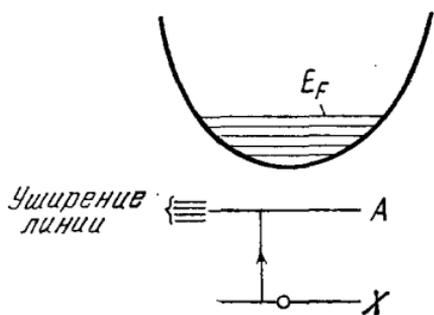


Рис. 2.12. Схематическая иллюстрация образования экситонов в металле.

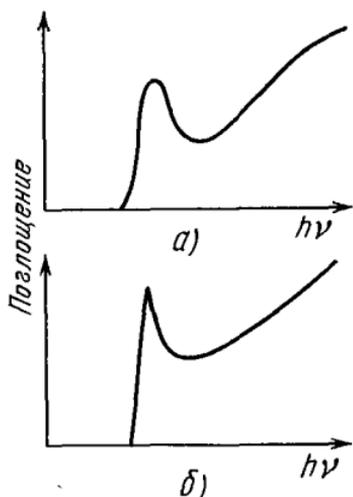


Рис. 2.13. Ожидаемый вид спектра поглощения для малого числа свободных электронов (а) и для нормального металла (б).

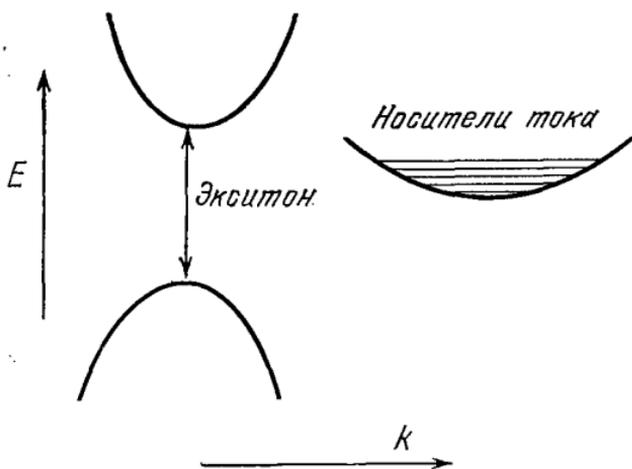


Рис. 2.14. Предполагаемая структура энергетических полос для \$WSe\_2\$, легированного \$Nb\$.

ситона \$A\$. Этого не произойдет из-за очень большого уширения Оже, обусловленного переходами с уровня Ферми на такое незанятое состояние.

По мере того как число электронов в полосе проводимости возрастает, ситуация постепенно переходит к той, которую описали Нозьер и Де Доминицис. Она проиллюстрирована на рис. 2.13, б. Пик получается следующим образом. В тот момент, когда происходит переход, волновые функции  $\psi_i(x_i)$  всех остальных электронов проводимости должны измениться к новому виду  $\psi'_i(x_i)$ . Последние экранируют положительный заряд, оставшийся на внутреннем уровне (§ 1.5). Таким образом, вероятность перехода нужно умножить на произведение

$$\prod_i \int \psi_i^* \psi'_i d^3x.$$

Как показали цитированные выше авторы, это в общем случае создает логарифмическую расходимость, так что вероятность перехода равна бесконечности. Экситонное состояние, если таковое существует, конечно, заполнено, и эта модель обеспечивает единственное описание способа экранирования дырки (Фридель, 1952а, б).

Вопрос о том, экранируют ли посетители дырку, и препятствуют ли тем самым образованию экситонных уровней, в последнее время не обсуждался (Кошуа и Мотт, 1949). По причинам, изложенным выше, ясно, что это скорее *качественный*, чем *точный количественный* вопрос. Кажется вероятным, что экранирование достаточно

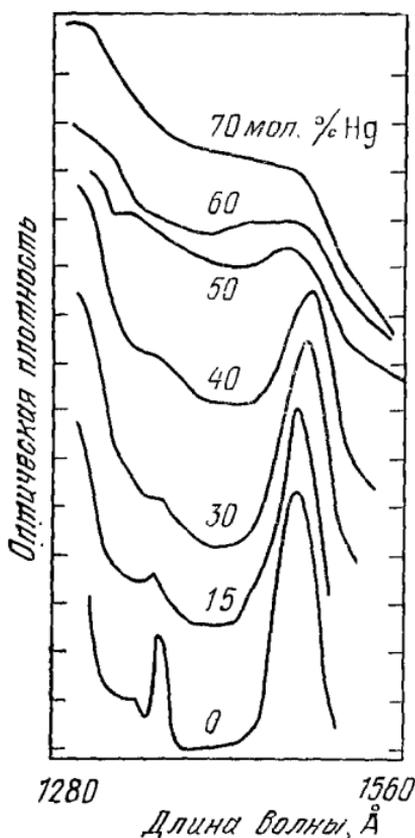


Рис. 2.15. Экситонные линии в системе Хе — Нг (Рац и др., 1972).

для того, чтобы помешать образованию связанного состояния, поскольку эмпирическое условие ( $n^2 a_H > 0,25$ ) существования металлического состояния (гл. 4) в точности такое же, как условие для отсутствия экситона. Вильсон и

Иоффе (1969) указали, однако, что в  $WSe_3$ , легированном Nb, носители находятся не в той же полосе, что и электроны, связанные в экситоны (эта ситуация показана на рис. 2.14), так что значения  $a_H$  для двух полос должны отличаться и поэтому неметаллическое поведение и образование экситонов могут осуществляться при различных концентрациях. Возможно, к этим соображениям относятся измерения Раца и др. (1972), которые исследовали исчезновение экситонов Ванье в твердых пленках Xe — Hg при 10—40 К. Их результаты показаны на рис. 2.15. Они указали, что переход металл — изолятор в пленках Na — Ag, который мы обсудим в гл. 6 (Кейт, Райт и Кусак, 1970), имеет место при тех же концентрациях, при каких исчезают экситоны.

Наконец, Дониак, Руле и Фишер (1971) предсказали характерное уширение экситонных уровней в магнитных изоляторах. Эти представления применимы только для подвижных экситонов, т. е. не для случая рентгеновских лучей. Подобное ограничение обусловлено взаимодействием с моментами того типа, который обсужден в работе Бринкмана и Райса (1970а).

## § 2.7. Хаббардовская внутриатомная энергия

В настоящей книге мы большей частью будем иметь дело со свойствами узких полос, к которым применимо приближение сильной связи. В этом случае, если полоса наполовину или почти наполовину заполнена, отталкивание между электронами может оказать очень сильное влияние на свойства электронов в полосах, создающих магнитные моменты и ответственных за характеристики, не связанные с проводимостью. Это и есть главная тема данной книги. Введем здесь внутриатомную энергию Хаббарда \*)

$$U = \langle e^2/r_{12} \rangle, \dagger$$

где символ  $\langle \rangle$  означает усреднение по одному узлу, так что мы можем написать

$$U = \iint \frac{e^2}{r_{12}} |\varphi(r_1)|^2 |\varphi(r_2)|^2 d^3x_1 d^3x_2, \quad (15)$$

\*) Для допоров в полупроводниках  $e^2/r_{12}$  следует заметить на  $e^2/\kappa r_{12}$ .

где  $\varphi(r)$  — волновая функция электрона в узле. Если  $U \gtrsim B$ , где  $B$  — ширина полосы ( $2zI$ ), то приближения, введенные в этой главе, могут стать совершенно непригодными. Но даже если это не так, влияние  $U$  может быть существенным; мы увидим это в последующих главах, особенно в гл. 4.

Для волновых функций атома водорода

$$\varphi = \left( \frac{\alpha_0^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\alpha_0 r),$$

величина  $U$  была оценена, она равна (Шифф, 1955, стр. 204 русского издания)

$$U = 5/8 \alpha_0 e^2. \quad (16)$$

В более общем случае многоэлектронных атомов мы определяем  $U$  как энергию, необходимую для переноса электрона от одного атома к другому, так что

$U =$  (энергия ионизации) — (средство к электрону).

Ясно, что для иона типа  $Mn^{2+}$  в состоянии  $3d^5$ , где электрон должен быть перенесен в состояние с противоположным направлением спина, энергия

$$U = U_0 + 4J_H,$$

где  $J_H$  — энергия взаимодействия, определяемая правилом Хунда (§ 3.1). Если существуют две возможности, как например, для состояния  $3d^3$ , то величина  $U$  будет равна  $U_0 + 2J_H$  для переноса в антипараллельное состояние и равна  $U_0 - J_H$  для переноса в состояние с антисимметричной орбитальной волновой функцией для всех электронов.

## § 2.8. Влияние корреляции на андерсоновскую локализацию

В этом параграфе мы обсудим влияние корреляции на андерсоновские локализованные состояния в фермиевских стеклах (мы описали этот тип локализации в § 1.7) и, в частности вопрос, будут ли эти состояния заняты одним или двумя электронами. Эту проблему впервые рассмотрел Болл (1971). В данном параграфе мы рассмотрим

электронный газ в состоянии, далеко от вигнеровского перехода с металлической стороны (гл. 4). Противоположная ситуация, когда корреляции приводят к переходу металл — изолятор, описана в гл. 4. Мы также предположим, что андерсоновская локализация слаба ( $\alpha a \ll 1$ ). В противном случае вероятнее всего, что все состояния заняты одним электроном.

Наши рассуждения опираются на рассуждения Мотта (1972а) и проиллюстрированы на рис. 2.16. Мы полагаем, что если два электрона находятся в одном и том же занятом состоянии, то величину их энергии взаимодействия  $\langle e^2/r_{12} \rangle$ , усредненную по всему состоянию, можно обозначить через  $\Delta E$ . Тогда эти состояния будут заняты однократно вплоть до энергии, которая на  $\Delta E$  ниже энергии Ферми. В таком случае энергия

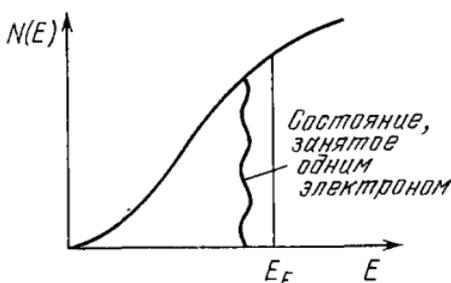


Рис. 2.16. Плотность состояний, а также однократно и двукратно занятые состояния для фермиевских стекол (Мотт, 1972а).

$$E_M = E_F - \Delta E$$

отделяет однократно занятые состояния от двукратно занятых, как это показано на рис. 2.16, а число однократно занятых состояний  $n_1$  равно

$$n_1 = \int_{E_F - \Delta E}^{E_F} N(E) dE \approx \Delta E N(E_F). \quad (17)$$

Наша задача заключается в том, чтобы оценить  $\Delta E$ . Это есть средняя энергия отталкивания пары зарядов, расположенных на расстоянии  $1/\alpha$  друг от друга. Она будет зависеть от эффективной диэлектрической проницаемости электронного газа. Эта величина должна быть большой для слабой андерсоновской локализации (§ 1.7) и будет существенно экранировать отталкивание, за исключением случая, когда оба электрона находятся в одном и том же атоме. Поэтому мы запишем

$$\Delta E \approx \frac{4\pi}{3} (\alpha a)^3 U, \quad (18)$$

где  $U$ , как и в предыдущем параграфе, есть хаббардовская внутриатомная энергия для одного атома. Из (17) и (18) следует, что число однократно занятых состояний равно

$$UN(E)(\alpha a)^3,$$

так что среднее расстояние между соответствующими местами в решетке будет

$$[UN(E)]^{-1/2}(\alpha a)^{-1}.$$

Это выражение имеет тот же порядок величины, что и  $1/\alpha$ . Таким образом, однократно занятые состояния сильно перекрываются, и моменты должны сильно взаимодействовать \*). Тогда корреляции должны создавать слабые, но сильно связанные моменты, флуктуирующие на расстоянии  $1/\alpha$ . Момент в каждой флуктуации равен примерно одному магнетону Бора  $\mu_B$ , или в расчете на один атом  $\mu_B(\alpha a)^3$ .

Член  $U$  повысит двукратно занятые состояния в многоэлектронной модели, так что на уровне Ферми должна быть смесь однократно и двукратно занятых состояний. Энергетические уровни ниже  $E_F - \Delta E$  все заняты двукратно.

Из рассмотрений этого параграфа нельзя однако сделать вывод, что когда электронные состояния на поверхности Ферми не локализованы, то невозможно хаотическое распределение моментов. В следующей главе мы приведем некоторые примеры такой ситуации.

---

\*) Каплан, Маханги и Хартман (1971) тоже обсуждали эту проблему. Они также предполагали, что состояния могут быть заняты двукратно или однократно, но пришли к иным выводам о взаимодействии между моментами.

## § 3.1. Введение

Большинство переходов металл — изолятор, обсуждаемых в этой книге, зависит от корреляции, т. е., иными словами, от электростатического отталкивания между электронами и, следовательно, от потенциальной энергии  $e^2/r_{12}$  пары электронов, находящихся на расстоянии  $r_{12}$  друг от друга. В гл. 2 (формула (15)) мы уже ввели хаббардовское внутриатомное взаимодействие  $e^2/r_{12}$ , усредненное по одному атомному узлу, и обозначили его символом  $U$ . Если начать описание электрона в твердом теле, пользуясь неограниченным приближением Хартри — Фока, то по величине энергии  $U$  можно судить, обладают ли атомы магнитными моментами или нет. Как мы покажем в гл. 4, таким же образом можно выяснить, является ли вещество металлическим проводником.

Однако большинство описаний магнетизма, по крайней мере в неметаллах, начинается с предположения, что атомы обладают магнитными моментами, и с расчета взаимодействия между ними. В первых параграфах этой главы принят такой подход, причем особое внимание мы уделим взаимодействию магнитных моментов с электронами в полосе проводимости. В последующих параграфах будет описана та роль, которую может играть величина  $U$  в создании магнитных моментов. Обсуждение этого вопроса потребует изложения хотя бы кратких сведений об эффекте Кондо. Если исходить из приближения газа свободных электронов, то возрастающая величина  $U$  может создать резонансный кондовский момент на единичных включениях, если же взаимодействие между включениями сильное, то может возникнуть «спиновое стекло» с замороженными (нерезонансными) магнитными моментами. Прежде всего отметим, что изолированный атом с четным числом электронов обязательно обладает магнитным момен-

том. В этой книге мы главным образом будем рассматривать моменты на примесных центрах (донорах) в полупроводниках, обладающих одним электроном, а также  $d$ -оболочки ионов переходных металлов в соединениях, которые часто содержат по нескольку электронов. В последнем случае взаимодействие, подчиняющееся правилу Хунда, будет ориентировать все спины параллельно друг другу, если этому не препятствует расщепление, вызываемое кристаллическим полем. Правило Хунда действует здесь потому, что если пара электронов в разных орбитальных состояниях описывается антисимметричной орбитальной волновой функцией, то эта волновая функция обращается в нуль при  $r_{12} = 0$  и, таким образом, положительный вклад в энергию от члена  $e^2/r_{12}$  меньше, чем для симметричного состояния. Антисимметричное орбитальное состояние предполагает симметричное спиновое состояние, следовательно, спины будут параллельны и образуется спиновый триплет. Двухэлектронные орбитальные волновые функции для электронов, описываемых одноэлектронными волновыми функциями  $a(x)$ ,  $b(x)$ , в первом приближении имеют вид

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) \pm a(2)b(1)],$$

тогда разность энергий этих двух термов равна  $2J_H$ , где  $J_H$  — обменный интеграл

$$J_H = \int \int a(1)b(2) H a(2)b(1) d^3x_1 d^3x_2; \quad (1)$$

$J_H$  обычно порядка 1 эВ;  $H$  — гамильтониан системы.

### § 3.2. Антиферромагнетизм

В этом параграфе, обсуждая случай типичного антиферромагнитного кристалла типа  $MnO$ , мы будем полагать, как указано в предыдущем параграфе, что каждый ион  $Mn^{2+}$  имеет магнитный момент, созданный его пятью электронами, ориентированными параллельно по правилу Хунда, и что кристалл этот — изолятор. Условия существования магнитных моментов мы обсудим ниже в этой главе. Если же моментов нет, то вещество должно быть металлом с частично заполненной  $d$ -полосой, как  $RuO_2$

и некоторые другие  $d$ -металлы, которые мы рассмотрим в гл. 5.

Расположение магнитных моментов в типичном антиферромагнетике показано на рис. 3.1. В простейших случаях антиферромагнетиков, например в  $MnO$  или  $NiO$ , моменты соседних атомов взаимодействуют таким обра-

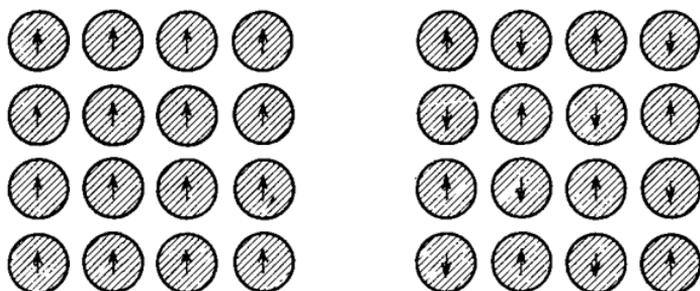


Рис. 3.1. Расположение магнитных моментов в типичном ферромагнитном и антиферромагнитном кристалле (Займан, 1964).

зом, что они ориентированы антипараллельно. Тогда при низких температурах восприимчивость зависит от того, направлено ли поле параллельно или перпендикулярно магнитным моментам. Если оно параллельно, то восприимчивость  $\chi_{\parallel}$  стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$ . Это объясняется тем, что связь между моментами предотвращает опрокидывание спинов и спиновые волны не возбуждаются\*). С другой стороны, если поле перпендикулярно магнитным моментам, то оно будет их ориентировать, как показано на рис. 3.2, б, и  $\chi_{\perp}$  не зависит от температуры. Температурная зависимость восприимчивостей для этих двух направлений поля показана на рис. 3.3. На практике макроскопический образец обычно содержит множество доменов, и в этом случае средняя восприимчивость равна

$$\chi = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp}.$$

Дальний порядок моментов исчезает выше некоторой температуры  $T_N$ , называемой температурой Нееля, и вос-

\*) См. рис. 3.2, а. (Прим. ред.)

приемчивость приближенно описывается формулой

$$\chi = N\mu^2/k_B(T + \Theta), \quad (2)$$

где  $\Theta$  (она является величиной отрицательной) называется парамагнитной температурой Кюри.

Основное состояние изотропного антиферромагнетика — синглет. Моменты, показанные на рис. 3.1, вращаются

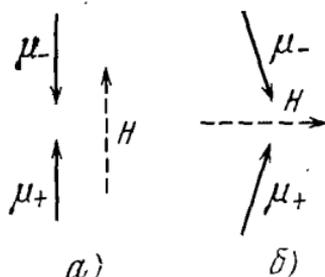


Рис. 3.2. Ориентация магнитных моментов в антиферромагнитном веществе, если внешнее поле параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси антиферромагнетизма.

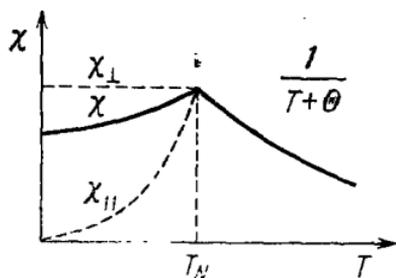


Рис. 3.3. Типичные кривые температурной зависимости восприимчивости для антиферромагнитного изолятора в случаях, когда поля параллельны и перпендикулярны магнитным моментам.

совершенно аналогично тому, как вращается магнитный момент примеси в задаче Кундо (§ 3.7). Однако время вращения очень велико, согласно Андерсону (1952), оно порядка

$$hn/k_B T_N,$$

где  $n$  — число атомов в образце, а  $T_N$  — температура Нееля. Для образцов разумных размеров это время очень велико, возможно, порядка нескольких лет, и поэтому эффекты, связанные с вращением, пренебрежимо малы. Например, моменты создают расщепление на спектрах ЯМР.

В кристаллическом антиферромагнетике магнитный момент каждого иона меньше, чем он был бы для свободного иона. Причиной этого служат два независимых явления. Одно из них — нулевая энергия спиновых волн, которая уменьшает магнитный момент каждого иона в  $1-1/2z$  раз, где  $z$  — координационное число (Андерсон, 1952; Займан, 1952). Этот фактор несуществен для воп-

росов, обсуждаемых в данной книге. Второе явление обусловлено той же причиной, что и взаимодействие, приводящее к антиферромагнетизму. Предположим, что  $I$  — это интеграл перепоса для атомов, которые являются ближайшими соседями (это понятие уже введено в гл. 1, уравнение (10)), а  $U$  (внутриатомное) — отталкивание между парой электронов, принадлежащих одному атому. Эту важную величину, уже введенную в § 2.7, часто называют хаббардовской внутриатомной энергией. Для состояния  $1s$  она равна

$$U = 5/8 e^2/a_{\text{H}}, \quad (3)$$

где  $a_{\text{H}}$  — водородный радиус атома. Для  $3d$ -состояний в никеле хаббардовская энергия, согласно оценкам Ватсона (1960), равна примерно 20 эВ. Как мы увидим в гл. 5 при рассмотрении переходов металл — изолятор в окислах переходных металлов, там фигурирует значительно меньшая экранированная величина  $U_{\text{экр}}$ . Приведенное здесь неэкранированное значение пригодно для оценки магнитных взаимодействий.

Чтобы определить одновременно и силу связи, и величину магнитных моментов, рассмотрим сначала совокупность одноэлектронных атомов в невырожденных состояниях; пусть  $\varphi_i$  означает атомную орбиталь для электрона, принадлежащего  $i$ -му атому. Тогда электронная волновая функция атома  $i$  может перекрываться с соседними атомами  $j$ , так что мы можем записать его волновую функцию в виде

$$\psi_i = \varphi_i + A \sum \varphi_j, \quad (4)$$

где узлы  $j$  являются ближайшими соседями атома  $i$ , а суммирование проводится по  $z$  ближайшим соседям атома  $i$ .  $A$  — параметр, который следует определить. Энергия, соответствующая члену  $A \sum \varphi_j$ , в антиферромагнитном состоянии равна

$$z(2AI + A^2U). \quad (5)$$

Выбирая  $A$  так, чтобы энергия (5) принимала минимальное значение, найдем

$$A = -I/U,$$

так что магнитный момент каждого атома уменьшается в

$$(1 - zI^2/U^2) \quad (6)$$

раз, а разность энергий, соответствующих антиферромагнитному и ферромагнитному порядку, равна

$$zI^2/U \quad (7)$$

(Андерсон, 1963, стр. 40). Половина этой величины представляет собой энергию, необходимую для разупорядочения спинов. Для грубой оценки температуры Нееля  $T_N$  мы положим (для  $s = 1/2$ )

$$k_B T_N \ln 2 = \frac{1}{2} z \frac{I^2}{U},$$

и тогда

$$k_B T_N = \frac{zI^2}{2U \ln 2} = \frac{B^2}{8zU \ln 2},$$

где  $B$  — ширина полосы ( $B = 2zI$ ).

В легированных полупроводниках интеграл  $I$  обязан своим появлением прямому перекрытию волновых функций. В окислах переходных металлов перекрытие между  $d$ -орбиталями часто происходит через ионы кислорода, и в таком случае говорят о косвенном обменном взаимодействии. На рис. 3.4 схематически показан ожидаемый

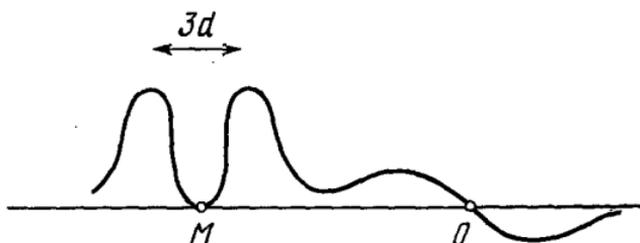


Рис. 3.4. Волновые функции  $3d$ -электронов, перекрывающиеся через  $2p$ -орбитали (около точки  $O$ ) ионов кислорода.

вид волновой функции. Что касается количественных характеристик, если  $B \approx 1$  эВ,  $U \approx 10$  эВ и  $z = 4$ , то  $k_B T_N$  должно быть равно 0,01 эВ, так что  $T_N \approx 100$  К, что показывает, почему столь распространены низкие температуры Нееля.

### § 3.3. Антиферромагнетизм и ферромагнетизм в соединениях переходных металлов

В любом кубическом поле, или в случае октаэдрического окружения восемью анионами,  $d$ -состояние катиона переходного металла расщепляется на шесть состояний с симметрией  $t_{2g}$ , описываемых орбитальными волновыми функциями вида

$$xyf(r), \quad yzf(r), \quad zxf(r),$$

и на четыре состояния с  $e_g$ -симметрией и волновыми функциями

$$(x^2 - y^2) f(r), \quad (z^2 - x^2) f(r).$$

Разность энергий между этими состояниями, или состояниями, которые расщеплены полями других симметрий, называется «расщеплением в кристаллическом поле». Рассматривая спин иона переходного металла, мы часто должны спросить, что больше: расщепление в кристаллическом поле или хундовское взаимодействие? Если больше расщепление, то ион может быть «втиснут» в состояние с «низким спином». Так, ион  $\text{Fe}^{2+}$  в состоянии  $3d^6$  может оказаться в состоянии с нулевым спином, если поле имеет симметрию типа  $t_{2g}$ , или ион  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) — в состоянии, когда только один спин имеется в полосе  $e_g$ . Обзор веществ с низким значением спина дал Вильсон (1972, стр. 168). К ним относятся соединения  $\text{FeS}_2$ , в котором Fe в  $d^6$ -состоянии вообще не имеет нескомпенсированного спина в полосе  $t_{2g}$ , так что вещество это является немагнитным неметаллом. С другой стороны, если член, определяемый правилом Хунда, больше, то ион  $\text{Co}^{2+}$  будет иметь спиновый момент, равный трем магнетонам Бора. Переходы от высокоспинового к низкоспиновому состоянию происходят под давлением; например, при замещении Mn в  $\text{MnS}_2$  ионами Fe такой переход осуществляется при давлениях между 40 и 130 кбар (Барджерон, Авишор и Дрикамер, 1971).

Антиферромагнитная связь наблюдается в оксидах типа  $\text{MnO}$ , где имеются пять коллинеарных спинов на каждом ионе  $\text{Mn}^{2+}$  ( $3d^5$ ), и перекрытие от соседних ионов происходит с состояниями с противоположным направлением спина. С другой стороны, может осуществиться

также ферромагнитная связь, если возможно большое перекрытие с незапытыми состояниями с тем же самым направлением спина, что и у рассматриваемого иона. В качестве примера можно привести  $\text{CrCl}_3$ , который является ферромагнетиком. Три электрона в ионе  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3d^3$ ) взаимодействуют по правилу Хунда и как раз заполняют  $t_{2g}$ -состояния для данного направления спина. Перекрытия с более высокими  $e_g$ -состояниями должны создать более сильное хундовское взаимодействие, чем перекрытие с  $t_{2g}$ -состояниями для противоположного направления спина. В другом ферромагнитном окисле,  $\text{EuO}$ , перекрытие должно быть с  $5d$ -состояниями иона  $\text{Eu}$ .

Соответствующий математический анализ таков. Вместо (4) запишем для орбитальной волновой функции  $i$ -го атома выражение

$$\varphi_i + B \sum \varphi'_j,$$

где  $\varphi_i$  —  $t_{2g}$ -орбиталь атома  $i$ , а  $\varphi'_j$  —  $e_g$ -орбиталь (для случая  $\text{CrCl}_3$ ) соседних узлов  $j$ . Тогда, если  $\Delta E$  — энергетический интервал между состояниями  $t_{2g}$  и  $e_g$ , а  $J_H$  — энергия хундовского взаимодействия между электронами одного и того же атома в состояниях  $t_{2g}$  и  $e_g$ , то вместо (5) мы должны написать

$$z [2BI' + B^2(U + \Delta E - J_H)], \quad (8)$$

где  $I'$  — интеграл переноса между состояниями  $e_g$  и  $t_{2g}$  соседних атомов. Если атомы коллинеарны, то выражение (8) становится равным нулю и, следовательно, ферромагнетизм может возникнуть только при коллинеарных атомах. Согласно Гудинафу (1963, стр. 151 русского издания), для  $d^3$ -состояний, взаимодействующих через анионы, переход от антиферромагнитной к ферромагнитной связи осуществляется при значениях углов от  $125^\circ$  до  $150^\circ$ . Выражение для энергии, получающееся из формулы (8), будет иметь вид

$$- \frac{z (I')^2}{U + \Delta E - J_H}. \quad (9)$$

Для того чтобы возник ферромагнетизм, эта энергия должна быть меньше разности энергий (7).

Для последующих обсуждений важно выяснить, что произойдет, если одна из  $d$ -орбиталей ( $e_g$  или  $t_{2g}$ ) не за-

полнена (как, например, в  $\text{CoO}$  с семью электронами на атом или в  $\text{TiCl}_3$  с одним электроном). Пусть  $d$ -орбиталь вырождена и орбитальное движение больше не заморожено. Рассмотрим случай иона переходного металла в состоянии  $d^1$ . Будем считать, что спины параллельны оси  $z$ . Спин-орбитальное взаимодействие разделит орбитали на функции вида

$$\begin{aligned} f(r) \sin 2\theta \exp(i\varphi), \\ f(r) \sin 2\theta \exp(-i\varphi), \\ f(r) \cos 2\theta. \end{aligned}$$

Однако недостаточно взять первые две функции для чередующихся атомов. Добавление члена типа  $Af(r) \cos 2\theta$  приведет к следующему виду атомной орбитали:

$$f(r) [\sin 2\theta \exp(\pm i\varphi) + A \cos 2\theta], \quad (10)$$

что всегда увеличивает антиферромагнитную связь. Это вызовет опрокидывание спинов (Мотт и Зинамон, 1970). Такое опрокидывание действительно наблюдали в  $\text{CoO}$  Кап и Эриксон (1970)\*). В § 4.6 мы убедимся в том, что опрокидывание спинов для антиферромагнитных изоляторов должно быть таким, чтобы оно привело к расщеплению  $d$ -полосы на [заполненную и пустую] подполосы.

Интересен также случай, когда орбитальный момент импульса заморожен полями лигандов, как для  $d^4$  или  $d^9$  катионов в октаэдрических междуузлиях или для  $d^1$  или  $d^6$  катионов в тетраэдрических междуузлиях (Гудинаф, 1963, стр. 66\*\*)). Тогда имеется однократно занятая  $e_g$ -орбиталь, и комбинация ее с другой  $e_g$ -орбиталью не может создавать орбитального момента. Следовательно, не может возникнуть никакой спин-орбитальной связи. В такой ситуации (т. е. когда момент изолирован) искажение решетки, известное как эффект Яна — Теллера, всегда осуществляется таким образом, чтобы снималось орбитальное вырождение. В § 5.2 мы сойдемся на этот

\*) Однако Рехтип и Авербах (1972) такого явления не наблюдали.

\*\*\*) Здесь указана стр. 66 английского издания монографии Гудинафа (1963), поскольку в русском переводе эта часть текста опущена. (Прим. ред.)

эффект как на причину, по которой в окисле  $MnO$  носитель магнитного момента ион  $Mn^{3+}$  (в состоянии  $d^4$ ) обнаруживает полярный перескок. «Полярон» — ян-теллеровское искажение. В п. 4.10.2 обсуждается отсутствие ян-теллеровского искажения в  $Fe_3O_4$ . Там высказывается предположение, что расщепление, обнаруженное в мессбауэровских измерениях, обусловлено снятием вырождения из-за опрокидывания моментов; это явление предсказывалось выше.

В простых кубических соединениях типа  $NiO$ ,  $MnO$  и  $CoO$  ионы металла образуют ГЦК решетку. Как указал Займан (1952), для такой структуры и для сферических орбиталей антиферромагнетизм с конечной температурой Нееля должен быть обусловлен взаимодействием между соседями, следующими за ближайшими, поскольку в любой антиферромагнитной структуре каждый момент имеет равное число параллельных и антипараллельных соседей. В  $NiO$  и  $CoO$  орбитали не сферические, но в  $MnO$   $3d^5$ -ионы имеют сферические орбитали. Поэтому в этом соединении температура Нееля аномально низка, а выше температура Нееля остается аномально высокий ближний порядок (Бэттлс, 1971).

### § 3.4. Полоса проводимости в магнитных изоляторах. Спиновый полярон

В этом параграфе мы обсудим свойства электрона в полосе проводимости магнитного изолятора или полупроводника. Мы имеем в виду вещества, подобные  $EuSe$ , где ион европия имеет семь  $4f$ -электронов и электроны могут быть введены в полосу проводимости, если  $EuSe$  легировать соединением  $GdSe$ . Ион  $Gd^{+2}$  имеет то же число  $f$ -электронов плюс еще один электрон во внешнем слое, так что ион  $Gd$  действует как донор.

Взаимодействие между спином электрона в полосе проводимости  $s$ - или  $d$ -типа и данным  $4f$ -моментом может быть записано в виде \*)

$$J_{sf} sS | \psi_s(0) |^2 \Omega. \quad (11)$$

\*) Здесь автор использует так называемую  $s-d$ - или  $s-f$ -обменную модель, впервые предложенную в работе Шубина и Вонсовского (1935); см. также Вонсовский (1946), Вонсовский и Туров (1953). (Прим. ред.)

Здесь  $J_{sf}$  — энергия хундовского взаимодействия между спином  $s$ -электрона проводимости и моментом  $S$  иона европия в ферромагнитном состоянии,  $\Omega$  — атомный объем, а  $\psi_s$  — волновая функция электронов проводимости.

Возбужденные состояния спиновой системы называются маггнонами. Сильное рассеяние электронов проводимости на маггнонах обсуждали различные авторы (де Женн и Фридель, 1958; Брикман и Райс, 1970а). Именно из-за этого сильного рассеяния  $k$  не может быть хорошим квантовым числом для электрона проводимости, за исключением случая, когда он расположен у дна полосы.

Однако состояние вблизи дна полосы представляет наибольший интерес при рассмотрении свойств полупроводников. Здесь магнитные полупроводники отличаются от нормальных полупроводников главным образом тем, что носители могут образовывать «спиновые поляроны». Это значит, что в сфере радиуса  $R$  вокруг носителя последний может ориентировать моменты параллельно его собственному моменту и способен двигаться со своим спиновым облаком почти так же, как движется диэлектрический полярон (§ 2.2). Последующие рассуждения взяты из книги Мотта и Дэвиса (1971, стр. 186 русского издания). Пусть  $m$  — масса электрона в полосе проводимости (если требуется, то увеличенная за счет образования диэлектрического полярона). Тогда его кинетическая энергия в этой сферической области будет равна  $\hbar^2\pi^2/2mR^2$ . Взаимодействие  $J_{sf}$  между носителем и моментом не зависит от  $R$ . Пусть  $J_N$  — энергия, необходимая для перехода от антиферромагнитной ориентации к ферромагнитной в расчете на один момент. Тогда энергия полярона равна

$$\frac{\hbar^2\pi^2}{2mR^2} + \frac{4}{3}\pi\left(\frac{R}{a}\right)^3 J_N - J_{sf}.$$

Она минимальна, когда

$$R^5 = \hbar^2\pi a^3/4mJ_N, \quad (12)$$

что (как и следовало ожидать) дает большое значение для радиуса полярона  $R$ , если энергия  $J_N$  мала. Полная энергия равна

$$\frac{5\hbar^2\pi^2}{6m} \left( \frac{4mJ_N}{\pi\hbar^2 a^3} \right)^{2/5} - J_{sf}. \quad (13)$$

Спиновый полярон образуется только, если это выражение отрицательно.

Спиновый полярон должен двигаться при низких температурах с фиксированным волновым вектором  $k$  как любая другая квазичастица и должен рассеиваться на фононах и магнонах. Мотт и Дэвис оценили, что эффективная масса должна равняться

$$m \exp(\gamma R/a), \quad (14)$$

где  $\gamma \approx 1$  \*). Перескоковый механизм проводимости здесь не ожидается.

Иную трактовку эффективной массы антиферромагнитного спинового поларона дал Касуйя (1970), который также получил в одномерной модели большую эффективную массу. Его теорию обсудил Нагаев (1971), который дал формулу для подвижности \*\*).

По-видимому, наиболее прямое подтверждение большой эффективной массы получено в работе Шапира и др. (1972), касающейся проводимости  $\text{EuTe}$ , а также Шапира и Рида (1972) на  $\text{EuS}$ ; последний представляет собой антиферромагнитное вещество, достаточно удаленное от стехиометрии, что делает его вырожденным полупроводником  $n$ -типа. На рис. 3.5 показана температурная зависимость сопротивления для различных магнитных полей. В сильных полях моменты на атомах  $\text{Eu}$  ориентированы ферромагнитно, так что никаких спиновых поларонов не образуется. В отсутствие поля сопротивление сильно возрастает. Измерения эффекта Холла показывают, что

---

\*) Вывод Мотта и Дэвиса (1971) (стр. 187 русского издания) вызывает некоторые сомнения. Существуют и другие формулы для эффективной массы магнитного поларона в антиферромагнетике (см., например, Кривоглаз, 1973а, б или цитированную в тексте работу Касуйя, 1970). В частности, получают формулу

$$m_{\text{маг. полр.}} \approx m (2zI/J_N)^3 \gg m,$$

ибо ширина полосы  $\approx 2zI \gg J_N$ , которая может быть получена способом, аналогичным методу Кривоглаза (1973а, б) (рассмотревшего случай  $k_B T > J_N$ ) при ее экстраполяции на  $k_B T < J_N$ . (Прим. ред.)

\*\*) Здесь следует заметить, что Нагаев (1967, 1968) первый решил задачу об автолокализации электрона проводимости в антиферромагнитном полупроводнике внутри ферромагнитной области. (Прим. ред.)

это обусловлено изменением подвижности, а не числа носителей. Не совсем ясно, как влияет возрастающая масса спинового полярона на подвижность, но мы полагаем, что здесь может иметь место андерсоновская локализация в неупорядоченном поле, созданном донорами.

Примерно такое же доказательство получили фон Молнар и Хольцберг (1973) на кристаллическом  $Gd_{3-x}V_xS_4$ , где  $V$  обозначает вакансию. Этот же вопрос для  $Ce_{3-x}V_xS_4$  обсуждали Катлер и Мотт (1969; см. также Мотт и Дэвис, 1971, стр. 178 русского издания). Они наблюдали андерсоновский переход от перескоккового механизма к металлическому поведению по мере изменения  $x$  (а следовательно, и числа электронов). В соединениях  $Gd$  каждый электрон может образовать спиновый полярон, который тяжелее свободного электрона; следовательно, в отсутствие магнитного поля локализация может осуществляться легче. На рис. 3.6 показано сопротивление в отсутствие и при наличии магнитного поля. Как видно из рисунка, поле понижает концентрацию, при которой происходит андерсоновский переход, и мы приписываем это увеличенной массе спинового полярона.

Весьма прямое доказательство существования *связанных* спиновых поляронов дано в работе Торрапса, Шефера и Мак Гира (1972), посвященной переходам металл — изолятор в обогащенном  $Eu$  окисле  $EuO$ . При низкой температуре, когда моменты ионов  $Eu$  ориентированы ферромагнитно, электроны в кислородных вакансиях могут не образовать спиновых поляронов, а концентрация их достаточна, чтобы создать металлическую проводи-

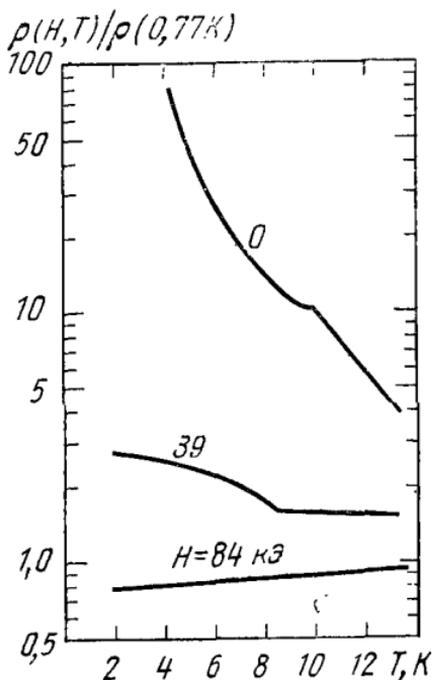


Рис. 3.5. Температурная зависимость удельного сопротивления  $EuTe$  для нескольких значений магнитного поля (Шапира и др. 1972).

мость. Выше температуры Кюри проводимость падает в  $\approx 10^8$  раз, потому что электроны теперь поляризуют ок-

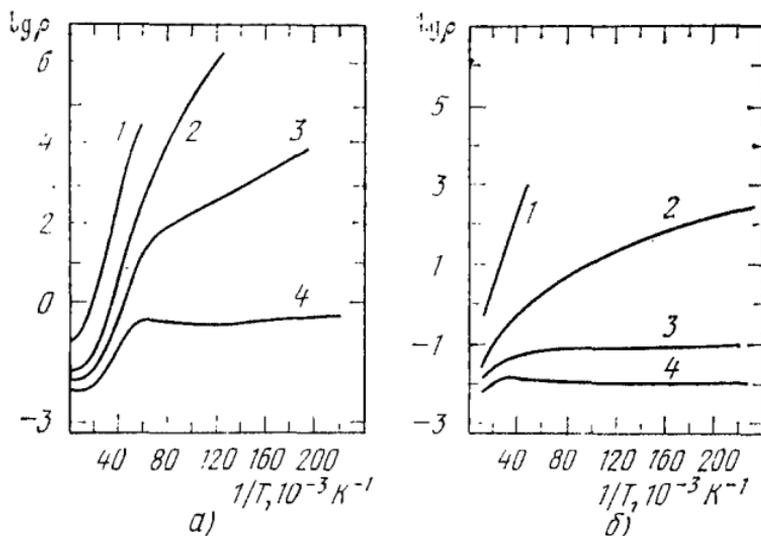


Рис. 3.6. Температурная зависимость сопротивления  $\rho$  соединения  $Gd_{3-x}V_xS_4$  для различных значений  $x$  ( $V$  означает вакансию): а) в отсутствие внешнего магнитного поля; б) при внешнем магнитном поле  $H = 32$  кЭ. Число носителей в  $1 \text{ см}^{-3}$ : 1)  $5,6 \cdot 10^{19}$ ; 2)  $8,7 \cdot 10^{19}$ ; 3)  $1,6 \cdot 10^{20}$ ; 4)  $2,5 \cdot 10^{20}$  (фон Молнар и Хольцберг, 1973).

ружающие моменты, образуя спиновые поляроны с более высокой эффективной массой.

### § 3.5. Вырожденный электронный газ в полосе проводимости магнитного изолятора.

#### РККИ-взаимодействие

Здесь мы будем иметь дело с веществами типа  $EuS$ , содержащими достаточно высокие концентрации  $Gd$ , чтобы получить вырожденный электронный газ, а также с большим числом «металлических» соединений переходных металлов, где существуют ионы смешанной валентности \*). В подобном случае возникает новый вид взаимодействия между моментами, которое осуществляется через электро-

\*) В последнем случае может возникнуть неопределенность по вопросу о том, находятся ли электроны в полосе проводимости (4s) или в более высокой хаббардовской полосе, описанной в следующей главе.

ны проводимости. Это так называемое РККИ-взаимодействие \*), представляющее собой осциллирующую функцию расстояния. Оно выводится из формул § 1.5. Рассмотрим атом с магнитным моментом, ориентированным в заданном направлении; тогда волновые функции электронов проводимости со спинами, направленными вверх ( $\uparrow$ ) и со спинами, направленными вниз ( $\downarrow$ ), будут изменяться с расстоянием по разному, так что

$$|\psi_{\uparrow}|^2 - |\psi_{\downarrow}|^2 = 2J_{sf} \frac{m\Omega k^2}{2\pi^3 \hbar^2} \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\cos 2kr}{2kr} - \frac{\sin 2kr}{2kr} \right].$$

Тогда взаимодействие между моментами, находящимися на расстоянии  $r$  друг от друга, будет

$$J_{sf}^2 \frac{m\Omega^2 k^2}{2\pi^3 \hbar^3} \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\cos 2kr}{2kr} - \frac{\sin 2kr}{(2kr)^2} \right]. \quad (15)$$

Эта энергия связи всегда ферромагнитна для малых значений  $kr$ , но меняет знак с возрастанием  $r$ . Как показал де Женн (1962; см. также Хигер, 1969, стр. 326), если средняя длина свободного пробега  $L$  конечна, то (15) надо умножить на  $\exp(-r/L)$ .

Для редкоземельных металлов взаимодействие РККИ приводит к хорошо известной спиральной ориентации моментов, но всегда с остаточным ферромагнетизмом, поскольку среднее значение выражения (15) соответствует ферромагнитной связи; прямое обменное взаимодействие (антиферромагнитное) здесь ничтожно мало.

Для малой концентрации электронов проводимости  $k$  будет мало и механизм РККИ будет всегда давать ферромагнитную связь. В таком случае этот механизм идентичен с той формой взаимодействия, которую впервые ввел Зинер (1951). Зинер доказывал, что моменты, будучи ориентированы ферромагнитно, поляризуют электроны проводимости \*\*), так что они дают свой вклад в момент, который в расчете на один атом равен

$$\mu\Omega J_{sf} N(E_F),$$

\*) Сокращение РККИ означает Рудерман — Киттель — Касуйя — Иосида. См. следующие ссылки: Рудерман и Киттель (1954), Касуйя (1956), Иосида (1957). Подробное описание можно найти в работе Эллота (1965).

\*\*) Впервые этот эффект предсказал Шубин; см. Шубин и Вонсовский (1935), а также Вонсовский (1946, 1952), Вонсовский и Туров (1953), Вонсовский и Изюмов (1962). (Прим. ред.)

где  $N(E_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми, а  $\Omega$  — атомный объем. Это приведет к ферромагнитной связи с энергией

$$\Omega J_{sf}^2 N(E_F);$$

для свободных электронов с  $n$  электронами на атом она равна \*)

$$\Omega J_{sf}^2 m n^{1/3} / 2\pi^2 \hbar^2. \quad (16)$$

Способы суммирования РККИ-взаимодействия (15) по всем спидам описал Маттис (1965). Из грубых оценок мы можем видеть, что для малых  $k$  вклады в магнитный момент от электронов проводимости будут быстро уменьшаться, когда  $kr > 1$ , так что из формулы (15), энергия взаимодействия равна

$$\approx \frac{1}{6\pi^3} \frac{k^2 \Omega J_{sf}^2 m}{\hbar^2} \int_0^{1/k} 4\pi r^2 dr \approx \frac{2}{9\pi^2} \frac{m J_{sf}^2 \Omega}{\hbar^2 k},$$

что, если отвлечься от численного множителя, идентично с выражением (16) \*\*).

Однако эта модель не дает нам полного описания магнитных свойств. Она учитывает влияние свободных носителей на моменты, но не говорит об обратном влиянии моментов на носители. Хорошо известно, что взаимодействие с фононами приводит к увеличению электронной теплоемкости вырожденного электронного газа. То, что подобный эффект существует и для взаимодействия со спиновыми волнами, предполагали несколько авторов (Берк и Шриффер, 1966; Дониак и Энгельсберг, 1966), а Накаджима (1967) в своем подробном исследовании дал трактовку эффекта для ферромагнитных редкоземельных металлов. В § 2.2 мы высказали предположение, что для взаимодействия с фононами, когда влияние фононов велико, а число носителей мало, хорошим приближением является вырожденный газ диэлектрических поляронов. При аналогичных условиях, в частности при низкой плотности носителей, мы теперь будем считать, что если взаимодействие между электронами и моментами велико

\*) См. формулы (3) и (5) в § 1.1. (Прим. ред.)

\*\*) В силу формулы (5) § 1.1. (Прим. ред.)

по сравнению с энергией Ферми электронов, то подходящим приближением является вырожденный газ спиновых поляронов. Если  $N$  — число носителей (электронов) в единице объема, то объем, занятый этими поляронами, должен быть равен

$$4\pi R^3/3 \quad \text{или} \quad 1/N$$

в зависимости от того, какое из этих выражений меньше;  $R$  — вычисленный выше радиус (формула (12)).

Таким образом, наша модель — это металл с малым числом носителей в полосе проводимости и  $3d$ - или  $4f$ -моментами, антиферромагнитно связанными друг с другом путем прямого обмена. Носители могут быть введены или легированием, или перекрытием с более низкой хаббардовской полосой (§ 4.2). Однако самым замечательным предсказанием модели является то, что вырожденный электронный газ должен иметь значительно усиленный парамагнетизм Паули. Предположим, что  $E_F$  — энергия Ферми этих носителей, а  $\xi$  ( $= N/N_0$ ) — доля носителей по отношению к числу  $N_0$  атомов металла. Тогда восприимчивость должна быть равна

$$N_0 \xi (\mu/\xi)^2/E_F = N_0 \mu^2/\xi E_F, \quad (17)$$

где  $1/\xi$  — фактор усиления.

Восприимчивость, кроме того, должна возрасти, потому что связь между спиновыми поляронами ферромагнитна, или, другими словами, из-за зинеровской связи. Условие для ферромагнетизма имеет вид

$$\Omega N (E_F) J_{sf}^2 > J_N. \quad (18)$$

Примеры как ферромагнитного, так и антиферромагнитного поведения даны в гл. 5.

Модель вырожденного газа спиновых поляронов указывает, что если прямое или РККИ-взаимодействие между моментами слабое, а  $E_F$  слишком велика, чтобы допустить существование ферромагнетизма, то все моменты могут резонировать между различными их ориентациями. Это должно означать, что в принципе можно получить сильно легированный магнитный полупроводник или редкоземельный металл, в котором отсутствует магнитный по-

рядок даже при абсолютном нуле. Эта возможность обсуждается далее в § 3.7 в связи с эффектом Кondo; там же приведены примеры, в которых такое поведение, по-видимому, должно наблюдаться (например,  $\text{CeAl}_3$ ).

### § 3.6. Локализованные моменты в металлах

До сих пор мы все время *предполагали*, что атомы в магнитных веществах являются носителями магнитных моментов, и рассматривали их взаимодействие друг с другом либо через прямой обмен, либо через механизм РККИ. Теперь мы рассмотрим другую задачу. Представим себе металл типа меди, содержащий атомы переходного металла типа марганца, в которые могут проникать электроны проводимости, образуя фриделевское виртуальное связанное состояние (§ 1.5). Электроны проводимости, находясь в этом состоянии с антипараллельными спинами, отталкиваются друг от друга, причем энергия кулоновского отталкивания равна  $e^2/r_{12}$ . Положительная внутриатомная энергия  $U$  (§ 2.7), равная  $U = \langle e^2/r_{12} \rangle$ , полностью или частично исчезает, если на атоме образуется магнитный момент. Первая попытка решить эту проблему заключалась бы в поисках условия образования момента, которое бы зависело от отношения  $U$  к ширине фриделевского виртуального связанного состояния. Это условие впервые сформулировали Андерсон (1961) и Вольф (1961); ниже мы приведем простое изложение их анализа. Однако, если это уже сделано, мы вынуждены задать вопрос, будет ли металл с магнитными центрами, расположенными слишком далеко друг от друга, чтобы РККИ-взаимодействие было существенно заметным, иметь действительно свободные магнитные моменты при нулевой температуре. В настоящее время известно, что это не так. При нулевой температуре момент на магнитном атоме в результате взаимодействия его с электронами проводимости резонирует между различными положениями с частотой  $\omega_K$ , известной как частота Кondo. Таким образом, основное состояние системы (металл плюс примесь) — синглетное. Лишь в неограниченном приближении Хартри — Фока \*) изолированный атом примеси

\*) То есть в приближении, в котором электроны с различными направлениями спина могут иметь различные волновые функции.

является носителем магнитного момента. Однако такая концепция часто бывает полезной, и мы сформулируем теперь условие образования момента в этом приближении.

Мы начнем с понятия «виртуальное связанное состояние», описанного в § 1.5; там мы ввели «локальную плотность состояний»  $N_0(E)$  в расчете на атом примеси, которая примерно равна  $1/\Delta$ , где  $\Delta$  — ширина резонанса. Это та добавка, которую вносит в общую плотность состояний атом примеси. Предположим сначала, что состояние невырождено. Затем слова введем хаббардовскую внутриатомную энергию  $U$ . Величина  $U$  обладает тем свойством, что два электрона в виртуальном связанном состоянии (они должны иметь антипараллельные спины для невырожденных орбиталей) вносят вклад  $U$  в энергию системы из-за их взаимодействия друг с другом. Мы можем найти момент (если он есть) на атоме следующим образом. Предположим, что число электронов в виртуальном связанном состоянии со спинами, направленными вверх, равно  $n_\uparrow$ , а со спинами, направленными вниз, —  $n_\downarrow$ . Тогда у каждого электрона со спином вниз энергия повысится на  $n_\uparrow U$  и наоборот. Плотность состояний для двух направлений спинов будет такой, как показано на рис. 3.7; при этом энергия Ферми  $E_F$  одинакова для двух направлений спина.

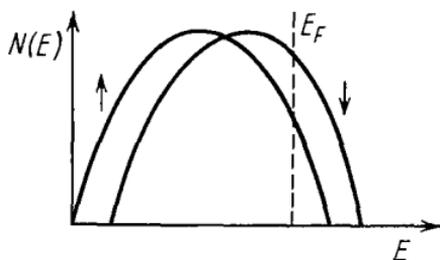


Рис. 3.7. Плотность состояний в магнитной примеси для двух направлений спина.

Из этого рисунка можно получить момент  $n\mu$  на каждом атоме примеси ( $n = n_\uparrow - n_\downarrow$ ) из уравнения

$$n = \nu(E_F + \frac{1}{2}nU) - \nu(E_F - \frac{1}{2}nU), \quad (19)$$

где

$$\nu(E) = \int_0^E N_0(E) dE,$$

а  $N_0$  определена для заданного направления спина. Разлагая (19) в ряд для малых  $n$ , находим

$$n = nUN_0(E_F) + \frac{1}{24}(nU)^3 N_0''(E_F) + \dots,$$

так что

$$n = \left[ \frac{UN_0(E_F) - 1}{\frac{1}{2k} |N_0''(E_F)| U^3} \right]^{1/2}, \quad (20)$$

в предположении, что  $N_0''$  — отрицательная величина. В этом случае момент образуется, если

$$UN_0(E_F) - 1 > 0. \quad (21)$$

Кроме того, если изменение некоего параметра, например концентрации  $c$  в сплаве, вызывает плавное изменение левой части выражения (21) со сменой знака при  $c = c_0$ , то момент  $n\mu$  будет убывать, как  $(c_0 - c)^{1/2}$ , что показано на рис. 3.8.

Поведение момента, показанное на рис. 3.8, будет выведено также в § 3.8 для ферромагнитных сплавов типа

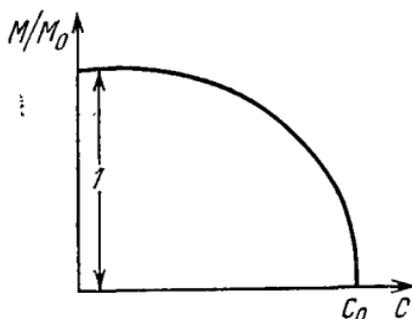


Рис. 3.8. Изменение магнитного момента по закону  $(c_0 - c)^{1/2}$ .

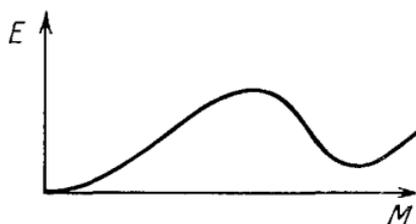


Рис. 3.9. Зависимость энергии от магнитного момента в некоторых ферро- или антиферромагнитных веществах.

Ni — Al. Однако и в ферромагнитных, и в антиферромагнитных веществах иногда наблюдается скачок от конечного к нулевому значению момента. Примерами могут служить зависимость от температуры или давления в соединений NiS, где происходит скачкообразное исчезновение антиферромагнетизма, хотя электрические свойства остаются «металлическими» по обе стороны перехода, а также скачкообразное исчезновение ферромагнетизма в  $\text{Co}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  при изменении  $x$ . Оба эти случая обсуждены в гл. 5. Такое поведение предполагает, что зависимость энергии  $E$  от момента имеет вид, показанный на рис. 3.9.

Мы думаем, что два минимума на этой зависимости могут наблюдаться, если  $U$  зависит от степени гибридизации  $s$  волновой функцией аниона (как мы увидим в гл. 5 \*).

Если при изменении состава или объема происходит скачкообразное изменение момента, то на кривой зависимости энергии от объема или состава должен появиться «зубчик», как показано на рис. 4.15, б, так что при изменении  $x$  можно ожидать появления двухфазной области. Этот вопрос разобран ниже в § 4.9.

В случае вырожденного уровня образование момента увеличивает энергию  $U$ , а также хундовское взаимодействие между  $s$  электронами, образующими момент. Величину результирующей энергии мы обсуждали в § 2.7; см. также Клейн и Хигер (1966).

Возникает вопрос: как можно наблюдать эти моменты? Мы уже установили, что при температурах ниже температуры Кондо нет истинного момента, но при высоких температурах можно ожидать, что восприимчивость меняется по закону Кюри:

$$\chi = N (n\mu)^2/k_B T, \quad (22)$$

где  $n$  дается формулой (20), а  $N$  — число центров.

Существует очень обширная литература \*\*) по вопросу о возникновении локализованных моментов, обусловленных атомами переходных металлов, растворенных как в твердых, так и в жидких металлических сплавах. Из этих работ видно, что моменты возникают лишь при определенных концентрациях основного металла и не возникают при других концентрациях. Некоторые из этих работ можно использовать, чтобы проверить, изменяются ли моменты как  $(c_0 - c)^{1/2}$ . Наиболее ранние результаты получили Клогстон и др. (1962) для момента  $M$  на атоме железа при добавлении 1% железа к сплавам переходных металлов, составы которых указаны на рис. 3.10. Момент был вычислен из закона Кюри — Вейсса по формуле типа (22). На рисунке ясно видно, что для малых concentra-

\*) Для ферромагнитного случая кривую такого типа предложили Вольфарт и Роудс (1962), Херринг (1966, стр. 289) и Шимицу (1964, 1965). Обсуждение для антиферромагнитного случая см. у Пенна и Козна (1967).

\*\*) См. обзор Хигера (1969).

ций  $M$  изменяется примерно как  $(c_0 - c)^{1/2}$ . Грубер и Гарднер (1971) проследили появление моментов на атомах Fe и Mn в жидком сплаве Cu — Al по мере возрастания концентрации меди (см. также Парменстер, 1971). Коллингс (1971) показал то же самое для жидкого Al — Sn.

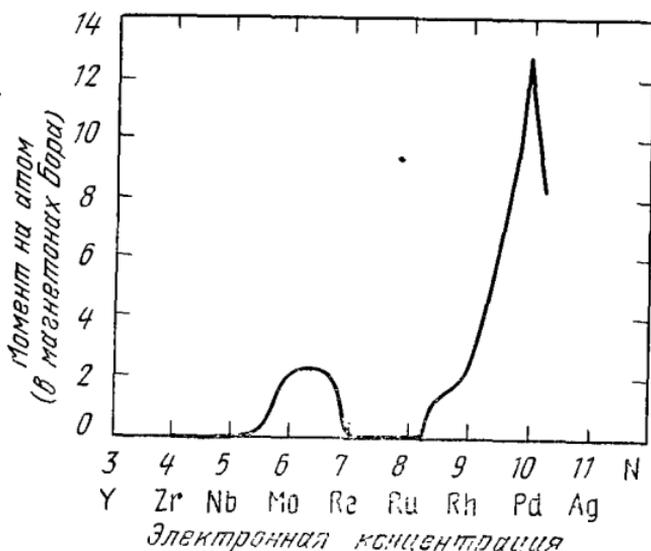


Рис. 3.10. Магнитный момент в некоторых сплавах (Клогстон и др., 1962).

Заметим, что, когда моменты не появляются (для низких температур), можно ожидать усиления паулиевской парамагнитной восприимчивости  $\chi$ , которая описывается формулой

$$\chi = \frac{N_0(E_F)\mu^2}{1 - UN_0(E_F)};$$

когда же  $T > T_K$ , где

$$k_B T_K = \frac{1 - UN_0(E_F)}{N_0(E_F)}, \quad (23)$$

$\chi$  следует обычному закону Кюри. В литературе можно найти много примеров такого рода увеличения  $\chi$ . Оно может быть важным в жидких сплавах типа Ge — Co (Драйрах и др., 1972; Мотт, 1972в).

Когда теория дает нецелочисленные значения момента, нет полной ясности, какое значение константы Кюри сле-

дует подставлять в формулу (22). Наше мнение таково: момент будет изменяться с частотой  $k_B T_K / \hbar$  от одного целочисленного значения к другому, и, только если  $T \gg T_K$ , можно пользоваться формулой типа (22). Восприимчивость при этих условиях будет всегда иметь вид

$$\frac{N \sum v_s (n_s \mu)^2}{k_B T},$$

где  $v_s$  — вес, с которым входит в волновую функцию состояния с  $n_s$   $d$ -электронами ( $n_s$  — целое число).

Жаккарино и Уокер (1965) подчеркнули, что в сплаве существует возможность того, что разные атомы будут иметь различные моменты (или числа заполнения). Они считали, что образование момента в однородной матрице должно быть скачкообразным процессом, так что моменты всегда будут целочисленными, а наблюдаемое в сплавах (результаты Клогстона и др.) кажущееся непрерывное изменение момента обусловлено различными видами окружения у каждого атома переходного металла. Брэг и Джекс (1970), пользуясь методами ЯМР, привели доказательства в пользу этого предположения. Мы не думаем, однако, что это непременно имеет место во всех случаях. Нецелочисленный момент может означать две вещи:

1. Быстрое изменение со временем числа заполнения (как это имеет место в  $\text{CuNi}$ ). Тогда, если  $\chi$  — момент, где  $x$  — число атомов, имеющих момент  $\mu$  в данный момент времени, можно ожидать, что при высоких температурах  $T$  восприимчивость равна

$$\chi = Nx\mu^2/k_B T.$$

2. Ситуацию, подобную той, которую описали Грюпер и Мотт (1974): существует медленная кондовская флуктуация между двумя значениями  $g$  (§ 3.7).

### § 3.7. Эффект Кондо

Мы видели, что если теория Андерсона — Вольфа не предсказывает появления момента на атоме примеси переходного металла, то по мере возрастания температуры осуществляется постепенный переход от усиленного парамагнетизма Паули к восприимчивости, подчиняющейся закону Кюри; последняя наблюдается выше температуры

$T_K$ , определяемой в (23). Если же теория предсказывает наличие момента, то происходит тот же самый постепенный переход, но при гораздо более низкой температуре, известной под названием температуры Кондо. По эффекту Кондо (Кондо, 1964) есть обширная литература (см. обзоры Кондо, 1969; Хигер, 1969; Андерсон, 1968, 1969, 1971) \*). Мы ограничимся здесь кратким описанием физики явления, в той мере, в которой оно имеет отношение к основной теме этой книги (см. Мотт, 1974 г).

Обсудим прежде всего, что происходит при нулевой температуре, или в более общем случае — при температурах ниже температуры Кондо  $T_K$ . Предположим, что предсказано появление момента, если выполнено условие (21), и что  $\Delta < U$ . Это будет означать, что число электронов на ионе переходного металла целое (а именно, пять для Mn в Cu и, вероятно, три для V в Au); это следует из работы Шриффера и Вольфа (1966) и известно как переход Шриффера — Вольфа. Таким образом, для момента имеется  $2j + 1$  состояний, которые в нулевом приближении все имеют одинаковую энергию. Однако сущность низкотемпературного поведения Кондо заключается в том, что взаимодействие с электронами проводимости вызывает перебрасывание моментов между этими состояниями и что этот процесс идет медленно. Чтобы перейти от одного из этих состояний к другому, система должна пройти через промежуточное состояние, в котором электрон из числа электронов проводимости с энергиями, близкими к  $E_F$ , перемещается к иону Mn. На этот процесс затрачивается энергия  $E_a$ . Затем электрон с противоположным спином соскакивает с иона. Второй процесс быстрый, первый — медленный. Его частота имеет порядок величины

$$\omega_K \approx \frac{\Delta}{\hbar} \exp\left(-\frac{E_a}{1/2\Delta}\right) \quad (24)$$

по причинам, которые мы приведем ниже; (24) — частота Кондо, а температура Кондо  $T_K$  определяется из равенства  $k_B T_K = \hbar \omega_K$ . Опрокидывание спина может осуществляться и иным путем: электрон сначала перескакивает от иона

---

\*) См. также обзоры Андерсона и Юваля (1973), Вильсона (1975), Нозьера (1975), Грюнера и Завадовского (1974, 1978). (Прим. ред.)

переходного металла на уровень Ферми, а затем второй электрон соскакивает обратно; энергию, необходимую для этого процесса, обозначим,  $E_b$ . Оба процесса показаны

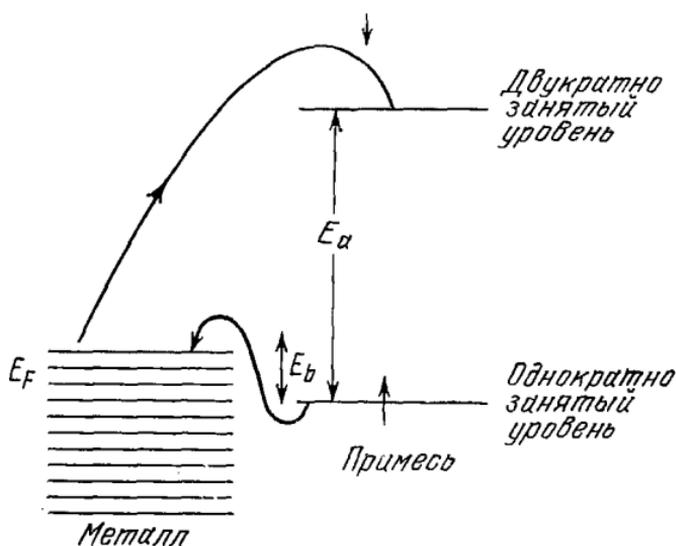


Рис. 3.11. Два процесса, приводящие к кондовскому опрокидыванию спинов.

на рис. 3.11. Кондовская частота может быть тогда записана в виде

$$\omega_K = \frac{\Delta}{\hbar} \exp\left(-\frac{E_K}{1/2\Delta}\right), \quad (25)$$

где  $E_K$  — это  $E_a$  или  $E_b$  в зависимости от того, которая из них меньше.

Заметим, что

$$E_a + E_b = U,$$

где  $U$  — уже определенная выше хаббардовская энергия взаимодействия, а именно энергия, необходимая для того, чтобы взять электрон с одного иона и поместить его в ближайшее возможное состояние другого. Однако мы не должны ожидать, что  $U$  будет столь же большой величиной ( $> 10$  эВ), как та, которая фигурирует в выражении (7) для антиферромагнитной связи. Возможно, она будет сильно уменьшена за счет экранирования электронами проводимости, поскольку электрон, перескочивший на ион Mn, изменяет его заряд, и электроны проводимости будут

«перестраиваться», чтобы нейтрализовать этот заряд. Это резкое экранирование  $U$  осуществляется также для переходов металл — изолятор, описанных в гл. 4 и 5, где величина энергии экранированного состояния описана символом  $U_{\text{экр}}$ .

Величины  $E_a$  и  $E_b$  могут быть определены экспериментально с помощью оптического поглощения (Майерс, Валлден и Карлссон, 1968) или с помощью фотоэмиссии (Поррис и Нилссон, 1968; Зайб и Шпайцер, 1968). Обзор работ дал Хигер (1969). Полученные величины были порядка 2—3 эВ, и

$$E_a + E_b = U_{\text{экр}} \approx 5 \text{ эВ.}$$

Как подчеркивает Хигер,  $U_{\text{экр}}$  намного меньше, чем величина  $U$  для неэкранированного иона.

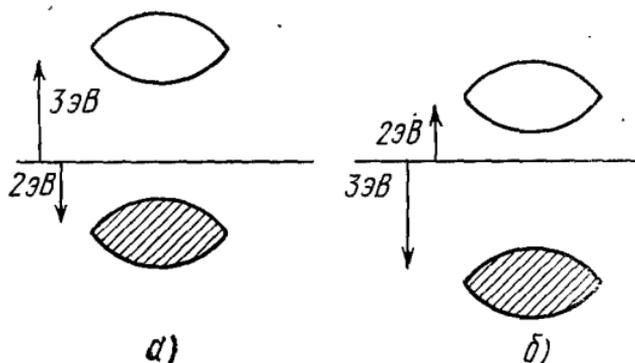


Рис. 3.12. Расщепление  $d$ -полосы в эффекте Кондо.

В обзорах часто воспроизводят рис. 3.12, который иллюстрирует характер расщепления полос, обусловленный энергией  $U$ , причем нижняя полоса заполнена, а верхняя пустая. Однако не следует думать, что электрон может перескочить с одной из этих полос на другую полосу на том же самом ионе. Расстояние между двумя полосами — это энергия, необходимая для того, чтобы электрон перешел от одного иона к другому, и в этом отношении оно совершенно аналогично разделению двух хаббардовских полос, которые мы обсудим в гл. 4.

Теперь обратим внимание на член  $1/2\Delta$  в знаменателях формул (24) и (25);  $\Delta$  — ширина фриделевского резонанса,

который мы рассматривали в § 1.5. При высоких температурах момент будет перескакивать из одного состояния в другое с частотой, пропорциональной  $\exp(-E_K/k_B T)$ . Однако этот процесс происходит, только если  $k_B T \geq \Delta$ , следовательно, при *очень* высоких температурах ( $\approx 10\,000$  K). При более низких температурах эта задача совершенно аналогична задаче о тяжелом поляроне, перескакивающем между двумя узлами (§ 2.2); там энергетические состояния всей системы (электрон плюс фононное поле) расщеплялись на два, с положительной и отрицательной четностью, разделенных энергией

$$\hbar\omega \exp\left(-\frac{W_{II}}{1/2\hbar\omega}\right),$$

где  $W_{II}$  — энергия промежуточного состояния, а  $1/2\hbar\omega$  — нулевая энергия (собственная энергия) оптического фонона. В нашем случае ненормированной собственной энергией, о которой идет речь, является  $\Delta$ , так что энергетический интервал между двумя состояниями равен \*)

$$\Delta \exp\left(-\frac{E_K}{1/2\Delta}\right).$$

Температура Кондо  $T_K$  определяется равенством  $k_B T_K = \hbar\omega_K$ . Записав (см. § 1.5, формула (26))

$$\Delta = [\pi I_{sd}^2 \Omega N(E_F)]^{-1},$$

получим

$$\omega_K = \frac{\Delta}{\hbar} \exp\left[\frac{-2E_K}{I_{sd}^2 \Omega \pi N(E_F)}\right]. \quad (26)$$

Здесь  $I_{sd}$  — величина энергии переноса между  $s$ - и  $d$ -состояниями (§ 1.5), а  $\Omega$  — атомный объем \*\*).

Частота опрокидывания спина не зависит от  $T$  вплоть до  $T \approx \Delta/k_B$ , но для  $T > T_K$  два состояния системы (момент плюс все металлические электроны), которые мы в нулевом

\*) Мы не считаем, что множитель  $1/2$  в экспоненте точен, поскольку он введен по аналогии с поляронами.

\*\*) Для обсуждения более сложного случая, когда  $s > 1/2$  и имеется несколько состояний, расщепленных эффектами кристаллического поля (теория кондовских побочных полос), см. Мараттана (1970), а для применения этой теории к электрическим свойствам  $\text{CeAl}_3$  см. Бушоу и др. (1971).

приближении описывали волновыми функциями

$$\psi_{\uparrow} \pm \psi_{\downarrow},$$

заполнены одинаково. Таким образом, для  $T < T_K$  восприимчивость на атом примеси равна

$$\mu^2/k_B T_K,$$

а выше  $T_K$  она равна

$$\mu^2/k_B (T - T_K).$$

Заметим, что при условии, когда  $E_K/\Delta \gg 1$ , число спинов, создающих момент, *целое*, за исключением тех очень малых интервалов времени, когда момент имеет либо один избыточный электрон, либо один недостающий.

Ширина резонанса  $\Delta$  — это экспериментально наблюдаемая величина (Хигер, 1969, стр. 308). Если электрон выбрасывается с  $3d^5$ -оболочки Mn, оставляя дырку, то время жизни  $\tau$  этой дырки будет  $\hbar/\Delta$ , так что  $\Delta/\hbar$  — ширина линии. Теоретические оценки дают для  $\Delta$  величину меньше 1 эВ. Недавно оптические измерения дали значения  $1/2 - 1/4$  эВ (для CuNi см. Дрю и Доцема, 1972; для AgMn см. Майерс, 1952). Оценки величины  $\Delta$  можно также получить *при высоких температурах* (значительно выше температуры Кондо) из измерений термо-э.д.с.

Точные значения  $\Delta$  пока получить невозможно. При  $E_K \approx 2,5$  эВ и  $\Delta \approx 0,5$  эВ экспоненциальный член в (24) может быть равен  $\exp(-10) \sim 10^{-4}$ , и температуры Кондо в 1 К или меньше вполне объяснимы. Для CuMn  $T_K$  будет в 100—1000 раз меньше приведенной здесь величины, что заставляет выбрать в качестве подходящего значения  $\Delta$  величину  $\approx 0,3$  эВ. Огромное изменение температур Кондо при изменении вида растворенного атома объясняется, вероятно, тем, что  $E_F$  не лежит точно в середине двух кондовских полос, и если она смещается, то  $T_K$  будет резко возрастать \*).

Если энергия  $E_K$  сравнима с  $\Delta$ , то число электронов в узле становится существенно нецелочисленным и частота, с которой момент меняет знак, становится равной

$$\Delta/\hbar (1 - E_K/\Delta),$$

\*) Для сравнения теории и эксперимента см. Смит и Смит (1971).

так что происходит очень быстрое изменение числа заполнения и спина. Такая ситуация применима к Ni в Cu, на что впервые указал Коулс (1952), на основании факта усиления парамагнетизма и паулиевской восприимчивости. Эта система отличается от системы AgPd, где Pd входит в состоянии  $4f^{10}$  (Мотт и Джонс, 1936; Коулс, 1958; Мотт, 1964), хотя каждый атом Pd дает слабое увеличение  $N(E)$  на уровне Ферми, обусловленное шириной резонанса, так что число занятых  $d$ -состояний существенно меньше десяти (Поррис и Майерс, 1971). По-видимому, это рассуждение справедливо также и для Co в Au. Букай и др. (1971) нашли, что атомы Co немагнитны, хотя пары атомов Co и большие кластеры имеют значительно более низкую температуру Кондо.

Поэтому мы считаем, что могут иметь место следующие случаи:

1.  $d$ -уровень заполнен и вещество диамагнитно (Pd в Ag, Co в жидком Ge; см. Мотт, 1972 г.).

2. Энергия  $E_K$  сравнима с  $\Delta$ ; тогда мы имеем виртуальное связанное состояние, целое число электронов и паулиевскую восприимчивость порядка  $\mu^2/k_B\Delta (1 - E_K/\Delta)$ .

3.  $E_K > \Delta$ , наблюдаются эффект Кондо с температурой перехода

$$k_B T_K = \Delta \exp\left(-\frac{E_K}{1/2\Delta}\right)$$

и парамагнетизм Кюри при температурах выше  $T_K$ .

Однако между этими случаями нет резкой границы. В случае (1), если мы представим заполненное  $d$ -состояние как виртуальное связанное состояние, в которое проникают электроны проводимости, то зависимость  $|\psi|^2$  от  $E$  будет иметь вид лоренциана и выше уровня Ферми всегда будет несколько незаполненных  $d$ -состояний (Поррис и Майерс, 1971). Переходную область между случаями (1) и (3) следует обсудить несколько подробнее.

В § 3.5 мы ввели взаимодействие типа РККИ между моментами в металле. Свойства разбавленного раствора атомов переходного металла в металле зависят от того, будет ли произведение  $k_B T_K$  больше или меньше энергии РККИ или какого-либо другого взаимодействия. Если  $k_B T_K$  больше, то моменты ведут себя так, как было описано выше. Если взаимодействие сильное, то образуется «аморфный

антиферромагнетизм» (иногда его называют спиновым стеклом). Мы обсудим этот вид антиферромагнетиков в § 3.10.

В первом варианте (слабое взаимодействие) независимо от того, расположены ли атомы примеси хаотически (реальный случай) или образуют кристаллическую решетку\*), мы можем считать, что они создают  $d$ -полосу, сильно коррелированную в том смысле, что лишь очень малая часть центров содержит одновременно два электрона. Доля  $\xi$  двукратно занятых узлов описывается выражениями

$$\xi = \exp\left(-\frac{E_K}{1/2\Delta}\right), \quad E_K > \Delta, \quad (27)$$

или

$$\xi = 1 - \frac{E_K}{1/2\Delta}, \quad E_K < \Delta.$$

В гл. 4, следуя рассуждениям Бринкмана и Райса (1970б), мы покажем, что корреляция приводит к увеличению массы в  $2/\xi$  раз, что в нашем случае сужает ширину резонанса в  $1/\xi$  раз. Этот член  $1/\xi$  также приводит к увеличению паулиевской восприимчивости. (Здесь нет множителя 2, так как нет незапятных узлов.)

Сужение резонанса на множитель  $\xi$  трактуется в литературе в одноцентровом приближении (см., например, Дониах, 1967; Кайзер и Дониах, 1970). Однако здесь мы воспользовались аналогией с газом Бринкмана — Райса, поскольку это полезно для основной темы этой книги. Интересно выяснить, существуют ли кристаллические вещества, которые могут иметь низкую температуру Кондо, но при этом слабое взаимодействие между моментами. Кристаллическим веществом такого рода, вероятно, является  $\text{CeAl}_3$ . На рис. 3.13 показана температурная зависимость сопротивления этого вещества, а также соединения  $\text{CeAl}_2$ . Для других сплавов церия с алюминием эта зависимость тоже измерялась Бушоу и ван Даалем (1970). Ион Ce находится в состоянии с  $J = 5/2$ , и восприимчивость следует закону Кюри — Вейсса ( $\mu_{\text{эфф}} = 2,5 \mu_B$ ,  $\Theta = -40$  К) при понижении температуры вплоть до 10 К. Ниже мы увидим,

\*) Это идеальный случай; мы упоминали о нем в § 3.5. Однако он, возможно, применим к веществам типа  $\text{CeAl}_3$  (случай будет рассмотрен ниже) и  $\text{FeSn}_{20}$  (Кэплин и Данлоп, 1973),

что у другого сплава имеются резкий пик сопротивления (температура Кюри или Нееля) и кондовское падение  $\rho$  при более высоких  $T$ . Напротив, у  $\text{CeAl}_3$   $\rho$  растет по закону  $T^2$ , а затем резко падает, когда  $k_B T$  становится больше, чем суженная ширина  $f$ -полосы.

Следующий пример относится к упорядоченным сплавам (интерметаллическим соединениям) типа  $\text{Al}_6\text{Mn}$ ; их исследовали Кэплин и Грюнер (частное сообщение), а теоретическую трактовку дали Грюнер и Мотт (1974) и Мотт (1974д). Этот сплав имеет кажущийся момент на ион Mn, равный 0,1 мВ, и температуру Кондо  $\approx 1$  К. Было высказано предположение, что ион Mn может существовать в состоянии, противоречащем правилу Хунда, с нулевым моментом (панинизшее состояние) и в более высоком состоянии с моментом и энергией  $W$ . Переход от одного к другому может осуществляться только следующим образом: электрон из фермиевского распределения перескакивает в ион, обладающий энергией  $E_a$ , большей, чем  $W$ . Доля ионов, пребывающих в высокоспиновом состоянии, мала, но время их жизни  $\tau$  в этих состояниях велико, так как

$$\frac{1}{\tau} \approx \frac{\Delta}{\hbar} \exp \left[ -\frac{E_a + W}{1/2\Delta} \right],$$

что объясняет наблюдаемое магнитное поведение.

Вернемся теперь к сопротивлению. Первоначально название «эффект Кондо» относилось к минимуму на кривой температурной зависимости сопротивления, обнаруженному в разбавленных сплавах переходных металлов

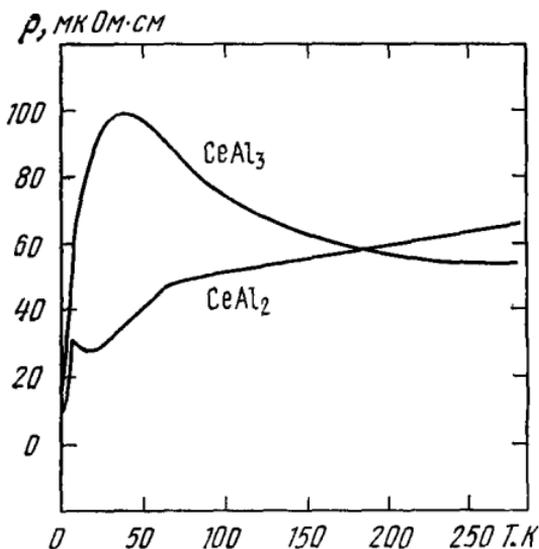


Рис. 3.13. Температурная зависимость удельного сопротивления  $\text{CeAl}_3$  и  $\text{CeAl}_2$  (Бушоу и Ван Дааль, 1970).

и объясненному Кондо (1964). Здесь мы прежде всего заметим следующее:

1. Уже описанный выше процесс Кондо может иметь место без опрокидывания спина, когда электрон проводимости соскакивает с иона без изменения спина.

2. В случае, подобном  $V(3d^3)$ , электрон перескакивает в состояние  $3d^4$  с антисимметричной орбитальной волновой функцией, но это может быть состояние, в котором  $S_z$  уменьшается на  $1 \mu_B$ , хотя  $S$  возрастает. Таким образом, такой процесс приведет к опрокидыванию спинов, и на процесс Кондо никак не будет влиять ферромагнитное взаимодействие внутри иона.

При низких температурах ( $T < T_K$ ) сопротивление сильно возрастает за счет процессов Кондо, которые идут без опрокидывания спина. На первый взгляд кажется удивительным, что медленный процесс так сильно влияет на сопротивление. Причина заключается в том, что уже описанное сужение резонанса означает, что только электроны, удаленные от поверхности Ферми не более чем на  $\hbar\omega_K$ , могут испытывать такие существенно упругие столкновения. При низких температурах только эти электроны ответственны за проводимость и согласно принципу неопределенности они имеют достаточно времени, чтобы принять участие в резонансе. Спад сопротивления для  $T > T_K$  происходит потому, что большинство электронов в области  $k_B T$  вблизи поверхности Ферми имеет энергию вне интервала  $\hbar\omega_K$  для этого резонанса \*).

Для  $T < T_K$  (рассеяние без опрокидывания спина) мы рассматриваем сопротивление следующим образом. Проводимость следует записать в виде

$$\sigma = - \int \sigma(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE,$$

и поскольку, как говорилось выше, ширина резонанса сужается в  $\xi$  раз, давая  $T_K = \xi \Delta / k_B$ , то мы ожидаем, ис-

---

\*) Это заставляет предположить, что если концентрация ионов переходного металла увеличивается, но задолго до того, как становится существенным РККИ-взаимодействие, температура Кондо должна падать, поскольку объем окружающей матрицы недостаточно велик, чтобы обеспечить опрокидывание спина у электронов (Нагаока, 1966б). То, что это действительно так, видно из исследований, которые провели Стар и др. (1972) на Cu—Fe и других сплавах.

ходя из ширины функции  $\partial f/\partial E$  (Мотт и Джонс, 1936, гл. 7), что

$$\rho = \rho_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{T}{T_K} \right)^2 \dots \right].$$

Кэплин и Риззато (1968) воспользовались этой формулой, чтобы описать свои результаты, согласно которым в сильно разбавленных сплавах Al:Mn и Al:Cr сопротивление имеет вид

$$\text{const} \cdot [1 - (T/\Theta)^2 \dots]$$

с  $\Theta = 530$  К для Mn и 1200 К для Cr.

С другой стороны, при  $T > T_K$  резонанс момента между его различными направлениями не влияет на ту часть сопротивления, за которую ответственно кондовское опрокидывание спина. Кондо вывел формулу, согласно которой сопротивление уменьшается с температурой по логарифмическому закону. Он исходил из того, что гамильтониан системы имеет вид (см. уравнение (11))

$$- JS \cdot s(r), \quad (27a)$$

где  $S$  — момент на ионе,  $s(r)$  — распределенный момент электрона проводимости, а  $J$  — константа связи. Его вывод, который мы здесь воспроизводить не будем, дает в сопротивлении логарифмический член

$$\rho_0 \left[ 1 - JN(E) \ln \frac{k_B T}{\Delta} \right], \quad T > T_K. \quad (28)$$

Это приближение теряет смысл при температуре Кондо  $T_K$ , когда выражение в квадратных скобках становится равным нулю, так что такой подход дает для  $T_K$ :

$$k_B T_K \approx \Delta \exp [-1/JN(E)]. \quad (29)$$

Сопротивление в переходной области обсуждали Ривье и Златич (1972). На рис. 3.14 показано, согласно этим авторам, какой вклад в сопротивление вносят соответственно опрокидывание спина и упругое рассеяние.

Величина  $J$ , которую надо подставить в формулу (27a), чтобы рассчитать, например, обменное рассеяние, согласно Шрифферу и Вольфу (1966), равна

$$2I_{sd}^2 \left( \frac{1}{E_a} + \frac{1}{E_b} \right). \quad (30)$$

Это выражение можно сравнить с формулой (7) для антиферромагнитной связи. Множитель 2 появляется потому, что разность энергий между состояниями со спином, направленным вверх, и со спином, направленным вниз,

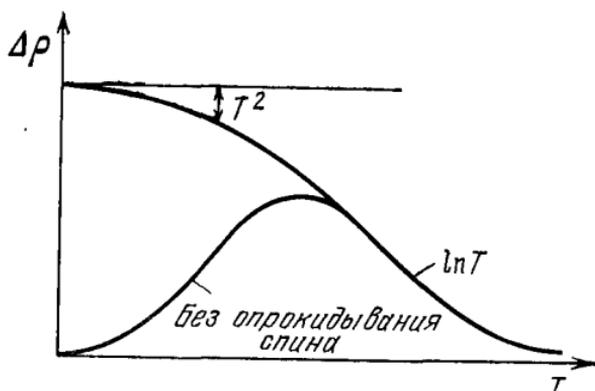


Рис. 3.14. Добавочное сопротивление, появляющееся при опрокидывании спина и без него. Процессы, вызывающие рост сопротивления, обусловлены примесью переходного металла, приводящего к эффекту Кондо (схематически).

в гамильтониане (27а) равна  $0,5 J$ . Эти авторы подставляют (30) в (29), чтобы получить  $T_K$ . Однако, по нашему мнению, следует подставить в (29)

$$I_{sd}^2/E_a \quad \text{или} \quad I_{sd}^2/E_b,$$

в зависимости от того, которая из дробей больше. Если это проделать, то, используя формулу (§ 1.5, уравнение (26))

$$\Delta = \pi I_{sd}^2 \Omega N(E),$$

получим из (29)

$$k_B T_K = \Delta \operatorname{схр}(-E_K \pi \Omega / \Delta), \quad (31)$$

что настолько близко к (25), насколько этого можно ожидать от нашего приближения \*).

\*) Член  $J$  будет создавать нормальное обменное опрокидывание спина (предсказанное Корринджа) с частотой  $(J_1/E_F)^2 k_B T / \hbar$ , этот период опрокидывания спина приведет к зависящей от температуры парамагнитной температуре Кюри в восприимчивости, так что мы можем записать формулу

$$\chi = N \mu^2 / [k_B T \{1 + (J/E_F)^2\} + \Theta].$$

Это может объяснить наблюдаемые значения  $\mu$ , которые иногда несколько меньше ожидаемых величин.

На рис. 3.15 (Хигер, 1969, стр. 306) показано добавочное сопротивление, обусловленное примесями атомов группы Fe в золоте. Низкотемпературные значения, для которых наблюдаются сечения рассеяния порядка  $\sim a^2$  («унитарный предел»), включают кондовское рассеяние. При комнатной температуре энергия  $k_B T$  слишком велика для большинства электронов вблизи  $E_F$ , чтобы они резонировали с состоянием Кондо, и поэтому справедлива одноэлектронная трактовка, предложенная Фриделем. Минимум на Mn получится потому, что по правилу сумм Фриделя  $\eta_2$  равно  $\pi$ , так что  $[\exp(2i\eta_2) - 1]$  обращается в нуль и  $d$ -рассеяния нет.

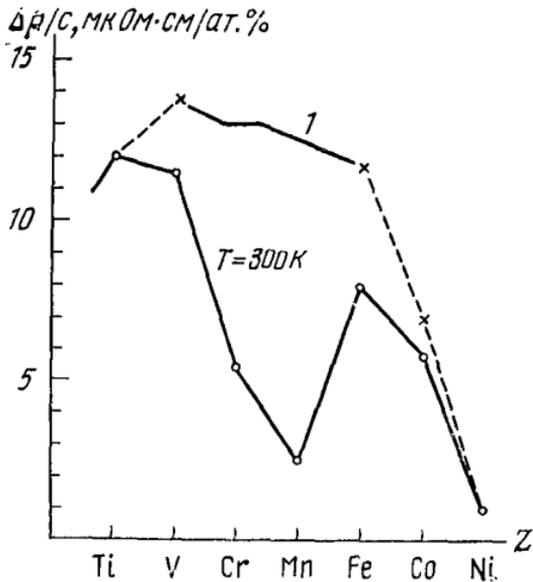


Рис. 3.15. Добавочное сопротивление, внесенное примесью атомов группы железа в золоте при 1 и 300 К (Хигер, 1969).

Еще два замечания относительно рассеяния Кондо важны для наших последующих рассуждений. Для  $T < T_K$  ожидается большое отрицательное магнитосопротивление. Если  $H_\mu > k_B T_K$ , то момент будет полностью ориентирован и с ним могут резонировать только электроны проводимости с одним направлением спина. Этот эффект наблюдал Моно (1967) в соединении  $\text{CuMn}$ . Второе: во многих работах показано, что пары атомов в соседних узлах или группы, состоящие более чем из двух атомов, дают обычно более низкую температуру Кондо, чем отдельные атомы (см., например, Сент-Поль, Сулети, Тулуз и Тиссье, 1972; Толенс и Турнье, 1970, а для общего теоретического обсуждения см. Мато и Бель-Моно, 1972, 1973). Понижение температуры Кондо зависит от ферромагнитной связи между атомами.

Вопрос о существовании эффекта Кондо в аморфных системах представляет интерес для проблем, рассмотрен-

ных в гл. 6. С теоретической точки зрения нет никаких оснований полагать, что на температуре Кондо сильно скажется аморфность тела. С другой стороны, короткая средняя длина свободного пробега  $L$  должна резко уменьшить РККИ-взаимодействие, которое для расстояний  $r$ , больших  $L$ , должно падать как  $\exp(-r/L)$  (де Женн, 1962; § 3.5). Сулети и Турнье (1969) не сумели обнаружить в сплавах большого изменения, однако Лианг и Цуи (1973) наблюдали кондовский минимум сопротивления в аморфном сплаве  $\text{Ni}_{41}\text{Pd}_{41}\text{V}_{18}$ , содержащем Cr. Как и следовало ожидать, они нашли, что  $d$ - $d$ -корреляция спинов между магнитными атомами слабее в аморфных сплавах, чем в соответствующих кристаллах.

### § 3.8. Переходные металлы и их сплавы

В соединениях магнитных переходных металлов, которые будут описаны в следующей главе, электроны проводимости целиком размещены в  $d$ -полосе. Это, конечно, не означает, что отсутствует гибридизация с  $4s$ -электронами; такая гибридизация всегда должна существовать в некоторой степени, и она ответственна за любой наблюдаемый пайтовский сдвиг. Это, однако, означает, что  $d$ -полоса продолжает оставаться отделенной от полосы проводимости и содержит целое число электронов на атом.

Как мы снова увидим в следующей главе, полоса, содержащая целое число электронов на атом, должна иметь ширину, большую некоторой определенной величины, чтобы быть металлической. С другой стороны, в переходных металлах  $d$ -полоса и  $s$ -полоса перекрываются, как мы видели в п. 1.2.26 и проиллюстрировали на рис. 1.7. Были использованы два метода расчета  $d$ -полос. Один — это метод сильной связи для  $d$ -полосы с последующей гибридизацией с  $4s$ -полосой, другой использует фазовые сдвиги  $4s$ -электронов (Хейне, 1969). Их относительные преимущества обсуждены в работе Фриделя (1973). В каждом данном случае ширина  $d$ -полосы может в первую очередь зависеть от  $d$ - $d$ -перекрывания или от  $s$ - $d$ -гибридизации.

Для металлов Co, Ni и Pd, а возможно, и для других, по-видимому, хорошим приближением будет предположение (рассматриваемое вместо гибридизации), что часть поверхности Ферми  $s$ -подобна с  $m_{\text{эфф}} \approx m_e$ , а часть  $d$ -по-

добна с  $m_{\text{эфф}} \gg m_e$ . Тогда носителями тока является первая из этих двух групп электронов, а сопротивление связано с  $s-d$ -переходами, индуцированными фононами. Такую модель впервые предложил Мотт (1935), а затем ее развивали многие другие авторы (например, Коулс и Тейлор, 1962); в качестве обзора см. работу Мотта (1964), а более поздние сведения — у Дугдаля и Гуэно (1966). Грюпер, Данлоп и Наполли (1974) применили эту модель к упорядоченным сплавам типа  $\text{Al}_6\text{Mn}$ ,  $\text{Al}_7\text{Cr}$ , где ширина  $d$ -полосы такая же, какой она должна быть для изолированного атома переходного металла в матрице, но предполагается, что большая часть поверхности Ферми  $s-p$ -подобна. Особенно интересно поведение ряда неупорядоченных сплавов системы  $\text{Pd}-\text{Ag}$ .  $4d$ -полосы двух компонентов сплава хорошо разделены, как показали, в частности, Норрис и Майерс (1971) в работе по фотоэмиссии. По мере добавления  $\text{Ag}$  к  $\text{Pd}$  дырки в  $4d$ -полосе заполняются и, как это следует из измерений восприимчивости, сопротивления и термо-э.д.с, полоса заполнена полностью примерно при 50%  $\text{Ag}$ . Тогда мы рассматриваем  $d$ -полосу, в которой, из-за разупорядочения,  $\Delta k/k \approx 1$ , как это описано в § 1.6, хотя это не означает, что энергия Ферми становится менее резкой. Фотоэмиссионные исследования подтверждают, что для  $d$ -полосы отношение  $\Delta k/k$  мало, так как пики, зависящие от правил отбора, исчезают. И никаких заметных «хвостов» для верхней границы  $d$ -полосы не появляется.

При малых концентрациях  $\text{Pd}$  на каждом атоме переходного металла будет происходить резонанс полосы проводимости и сопротивление будет зависеть от фазовых сдвигов. Для  $\text{Ag}-\text{Pd}$  резонанс лишь незначительно распространяется над энергией Ферми, создавая очень маленькое увеличение остаточного сопротивления и удельной теплоемкости; для сплавов  $\text{Co}-\text{Ni}$  эти величины значительно больше.

Промежуточная область концентраций между теми, для которых характерно резонансное рассеяние, и теми, для которых характерны  $s-d$ -переходы, изучена еще недостаточно. Исключение составляет приближение когерентного потенциала (Стокс, Виллиамс и Фолкнер, 1973), которое не дало средней длины свободного пробега. Автор настоящей книги (Мотт, 1972 г) предположил, что для жидких переходных металлов следует ввести две средние

длины свободного пробега:  $L_s$  для  $s$ -электронов и  $L_d$  для  $d$ -электронов. Далее он предположил, что в последнем случае  $L \approx a$  (как и в сплаве) и что для описания сопротивления подходящим типом рассеяния являются  $s-d$ -переходы. Другие авторы пытались описать сопротивление, пользуясь одной средней длиной свободного пробега, определяемой резонансным рассеянием  $s$ -электронов на  $d$ -оболочках (Эванс, Гринвуд и Ллойд, 1971).

### § 3.9. Ферромагнитные и почти ферромагнитные металлы

В данном параграфе мы не стремимся дать полный обзор этой большой темы. Наша единственная цель заключается в том, чтобы кратко показать, что металлические Ni, Co и Fe отличаются от окислов переходных металлов, которые представляют для нас особый интерес в связи с переходами металл — изолятор. В известном смысле Ni, Co и Fe, по нашему мнению, более сложны, поскольку число электронов в  $d$ -полосе во всех случаях целое, в то время как в металлических окислах (таких, как  $V_2O_3$  под давлением и в  $CrO_2$ ) это не так.

Любое обсуждение ферромагнетизма в этих металлах может основываться на двух моделях. Первую из них выдвинули впервые Фридель, Леман и Ольшевский (1964). В этой модели прежде всего решают, пользуясь критерием типа (21), являются ли отдельные атомы носителями моментов; если это так, то будет ли взаимодействие между ними (в принципе это РККИ-взаимодействие) ферромагнитным или антиферромагнитным. Далее этот метод развили Александер и Андерсон (1964) и Морийя (1965). Другой метод возник значительно раньше. Его основоположниками являются Слэтер (1936), Стонер (1947) и Вольфарт (1949). Здесь мы начинаем с расчета плотности состояний  $N(E)$ , а затем вводим энергию  $U_{эфф}$  которая представляет собой разность между энергиями пары электронов с параллельными и антипараллельными спинами. Как мы увидим ниже, энергия  $U_{эфф}$  — это не то же самое, что  $U$ . Она дает возможность записать условие для существования ферромагнетизма (Фридель, Ленгларт и Леман, 1964) в точности так, как в (21):

$$U_{эфф} \Omega N(E_F) > 1. \quad (32)$$

Формула (32) выражает условие, это энергия будет понижаться за счет *малой* поляризации спинов электронов у поверхности Ферми. Условие для большой поляризации будет включать величину  $N(E)$  по весьма широкой области значений  $E$ . Формулу (32) обобщили на этот случай Шимицу и Кацуки (1964) и Шимицу (1964, 1965) (см. также Мотт, 1964, примечание на стр. 346).

Что касается величины момента, приходящегося на каждый атом, то анализ подобен тому, который приведен в § 3.6 для момента на отдельном атоме в виртуальном связанном состоянии. Однако здесь мы не можем предположить, что энергия Ферми не смещается вплоть до третьего порядка по  $U$ . Это имеет место, если не выполняется равенство  $N'(E_F) = 0$  и момент становится равным

$$M = M_0 \left[ \frac{\Omega U_{\text{эфф}} N(E) - 1}{-N''/24 + N'/8N} \right]^{1/2} \quad (33)$$

при условии, что числитель положителен (см., например,

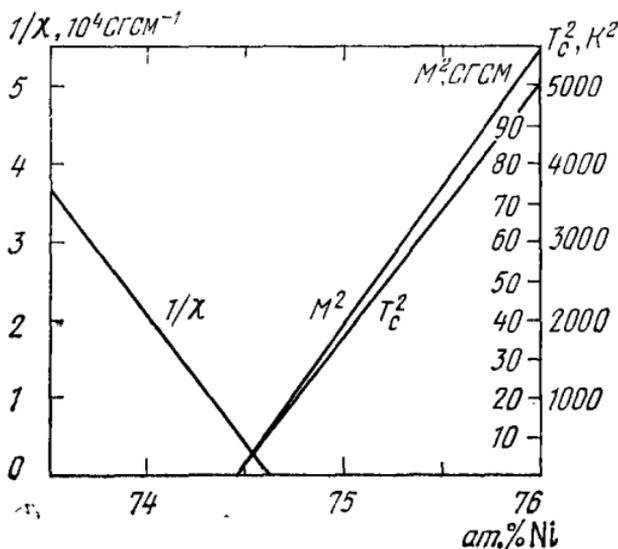


Рис. 3.16. Зависимости квадратов магнитного момента  $M^2$  и  $T_C^2$ , а также обратной восприимчивости  $1/\chi$  от состава в сплавах Ni—Al (Вольфарт, 1971).

Вольфарт и Роудс, 1962). Предсказана та же корневая зависимость  $M$ , какая приведена на рис. 3.8. На рис. 3.16 (Вольфарт, 1971) показаны результаты, полученные этим

автором для системы Ni — Al. И  $M^2$ , и  $T_c^2$  изменяются как  $(c_0 - c)$ . Аналогичные результаты получены для системы Ni — Pt (Безпус и Херр, 1972). Такого поведения, однако, не наблюдается в сплавах Cu — Ni, где момент падает линейно с ростом содержания меди. Мотт (1935) и Мотт и Джонс (1936) объясняют это тем, что  $3d$ -полосу никеля заполняют внешние электроны атома меди. Этот процесс заполнения идет до тех пор, пока не будет достигнуто равновесное значение, равное  $\approx 0,5$   $4s$ -электронов. Такая интерпретация хорошо подходит для парамагнитных сплавов системы Ag — Pd. Однако Коулс (1952) указал, что сильный парамагнетизм сплавов CuNi делает такую интерпретацию непригодной для этой системы. Для всех концентраций Ni остаются дырки в  $d$ -полосе. Линейное поведение не объяснено, но его можно связать с флуктуациями спинов, наблюдавшихся на больших расстояниях в сплаве (Ледерер и Миллс, 1968). Есть много доказательств, что в ферромагнитных сплавах облака поляризованных спинов образуются в локальных областях, богатых никелем. Кувель и Комли (1970) нашли, что на парамагнитной стороне \*) образуются парамагнитные кластеры, связанные антиферромагнитно. Теоретическое обсуждение этого вопроса см. у Фибиха и Рона (1970).

Член  $U_{\text{эфф}}$  может либо насыщать моменты (как в никеле), либо, согласно уравнению (32), дать меньший момент. Вещество, к которому обычно применяют вторую модель, — это слабый ферромагнетик  $ZrZn_2$  (Кнапп, Фредин и Кульберт, 1971), где, по-видимому, на энергию Ферми должен приходиться пик плотности состояний; в результате  $N''$  — большая отрицательная величина, так что знаменатель в (33) положителен.

Если энергия  $U_{\text{эфф}}$  недостаточно велика, чтобы мог возникнуть ферромагнетизм, то, как и в случае изолированных примесей, паулиевская восприимчивость увеличивается на стонеровский коэффициент усиления  $1/K_0^2$ , где  $K_0^2 = 1 - N(E) \Omega U_{\text{эфф}}$ . Этот множитель может становиться бесконечно большим. Есть очень убедительные примеры такого поведения. Один из них — это сплавы систем Ni — Al и Ni — Ga, которые теряют свой ферро-

\*) По составу сплава. (Прим. ред.)

магнетизм при составах  $Ni_3Al$  или  $Ni_3Ga$ , как показано на рис. 3.16. Восприимчивости в системе  $Ni - Ga$  вблизи перехода, измеренные дю Буром и др. (1969), показаны на рис. 3.17. На рисунке видно, что по мере возрастания коэффициента усиления кривые  $1/\chi(T)$  смещаются вниз без изменения формы. Более подробное подтверждение такого поведения дали Шинкель, дю Бур и дю Хон (1973). Как раз этого следовало ожидать из простого применения стонеровского коэффициента усиления к возбуждениям отдельной частицы, так что (Мотт и Джонс, 1936, стр. 186)

$$\chi = 2\mu^2 K_0^{-2} \left[ N(E) + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 N''(E) + \dots \right]. \quad (3.1)$$

Это вывод, полученный из самых последних разработок теории Стонера — Вольфарта (Эдвардс и Вольфарт, 1968).

С другой стороны, в целой серии статей (Берк и Шриффер, 1966; Доппах и Энгельсберг, 1966; Миллс и Ледерсер, 1966) предсказывают, что, подобно тому как магны — это возможные возбуждения металлических ферромагнетиков, так и «парамагны» — или спиновые флуктуации, — это ясно выраженные возбуждения вещества, где коэффициент  $K_0$  мал, так что возбуждение является «почти» ферромагнитным. Нормировка однопчастичных возбуждений показывает, что образование парамагнетиков не увеличивает  $\chi_0$ . Что касается температурной зависимости, то Бел-Моно, Шанг-Кенг Ма и Фредкин (1968) по-

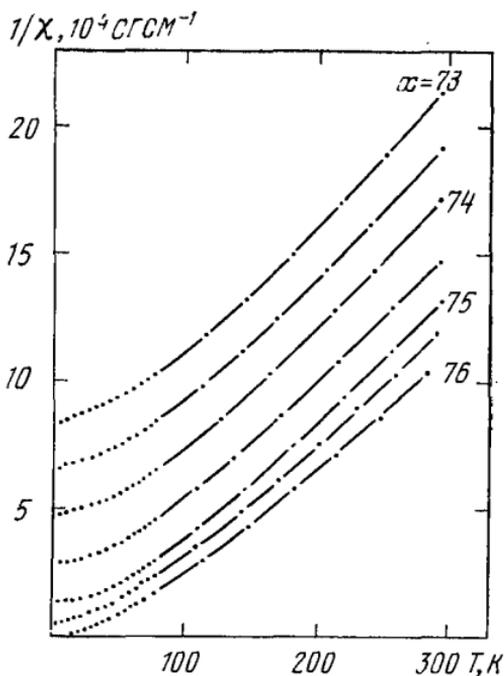


Рис. 3.17. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости системы  $Ni_{100-x}Ga_x$  для различных составов вблизи  $Ni_3Ga$  (дю Бур и др., 1969). Обратите внимание на вид зависимости для составов 73 и 73,5 при наименьшей температуре. Здесь он приписывается парамагнетизму.

казали, что для той части парамагнетизма, которая может быть приписана парамагнетонам,

$$\frac{\chi}{\chi_{T=0}} = 1 - \frac{\pi^2}{24} 3,2K_0^{-2} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2, \quad (35)$$

и, следовательно,  $\chi$  ведет себя совершенно иначе, чем это следует из (34). Однако ни в слабом ферромагнетике, ни в сильном парамагнетике число возможных магнетонов не может быть велико, потому что магнетоны с короткой длиной волны катастрофически быстро затухают. Тогда мы предполагаем, что их вклад исчезает при  $T \approx K_0^2 T_F$  и

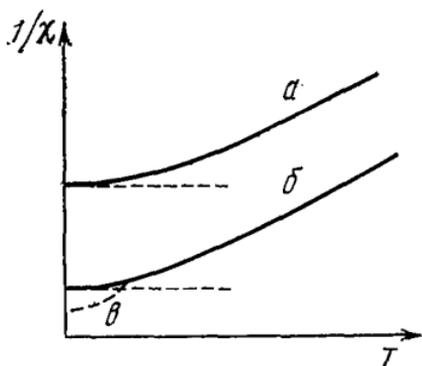


Рис. 3.18. Ожидаемое влияние парамагнетонов на восприимчивость (схематически): а) без усиления; б) со стонеровским усилением; в) влияние парамагнетонов.

кривая полной восприимчивости имеет вид, показанный на рис. 3.18. Некоторые черты этого предсказанного поведения парамагнетонов можно увидеть на рис. 3.17.

Заметим, что стонеровское усиление не дает эквивалентного усиления ни  $\gamma$  (коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma T$ ), ни бейберовского рассеяния (§ 2.4). С другой стороны, парамагнетоны могут обеспечить усиление  $\gamma$ , но не такое, которое стремится к бесконечности при  $K_0 \rightarrow 0$ . Опыты де Дуда

и де Шателя (1973) обнаружили некоторые аномалии  $\gamma$  в сплавах  $Ni_3Al$  и  $Ni_3Ga$ , не согласующиеся с этими предположениями. Они сделали вывод, что это эффект, не связанный с парамагнетонами.

В  $Rd$ , который становится ферромагнитным при концентрациях  $Ni$  около 3%,  $\rho$  возрастает только примерно на 50% от его значения для чистого  $Ni$ , в то время как  $\chi$  возрастает в  $\approx 4$  раза (Шуто, Фурно, Гобрект и Турнье; 1968 а). Теоретическое обсуждение этой работы см. у Шуто, Фурно, Турнье и Ледерера (1968б). Удельную теплоемкость измеряли также Шиндлер и Маклие (1968).

Возможно, наиболее чувствительной проверкой существования парамагнетонов является наличие предсказанной резкой зависимости сопротивления от  $T^2$ ; если

имеется такая зависимость без соответствующего большого роста  $\gamma$ , то это ясно указывает скорее на парамагнотны, чем на бейберовское рассеяние. На рис. 3.19, взятом из работы Тари и Коулса (1971), показан ход константы  $A$  в системе Pd — Ni, где

$$\Delta\rho = AT^n.$$

Здесь показатель степени  $n$  не равен точно 2; его значения приведены на рисунке. Случай  $Ni_3Al$  и  $Ni_3Ge$  рассмотрен

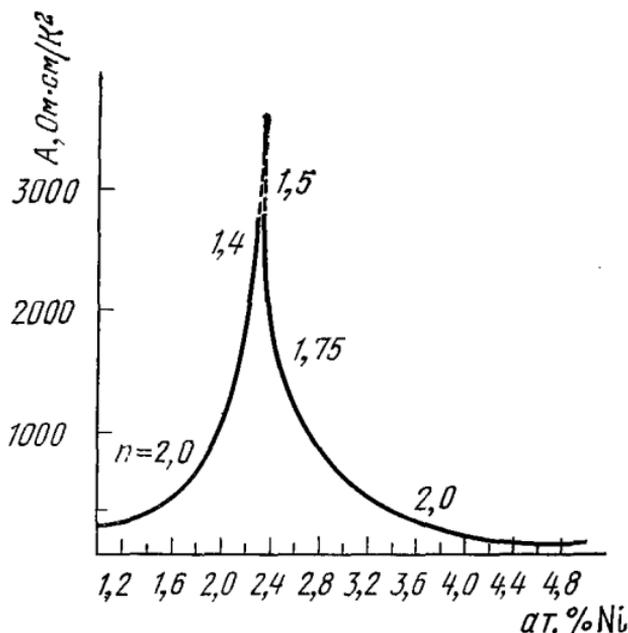


Рис. 3.19. Зависимость коэффициента  $A$  (в формуле  $\Delta\rho = AT^n$ ) от концентрации Ni в системе Pd—Ni (Тари и Коулс, 1971). На рисунке указаны значения индекса  $n$  в степенной зависимости  $T^n$ . Заметим, что Матон (1968) предсказал, что около пика  $n \approx 5/3$ .

в работах Флюйтмана и др. (1973). Величина сопротивления у таких соединений получается больше, чем этого следовало ожидать от бейберовского рассеяния.

Итак, подведем итог: стонеровское усиление может бесконечно увеличивать паулиевскую восприимчивость. Температурная зависимость не становится сильной, за исключением той восприимчивости, которая обусловлена парамагнотами, когда можно ожидать значительного роста  $\chi$  при низких  $T$ . Парамагнотны не создают больших величин  $\gamma$ , но могут давать большой член в сопротивлении, про-

порциональный  $T^2$  \*). В следующей главе мы обсудим поведение сильно коррелированного газа (почти антиферромагнитный металл) и найдем, что там, наоборот,  $\chi$  увеличивается почти так же, как  $\chi$ .

Если вещество ферромагнитно, то энтропию, восприимчивость и сопротивление при температурах непосредственно над точкой Кюри следует рассчитывать совершенно одинаковыми методами (а именно, через спиновые флуктуации). Одну из последних трактовок этой задачи, которая возникла в модели Стопера — Вольфарта, дали Морийя и Кавабата (1973).

Вернемся теперь к обсуждению природы члена  $U_{\text{эфф}}$ , вызывающего увеличение восприимчивости и фигурирующего в формулах (32) и (33). Напомним, что мы имеем дело с полосой с целым числом электронов на атом, которая поэтому *должна быть* металлической. В § 4.1 мы приведем доводы Канамори (1963) в пользу того, что такая полоса в модели Хаббарда может быть ферромагнитной. Здесь мы рассмотрим сначала случай, когда атомные орбитали невырождены. Величина  $U_{\text{эфф}}$  в (32) — это *не то же самое*, что внутриатомная энергия, определенная уравнением (3) и использованная при расчете антиферромагнитного взаимодействия. Херринг (1966), следуя Канамори, подробно обсудил ее величину. Удобно пользоваться приближением

$$U_{\text{эфф}} = \frac{U}{1 + \beta \Omega U N(E_F)}, \quad (36)$$

где  $\beta$  — константа \*\*). Можно сказать, что если энергия  $U$  очень велика, то электроны не могут принадлежать одному и тому же атому. Ферромагнетизм тогда возникает потому, что если спины параллельны, то электроны держатся в отдалении друг от друга из-за симметрии волновой функции, но если они антипараллельны, то такое отдаление увеличивает их кинетическую энергию. С другой стороны, если энергия  $U$  мала, то два антипараллельных электрона могут

\*) Обзор экспериментальных работ, посвященных парамагнетизму в почти ферромагнитных системах, см. у де Шателля и Вольфарта (1973).

\*\*) Среди статей, в которых определяют  $\beta$  из зависимости магнитных констант от давления, см. Вольфарт и Бартель (1971), Смит и др. (1971), Бейль, Блох и Вольфарт (1973), а также цитированную в них литературу.

очутиться в одном и том же атоме, но это увеличит их энергию  $U$ .

Однако мы не думаем, что, во всяком случае для Ni, Co и Fe, это описание ферромагнетизма с помощью модели невырожденных атомных орбиталей будет единственно правильным. Действительно, имеются три возможности для возникновения ферромагнетизма в пределах модели Стокера — Вольфарта; первая — это хаббардовское внутриатомное отталкивание, которое, как известно, может создать ферромагнетизм, если число электронов целое, даже в невырожденной полосе (§ 4.2). Идея ферромагнетизма свободных электронов, обусловленного корреляцией, принадлежит еще Блоху (1929). Вторая возможность, которая применима только к полосе, образованной из *вырожденных* орбиталей, — это хундовское взаимодействие между двумя дырками одного и того же атома. Она впервые обсуждалась в работах Слэтера (1936), Слэтера, Статца и Костера (1953) и Ван Флека (1953). Детальный расчет свойств (ферромагнитных, парамагнитных и антиферромагнитных), ожидаемых при различных значениях  $U_{эфф}$ ,  $J_H$  и чисел заполнения, дали Инагаки и Кубо (1973); они следовали аналогичным расчетам Пенна (1966) для невырожденной атомной орбитали и потому не учитывали  $J_H$ . И наконец, третья возможность — это РККИ-взаимодействие через полосу проводимости, которое мы уже обсуждали.

Что касается возможности того, что, например, в металлическом никеле  $U$  недостаточно велика, чтобы предотвратить попадание двух дырок в один атом, так что хундовское взаимодействие является важным, то мы знаем, что состояние  $3d^8 4s^2$  является основным состоянием для свободного атома никеля, и поэтому кажется правдоподобным, что в металле две дырки могут прийти на один атом; если это так, то газ дырок не является «высоко коррелированным» в том смысле, который станет ясен из следующей главы. Тогда за возникновение ферромагнетизма может быть ответственно главным образом хундовское взаимодействие этих электронов. Если на атом никеля приходится  $n$   $d$ -дырок ( $n \approx 0,5$ ), то выигрыш энергии за счет ферромагнитной ориентации может достигать  $1/4 J_H$  на атом.

Влияние хундовской связи на ферромагнетизм таких металлических окислов, как  $\text{CrO}_2$ , мы обсудим в § 5.9.

Если в Ni, Co и Fe источником ферромагнетизма является хундовское взаимодействие, то наша модель выглядит следующим образом:  $U$  сильно экранируется электронами проводимости, как это происходит и в окислах переходных металлов с помощью  $2p$ -электронов (гл. 5). Так как атомные  $d$ -состояния вырождены, то хундовская связь может существовать и благоприятствовать ферромагнетизму. Энтропию выше температуры Кюри нельзя уже считать равной  $k \ln(2s + 1)$ , а ее следует рассчитывать, исходя из спиновых флуктуаций.

Если ферромагнетизм обусловлен хундовским взаимодействием, то существенно, что число электронов на атом в  $d$ -полосе должно быть нецелым. Если бы число было целым, то мы должны были бы выяснить, по какую сторону от перехода металл — изолятор лежит  $d$ -полоса. Если она находится со стороны изолятора, то единственной формой связи будет РККИ-взаимодействие через электроны проводимости, не считая прямого обмена, который, вероятно, считается антиферромагнитным. С этой точки зрения представляет интерес поведение соединений  $Y - Fe$  (Тейлор, 1971). Моменты и температуры Кюри этих соединений таковы:

	Момент на ионе железа	$T_c$
$YFe_2$	1,45	500
$Y_6Fe_{23}$	1,70	484
$Y_2Fe_{17}$	2,00	244

Ниже мы увидим, что целочисленное значение момента при допущении только РККИ-связи даст малое значение  $T_c$ .

Подводя итоги, мы хотим еще раз провести резкое различие между двумя случаями:

1) почти ферромагнитные металлы типа  $Ni_3Al$ , где стоперовский коэффициент усиления может беспредельно увеличивать  $\chi$ , но не  $d\chi/dT$  или  $\gamma$ ;

2) почти антиферромагнитные металлы, которые мы обсудим в гл. 4; там усиление распространяется на все величины  $\chi$ ,  $\gamma$  и  $d\chi/dT$ .

В первом случае все модели включают или целое число электронов в полосе, или вырожденные орбитали. В последнем случае два электрона на одном атоме обязательно имеют антипараллельные спины.

## § 3.10. Аморфные антиферромагнетики

### 3.10.1. Введение.

В § 3.7 мы указывали, что если в разбавленных сплавах типа  $\text{Cu Mn}$  РККИ-взаимодействие между атомами  $\text{Mn}$  больше, чем энергия Кондо  $\hbar\omega_K$ , то можно ожидать, что каждый момент  $\text{Mn}$  заморозен в некотором положении относительно всех других моментов. Такие вещества называются «спиновыми стеклами». Знак РККИ-взаимодействия меняется с расстоянием, так что вряд ли правильно называть такие вещества аморфными антиферромагнетиками. Однако они не проявляются как ферромагнетики, и, по-видимому, могут быть отнесены к веществам, в которых взаимодействие является полностью или преимущественно антиферромагнитным. К таким веществам относятся:

1. Легированные полупроводники, в которых концентрация примеси такова, что сплав находится на стороне изолятора по отношению к точке перехода металл — изолятор (гл. 6). Здесь, как описано в § 3.2, прямого обмена может быть достаточно, чтобы обеспечить взаимодействие, хотя для более удаленных друг от друга центров взаимодействие может быть модификацией РККИ-связи, которая возникает из-за наличия энергетической щели и осциллирует с расстоянием, однако затухая не как  $1/r^3$ , а экспоненциально. Это показано в работах Бломбергена и Руппа (1955) и Куллепа, Каллепа и Лютера (1968).

2. Стекла, содержащие ионы переходных металлов, такие, как частично окисленный  $\text{V}_2\text{O}_5$  —  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Здесь, как мы уже описывали, взаимодействие будет идти через ионы окисла.

Во всех этих веществах не может быть дальнего антиферромагнитного порядка. Тем не менее при нулевой температуре направление момента на каждом атоме будет фиксированным. Постулируемый нами тип ориентации моментов показан на рис. 3,20. Вся картина ориентированных

моментов может вращаться, как и в кристаллическом антиферромагнетике (§ 3.2), но характерные времена будут пропорциональны числу атомов, а скорость вращения будет, вероятно, ничтожно мала. Относительно таких систем возникает много вопросов, на которые еще нет пол-

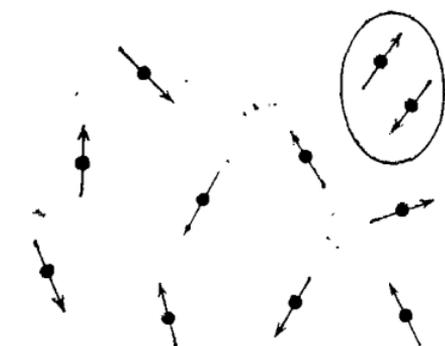


Рис. 3.20. Гипотетическая ориентация спинов в аморфном антиферромагнетике. Моменты, обведенные кружком, образуют кластер.

ных ответов, в частности, вопросы, относящиеся к возбужденным состояниям. Отметим прежде всего, что можно воспользоваться андерсоновской теоремой локализации (1958) — в действительности, она была впервые выдвинута в применении именно к этому случаю — и если имеется достаточно большой беспорядок, т. е. если  $\Delta J > 2J$ , где  $J$  — энергия связи между моментами, то мы должны ожидать, что все возбуждения будут локализованы. Это означает, что в типичном возбуждении имеются сравнительно большие вариации в направлениях моментов в малом объеме. С другой стороны, если  $\Delta J/J < 2$ , то наименее состояния будут локализованы, а более высокие размазаны. Это означает, что более высокие состояния будут сильно рассеивающимися спиновыми волнами, для которых  $k$  не является хорошим квантовым числом.

Байерс и др. (1971) обсуждали доказательства возможности существования андерсоновских локализованных спиновых состояний в антиферромагнетиках, в которых имеется некристаллическая компонента. Они исследовали растворы замещения  $K(Co, Mn)F_3$  и  $(Co, Mn)F_2$  и нашли две ветви бегущих спиновых волн, соответствующих двум компонентам сплава, и локализованные состояния с перекрывающимися ветвями. Теоретические объяснения этого явления дали Лио (1972) и Эконому (1972). Однако, с нашей точки зрения, работа Байерса и др. (1971) не дала надежного доказательства локализации, а лишь доказала нарушения правила отбора по  $k$ , или, другими словами, что  $\Delta k/k \approx 1$ . Подтверждение того, что существует локали-

зованных состояний, в частности, вопросы, относящиеся к возбужденным состояниям. Отметим прежде всего, что можно воспользоваться андерсоновской теоремой локализации (1958) — в действительности, она была впервые выдвинута в применении именно к этому случаю — и если имеется достаточно большой беспорядок, т. е. если  $\Delta J > 2J$ , где  $J$  — энергия связи между моментами, то мы должны ожидать, что все возбуждения будут локализованы. Это означает, что в

зация, можно получить только из отсутствия спиновой диффузии.

### 3.10.2. Удельная теплоемкость.

Маршалл (1960) первый указал, что линейная температурная зависимость удельной теплоемкости, наблюдавшаяся в разбавленных растворах переходных металлов при низких температурах, может иметь простое объяснение. Он воспользовался теорией, аналогичной теории теплоемкостей Эйнштейна, в которой на каждый момент действует молекулярное поле  $H_0$ . Для простоты он взял случай, когда момент количества движения (спин)  $s = 1/2$ , а магнитный момент равен одному магнетону Бора. Так как поле  $H_0$  — это поле типа РККИ, то оно может менять знак и энергия взаимодействия момента с  $H_0$  при температуре  $T$  равна

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_0 \mu \left( \operatorname{th} \frac{\mu H_0}{k_B T} - 1 \right) N(H_0) dH_0, \quad (37)$$

где  $N(H_0)$  — функция распределения для таких полей. Если  $N$  — константа в области  $k_B T/\mu$  *вблизи нулевого значения*  $H_0$ , то эта энергия пропорциональна  $T^2$ , что дает линейную зависимость для удельной теплоемкости. Довольно подробно теория обсуждается в работе Броута (1965). Ее критиковали Андерсон, Гальперин и Варма (1972) на том основании, что она представляет собой развидность модели Изинга, в которой рассматривается только  $s_z$  и не рассматриваются  $s_x$  и  $s_y$ . Эти авторы дают альтернативное описание, согласно которому линейный ход удельной теплоемкости обусловлен фононным спектром стекол.

### 3.10.3. Температура Нееля.

Следующая наша задача заключается в том, чтобы выяснить, может ли существовать температура Нееля для аморфных антиферромагнетиков. Очевидно, что температура Нееля не может означать внезапного исчезновения дальнего порядка, но мы можем определить температуру Нееля через величину  $\langle s_z \rangle$ , где  $\langle \rangle$  означают среднее по времени. Усреднение производится по времени, большому по сравнению с частотами спиновых волн, но малому по сравнению с очень большими временами вращения всей совокупности моментов. Температура Нееля определяется

как температура, при которой  $\langle s_z \rangle$  исчезает для всех моментов. Нам кажется вероятным, что если  $\langle s_z \rangle$  не равно нулю для некоторых моментов, то оно будет не равно нулю для всех моментов и вопрос состоит в том, будет ли эта величина нулем при всех конечных температурах или только выше некоторого определенного значения  $T_N$ . Наше предположение таково: если существует анизотропия у каждого момента, так что допустимо лишь конечное число направлений спина, то можно ожидать конечного значения  $T_N$ . В легированных полупроводниках, где орбиты велики, она действительно может быть очень низкой.

В ряде статей по кобальтовым и другим фосфатным стеклам Симпсон (1970), Симпсон и Лукас (1971) показали, что нет никаких признаков температуры Нееля вплоть до  $\approx 1$  К, в то время как в соответствующих кристаллах температура Нееля была около 20 К. В действительности на кривой  $1/\chi(T)$  виден рост наклона при низких температурах. Симпсон указал, что в данном случае может быть

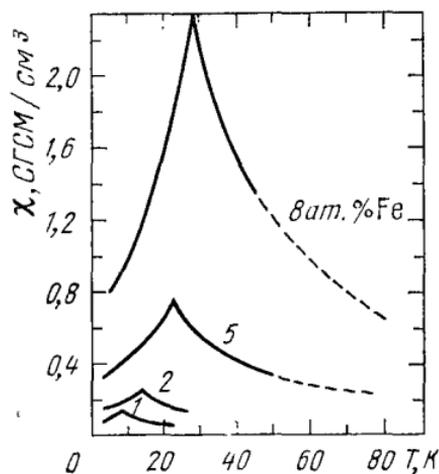


Рис. 3.21. Температурная зависимость восприимчивости сплавов Au—Fe (Каннелла и Мидош, 1972)

применена теорема Займаца (1952) (§ 3.2), согласно которой взаимодействие между ближайшими соседями не может дать антиферромагнетизма для сферических орбиталей; орбитали не сферические, но ориентированы в пространстве хаотически.

С другой стороны, в спиновых стеклах встречаются резко выраженные температуры Нееля. Примером может служить система AuFe, которую исследовали Каннелла, Мидош и Будник (1971), Каннелла и Мидош (1972). Их измерения восприимчивости показаны на рис. 3.21. Мес-

сбауэровские исследования на Au : Fe дали аналогичные результаты (Вайоле и Борг, 1966). Локальное поле стремится к нулю при вполне определенной температуре  $T_0$ . На рис. 3.22 показано, что расщепление основного состояния зависит от температуры, причем  $T_0$  возрастает с ростом

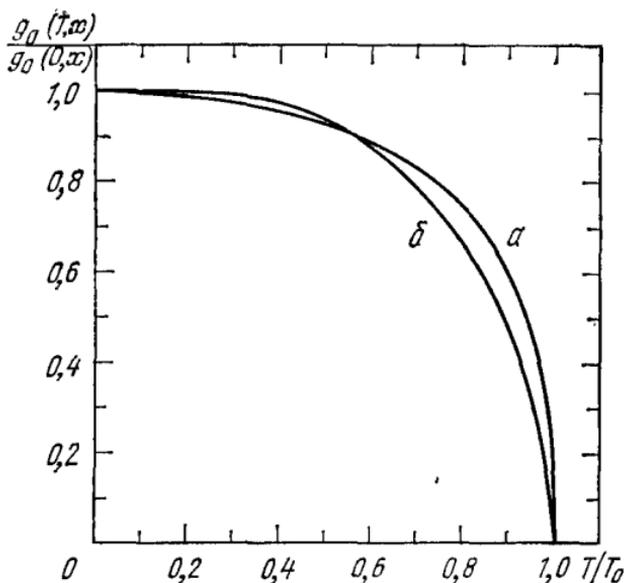


Рис. 3.22. Расщепление основного состояния  $g_0(T, x)$ , определенное с помощью эффекта Мессбауэра, атомов примеси Fe в матрице Au как функция температуры образца  $T$  и концентрации железа  $x$ ; расщепление нормировано на экстраполированное значение  $g_0(0, x)$  этого расщепления при 0 К. Эта зависимость показана как функция отношения температуры  $T$  к температуре магнитного превращения  $T_0$ . а) Экспериментальная кривая получена как среднее квадратичное значение для значений концентраций  $x$  в интервале от 0,84 до 7,4 ат. % Fe (Вайоле и Борг, 1966). б) Функция Бриллюэна для  $s = 1$ .

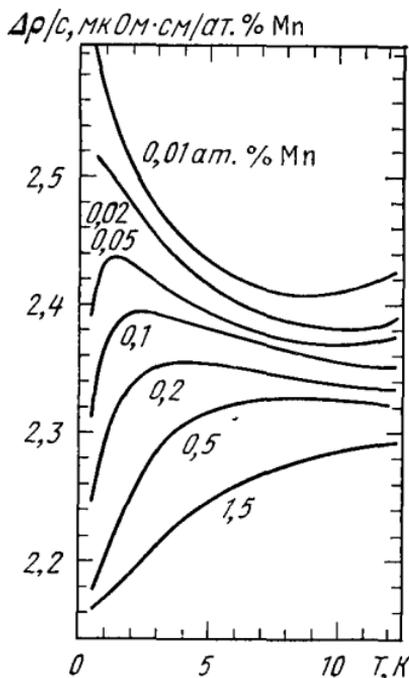


Рис. 3.23. Избыточное сопротивление  $\Delta\rho/c$  для Mn в золоте. (Лорам и др., 1971).

концентрации железа. Другой пример ( $\text{VO}_x$ ) будет обсужден в § 6.5 (см. рис. 6.25).

Резкий переход наблюдается не всегда. На рис. 3.23 показаны результаты Лорама, Уолла и Форда (1971) для сопротивления сплава Au Mn при нескольких концентрациях марганца: для 0,01 ат. % Mn энергия РККИ-взаимодействия меньше  $k_B T$ , а для 0,5 ат. % Mn эта энергия больше  $k_B T$ . Возможно, здесь существен тот факт, что  $3d^5$ -ионы марганца сферически симметричны.

В настоящее время нет адекватной теории температуры Нееля для беспорядочно распределенных центров в разбавленном сплаве, если таковая действительно существует. Для более высоких концентраций магнитной матрицы существует важная теоретическая работа, в которой сделано предположение, что взаимодействуют только ближайшие соседи; она дает «предел просачивания», т. е. концентрацию  $c_0$ , при которой исчезает дальний порядок.  $T_N$  меняется как  $\sqrt{(c_0 - c)}$ . В качестве ссылки см. работы Броута (1965), Эллиота и Хипа (1962), Клейна и Броута (1963).

В аморфном ферромагнетике (пыленная плетка с составом  $\text{Tb}_{0,33}\text{Fe}_{0,67}$ ) Райп, Шикарт и Альперин (1972) воспользовались нейтронопой дифракцией, чтобы продемонстрировать беспорядочное распределение направлений моментов со средней ферромагнитной ориентацией. Это вещество имеет довольно резкую температуру Кюри в области 380—390 К; момент ниже этой температуры достигает насыщения приблизительно при 50 кЭ.

#### 3.10.4. Кривая восприимчивость — температура.

Существует несколько трактовок молекулярного поля того типа, который имеет отношение к кривой восприимчивость — температура у аморфных антиферромагнетиков и не связан конкретно с проблемой температуры Нееля. Такие трактовки дали Хасегава и Цуи (1970) в применении к аморфному соединению Mn — P — S, Симпсон (1970), Симпсон и Лукас (1971) для железных и ванадиевых фосфатных стекол, Квирт и Марко (1971), разработавшие кластерный подход в легированных полупроводниках. В таких ситуациях некоторые моменты будут слабо связаны со своими соседями и должны дать большую восприимчивость при низких  $T$ . В силиновых стеклах, где близкоедействующее взаимодействие ферромагнитно, то

же самое должно быть справедливо для кластеров. В любом случае, по мере роста температуры, все больше и больше моментов получают возможность свободно вращаться и, таким образом, кривая  $1/\chi(T)$  будет вогнутой к оси  $T$ . Такое поведение многократно наблюдалось.

Однако стоит здесь упомянуть, что кривые  $1/\chi(T)$  такой формы также предсказаны для высоко коррелированного электронного газа (§ 4.7).

### 3.10.5. Легированные полупроводники.

Легированные полупроводники являются основным объектом обсуждения в гл. 6 этой книги. Сильно легированные полупроводники представляют собой металлы, но для слабо легированных это не так, и можно ожидать, что центры являются носителями моментов, ориентированных так, как показано на рис. 3.20. С точки зрения задач, рассмотренных в этом параграфе, главный интерес заключается в возможности существования температуры Нееля, выше которой  $\langle M_z \rangle$  исчезает. Поэтому представляют интерес измерения уширения линий ЯМР: это уширение, обусловленное моментами, статическими во времени, сравнимо с обратными значениями ларморовских частот. Сандфорс и Холкомб (1964) не нашли никаких следов уширения линии Si при гелиевых температурах в Si : P при концентрации  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Это должно указывать на низкую температуру Нееля (Мотт, 1974). Однако эта концентрация близка к той, при которой наступает металлическая проводимость и, как мы увидим в гл. 6, в основном состоянии некоторые центры двукратно заряжены и возможны перескоки. Перескоки будут увеличивать скорость изменения  $\sigma_z$  в аморфном антиферромагнетике, хотя мы и не знаем, насколько сильно. Могут представлять интерес дальнейшие эксперименты при более низких концентрациях, чтобы выяснить, можно ли наблюдать уширение линий, вызванное статическими моментами.

## ПЕРЕХОДЫ МЕТАЛЛ — ИЗОЛЯТОР, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИЕЙ

---

### § 4.1. Гамильтониан Хаббарда

Автор настоящей монографии (Мотт, 1949, 1956, 1961) первый высказал предположение, что кристаллическая решетка из одноэлектронных атомов при абсолютном нуле температур должна обнаруживать резкий переход от металлического к неметаллическому поведению, если изменять расстояние  $a$  между атомами. Природа этого перехода, который называют моттовским, и есть тема настоящей главы. Когда  $a$  велико, то вещество должно быть антиферромагнитным изолятором того типа, который описан в предыдущей главе. При малых  $a$  вещество должно быть обычным металлом. Где-то между этими двумя предельными случаями должен произойти резкий переход от металлического к неметаллическому поведению.

Слово «резкий» применяется в следующем смысле. Оно относится к поведению вещества при нулевой температуре. Для неметалла проводимость  $\sigma$  должна тогда равняться нулю. Для металла, представляющего собой идеальный кристалл, не существует процессов рассеяния электронов, поэтому проводимость должна быть бесконечно большой, так что резкий скачок  $\sigma$  будет скачком от 0 до  $\infty$ . Если в металле есть примеси, то различные модели приводят к различным результатам (они будут разобраны в этой главе), но мы всегда можем определить значение  $a_0$  такое, что при нулевой температуре

$$\sigma = 0 \text{ при } a > a_0, \quad \sigma \neq 0 \text{ при } a < a_0.$$

По причинам, описанным в § 1.7, мы предполагаем, что в величине  $\sigma$  всегда есть разрыв.

Первоначальные аргументы автора основаны на кулоновской форме  $(-e^2/r_{12})$  потенциальной энергии взаимодействия между электроном и дыркой. При такой потенциальной энергии невозможно существование *малого*

числа свободных носителей, равномерно распределенных при нулевой температуре, так как отрицательные и компенсирующие положительные заряды могут всегда объединиться и образовать связанные пары. Эти аргументы обсуждены ниже в § 4.9, а пока, в свете последних работ, они, по-видимому, очень важны для понимания переходов. Во всяком случае, в кристаллических веществах очень велика вероятность, что когда  $a$  изменяется при нулевой температуре, всегда имеется скачок в числе носителей тока и, вследствие этого, переход, если он происходит под давлением или за счет изменения состава, всегда бывает переходом первого рода. Этот вывод есть следствие кулоновской формы взаимодействия.

Однако чтобы построить теорию, которая предсказывает переход металл — изолятор, нет необходимости принимать во внимание эту дальнедействующую силу. Хаббард (1964а, б) первый показал, что модель, включающая только внутриатомную энергию (§ 2.7), определяемую формулой

$$U = \langle e^2/r_{12} \rangle, \quad (1)$$

приводит к переходу, хотя в ней и нет скачкообразного изменения числа носителей. Эта модель имеет большое значение, особенно в том отношении, что она предсказывает свойства веществ вблизи перехода, и мы остановимся на ней несколько подробнее.

Хаббард, следуя Андерсону (1959), ввел гамильтониан для кристаллической решетки из одноэлектронных атомов \*):

$$B \sum_{ij} (c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (2)$$

где  $B$  — ширина полосы без корреляций, т. е. в отсутствие  $U$ , индексы  $i$  и  $j$  относятся к ближайшим соседним узлам;

$$n_{i\uparrow} = c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow}, \quad n_{i\downarrow} = c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow};$$

$c_i$  — оператор рождения для узла  $i$ , а суммирование производят по всем узлам и направлениям спинов. Хаббард показал, что при таком выборе гамильтониана спектр ква-

\*) Гамильтониан (2) представляет собой частный случай более общего гамильтониана полярной модели (Шубин, Вонсовский, 1935). (Прим. ред.)

зичастиц расщепляется на две полосы (рис. 4.1), перекрывающиеся, когда  $a$  меньше величины  $a_0$ , которая, согласно его анализу, достигается при

$$V/U = 1,15. \quad (3)$$

Ранняя работа Хаббарда подвергалась критике, особенно со стороны Херринга (1966),

за отсутствие ясного указания на то, что состояние с малой плотностью носителей является антиферромагнитным, поскольку в металлической фазе, как утверждает теорема Латтинжера (§ 2.3), две разделенные полосы (рис. 4.1) не могут существовать, если только металл не остается антиферромагнитным. Херринг рассмотрел эту возможность. Мы полагаем, что происходит следующее: в модели Хаббарда (т. е. если пренебречь дальнедействующими силами), если  $a$  изменяется, то при нулевой температуре существуют два перехода:

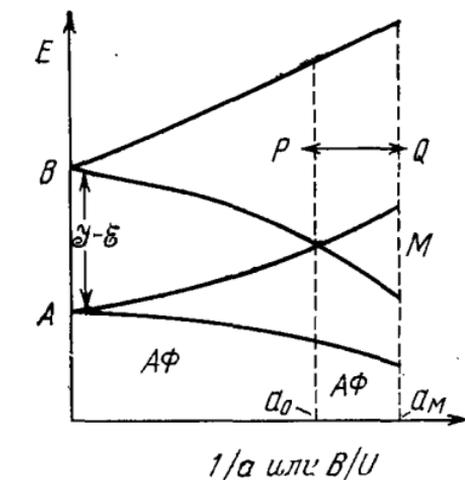


Рис. 4.1. Энергия  $E$  в двух хаббардовских полосах как функция расстояния  $a$  между центрами. Переход металл — изолятор соответствует  $a_0$ , момент исчезает при  $a_M$ . Диаграмма иллюстрирует предсказания модели Хаббарда; она предполагает, что если принять (во внимание кулоновскую природу сил, то может происходить скачкообразное изменение числа носителей, так что электронные конфигурации между  $P$  и  $Q$  будут ненаблюдаемы.

1) при  $a = a_0$  полосы перекрываются и устанавливается металлическая проводимость;

2) при  $a = a_M$  исчезает антиферромагнитный порядок.

В трех следующих параграфах мы, не пользуясь формализмом Хаббарда, опишем выводы из его модели, которая включает только внутриатомную корреляцию и пренебрегает дальнедействующими силами между электронами. В этой (хаббардовской) модели мы полагаем, что при нулевой температуре оба перехода (и при  $a_0$ , и при  $a_M$ ) являются переходами второго рода, в том смысле, что они не сопровождаются скачком числа носителей или величины

моментов. Если  $a \rightarrow a_0$  с металлической стороны, то в трехмерном случае число носителей  $n$  будет стремиться к нулю как  $(a - a_0)^{3/2}$ , точно так же как и в переходах, обусловленных структурой полос (§ 1.4). Если  $a \rightarrow a_M$  с антиферромагнитной стороны, то моменты будут обычно стремиться к нулю как  $(a - a_M)^{1/2}$ , хотя при определенных условиях возможны скачкообразные изменения (см. случай NiS в гл. 5). Когда  $a \rightarrow a_M$  с магнитной стороны ( $a > a_M$ ), щель между двумя перекрывающимися хаббардовскими полосами для заданного  $k$  уменьшается и поверхность Ферми принимает любую форму, которую она будет иметь при  $a < a_M$ , а моменты исчезают; тогда ее объем в  $k$ -пространстве будет содержать один электрон на атом.

Среди работ, которые исходят из хаббардовского гамильтониана и дают два перехода, а именно переходы для проводимости и магнетизма, можно указать на работы Киро (1972а, б) и Карона и Кемени (1971).

Наконец, отметим здесь простое следствие этой модели, на которое впервые указал Нагаока (1966а). Оно гласит: если число  $n$  электронов не равно числу потенциальных ям, то система будет всегда металлической, потому что избыточные электроны, сверх одного электрона на атом, могут свободно перемещаться, так же как свободно перемещается любой узел с недостающим электроном. Кроме того, если  $n \neq 1$  и  $U \gg V$ , то система будет ферромагнитной, как показано на рис. 4.2, а. Это объясняется тем, что избыточные носители могут двигаться свободно через соседние атомы, если спин атома антипараллелен его собственному, и эта способность двигаться повышает его кинетическую энергию. Поэтому каждый избыточный электрон будет стремиться «обеспе-

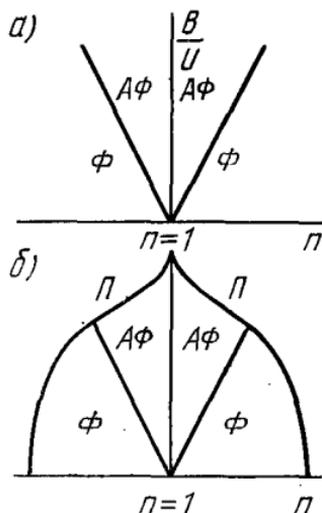


Рис. 4.2. а) Диаграмма Нагаока, показывающая магнитное состояние вещества в хаббардовской модели в зависимости от числа электронов  $n$  и  $V/U$ . б) Вариант, полученный из данных Карона и Кемени (1971); на нем видна также парамагнитная область (II).

чить» такую ситуацию, чтобы моменты на других узлах были антипараллельны его собственному, и это приводит к ферромагнитным свойствам в пределе малых значений отношения  $V/U$ . Карон и Кемени (1971) также обсуждали эту задачу и описали область (на рисунке она обозначена буквой  $\Pi$ ), в которой можно ожидать парамагнитных свойств (рис. 4.2, б). Эмпирический вариант такой диаграммы, основанный на свойствах изучаемых веществ, дал Вильсон (1972, рис. 15, б).

Эти замечания надо сравнить с обсуждением ферромагнетизма коллективизированных электронов в § 3.9.

### § 4.2. Хаббардовская энергетическая щель

Прежде всего обсудим описание неметаллов, которое мы дали в § 1.3, пользуясь моделью невзаимодействующих электронов. В такой модели вещества, подобные твердому гелию и твердому аргону, являются изоляторами, поскольку, какова бы ни была их кристаллическая структура, полосы, образовавшиеся из атомных состояний  $1s$  (или  $3p$ ) заполнены, а полосы проводимости, образовавшиеся из  $2s$ - (или  $4s$ -) состояний, пусты, так как эти два типа полос не перекрываются. Маттхейс (1969), Микиш и Кушц (1973) выполнили для аргона строгие теоретические расчеты в рамках зонной теории, пользуясь методами ППВ и ЛКЛБФ\*), которые дали удовлетворительные результаты для ширины запрещенной полосы. В этих расчетах используют одинаковые потенциалы для электронов в валентной полосе и в полосе проводимости. Это кажется нам довольно нелогичным (Мотт и Зайнамон, 1970, стр. 891), поскольку электрон в валентной полосе «чувствует» потенциал иона  $Ar^+$ , а в полосе проводимости — потенциал атома  $Ar$ . Определенный выше член  $U = \langle e^2/r_{12} \rangle$  должен поэтому играть некоторую роль при определении ширины запрещенной полосы.

Следующие рассуждения показывают, как это может быть. Рассмотрим кубическую решетку, скажем, атомов гелия. Пусть  $\Psi(q_1, \dots, q_n)$  — некая многоэлектронная волновая функция для всей системы:  $q_1$  означает коорди-

\*) ППВ — метод присоединенных плоских волн, ЛКЛБФ — метод линейных комбинаций локализованных блоховских функций. (Прим. ред.)

паты электрона  $x_1, y_1, z_1$  и его спиновую координату  $s_1$ . Хорошим приближением для  $\Psi$  может быть слэтеровский определитель, образованный из атомных орбиталей  $\Psi_j(q_1, q_2)$  для атома в узле  $j$ . Обозначим через

$$\Psi_j(q_1, \dots, q_{2n+1})$$

слэтеровский определитель для такого состояния системы, когда избыточный электрон добавлен к атому в узле  $j$ , причем этот электрон находится в состоянии  $2s$ . Тогда волновая функция

$$\Psi = \sum_j \exp(ika_j) \Psi_j \quad (4)$$

будет описывать этот электрон, движущийся в полосе проводимости с волновым числом  $k$ . Ширина полосы будет  $2zI_1$ , где  $z$  — координационное число, а  $I_1$  определяется формулой

$$I_1 = \int \Psi_j^* H \Psi_{j+1} dq \dots$$

Точно так же мы можем определить

$$\Psi'_j(q_1, \dots, q_{2n-1})$$

как волновую функцию для системы с одним недостающим электроном у атома в узле  $j$  и сумму

$$\sum_j \exp(ik'a_j) \Psi'_j \quad (5)$$

как волновую функцию «дырки», движущейся с волновым числом  $k'$ ; для движения дырки ширина полосы должна быть равна  $2zI_2$ .

В пределе, когда расстояние  $a$  между атомами стремится к бесконечности, энергия, необходимая для образования электрона и дырки, очевидно, равна

$$\mathcal{Y} - \mathcal{E}, \quad (6)$$

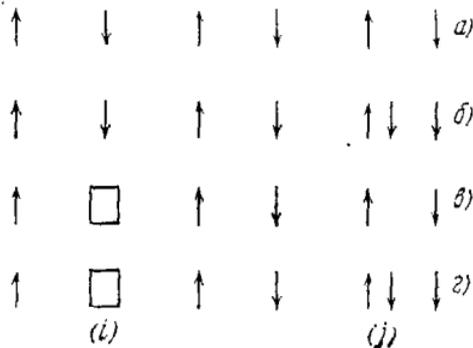
где  $\mathcal{E}$  — сродство к электрону,  $\mathcal{Y}$  — потенциал ионизации. В рассматриваемом нами случае энергия (6) есть главным образом кинетическая энергия, а именно разность между энергиями  $1s$ - и  $2s$ -состояний. Вот почему расчеты, основанные на зонной теории, например расчеты Маттхейса, дают хорошие результаты. Но энергия (6) содержит так-

же член  $\langle e^2/r_{12} \rangle$ . В случае, который мы рассмотрим в следующем параграфе,  $\langle e^2/r_{12} \rangle$  будет главным членом.

Когда расстояние между атомами *невелико*, ширина запрещенной зоны  $\Delta W$  в этой модели описывается выражением

$$\Delta W = \mathcal{J} - \mathcal{E} - z(I_1 + I_2). \tag{7}$$

Так как  $I_1$  и  $I_2$  возрастают с уменьшением  $a$ , то переход металл — изолятор должен происходить, когда  $\Delta W$  исчезает. Этот вывод справедлив, только если мы придерживаемся модели сильной связи и если мы пренебрегаем «экситонными» эффектами, обусловленными взаимодействием между электроном и дыркой. Мы обсудим это в § 4.9.



Вернемся теперь к цепочке из  $N$  одноэлектронных атомов со спинами, ориентированными антиферромагнитно, как показано на рис. 4.3. Функция  $\Psi(q_1 - q_N)$  представляет собой многоэлектронную волновую функцию для основного состояния со спиновым порядком, показанным на рис. 4.3, а;

$\Psi_j(q_1 - q_{N+1})$  — волновая функция для системы с одним избыточным электроном на атоме  $j$  (рис. 4.3, б); два электрона в этом атоме, конечно, должны иметь антипараллельные спины, как показано на этом рисунке. Функция (4) описывает движение электрона с волновым вектором  $k$ . Как и раньше, можно полагать, что ширина полосы равна  $2zI_1$ . Снова мы определим движение дырки функцией (5). Для ширины щели возьмем выражение (7).

Рис. 4.3. Состояния (одномерного) антиферромагнитного изолятора; а) основное состояние; б) с одним избыточным электроном; в) с одним недостающим электроном; з) с электроном и дыркой.  $i$  и  $j$  — номера узлов в цепочке.

Однако есть два важных пункта, в которых эта система отличается от случая гелия или аргона. Избыточный электрон на атоме  $j$  находится на той же самой атомной орбитали, что и атомный электрон, так что в первом приближении, в котором радиус орбитали остается неизменным

в присутствии второго электрона, мы можем записать

$$\mathcal{U} - \mathcal{E} = U,$$

где  $U$  равна  $\langle e^2/r_{12} \rangle^*$ ). Если межатомное расстояние меняется, а с ним меняются и  $I_1$ ,  $I_2$ , то переход металл — изолятор происходит при

$$U = z (I_1 + I_2). \quad (8)$$

В некоторых трактовках (Мотт, 1971)  $I_1$  и  $I_2$  приписываются равными интегралу переноса  $I$  (см. (10) в гл. 1) между ближайшими соседями. Если сделать такое предположение, то правая часть уравнения (8) равна ширине полосы  $B$  в отсутствие корреляции, так что условие для перехода металл — изолятор примет вид

$$U/B = 1. \quad (9)$$

Это предположение на первый взгляд кажется неверным; схема, изображенная на рис. 4.3, б, заставляет предположить, что электрон может перепрыгнуть только к соседу, следующему за ближайшим, а  $I_1$ ,  $I_2$  должны быть значительно меньше интегралов перекрытия между соседями, следующими за ближайшими. Но это не так. Если атомные орбитали вырождены, как, например,  $3d$ -орбитали, то носитель тока будет объединяться с атомом, имея спин, параллельный спиновому моменту атома, на котором он «сидит», что соответствует правилу Хунда (рис. 4.4). Можно подумать, что хундовская энергия должна подавлять перескоки к ближайшим соседям, но это не так; электрон может перескакивать в состояние с антипараллельными спинами, которое описывается симметричной спиновой функцией и антисимметричной орбитальной функцией, и имеющее ту же самую энергию. Для невырожденных состояний процесс перескакивания, показанный на рис. 4.4, б, маловероятен и осуществляется только потому, что состояния ближайших соседей представляют собой гибридизированные состояния и описываются вол-

\*) Для цепочки изолированных атомов  $U$  не сильно отличается от хаббардовского члена, введенного в гл. 2 и использованного в гл. 3 для объяснения антиферромагнитной связи. Как мы увидим в гл. 5, для соединений он значительно меньше, тогда будем писать  $U_{\text{экр}}$ .

новыми функциями с антипараллельными спинами. Вес этих состояний, как мы видели в гл. 3, равен

$$z \left( \frac{I}{U} \right)^2 = \frac{(B/U)^2}{4z}.$$

Даже если ширина полосы  $B \approx U$ , ее все еще нельзя считать большой, и если перескоки к ближайшим соседям были допустимы только из-за этого члена, то масса носителя у краев хаббардовских полос должна быть сильно увеличена. Однако мы считаем, что есть более важный эффект, допускающий перемещение носителей к ближайшим соседям — это образование спиновых поляронов. Этот вопрос будет рассмотрен в следующем параграфе.

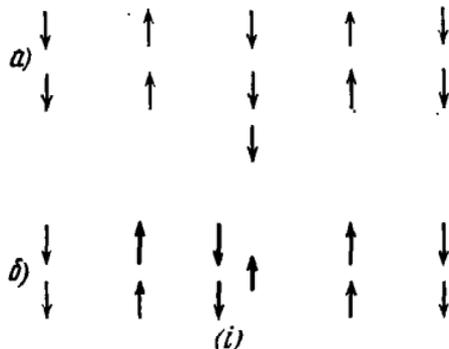


Рис. 4.4. Схематическое изображение избыточных электронов в антиферромагнитном изоляторе с конфигурацией  $d^2$ : значком  $i$  отмечен атом, на котором есть носитель тока.

Энергия  $\Delta W$ , необходимая для образования пары носителей и определяемая в избранном нами приближении формулой

$$\Delta W = U - z(I_1 + I_2), \quad (10)$$

будет называться шириной «хаббардовской щели»<sup>\*</sup>). Вещества, которые являются неметаллами из-за наличия в их спектре хаббардовской щели, будем называть «изоляторами Мотта — Хаббарда». Энергетическая полоса для избыточных электронов с шириной  $2zI_1$  называется «верхней хаббардовской полосой», а энергетическая полоса для дырок с шириной  $2zI_2$  — «нижней хаббардовской полосой». Хаббардовские полосы иногда изображаются в виде, показанном на рис. 4.5. Переходы между одной и другой влекут за собой перенос электрона от одного атома

<sup>\*</sup>) Впервые эту формулу получили Шубин и Вонсовский (1934, 1935). (Прим. ред.)

к другому, и сила осциллятора будет содержать член  $I^2$  и должна быть малой. Поэтому мы не думаем, что маленькая хаббардовская щель предполагает большую высоко-

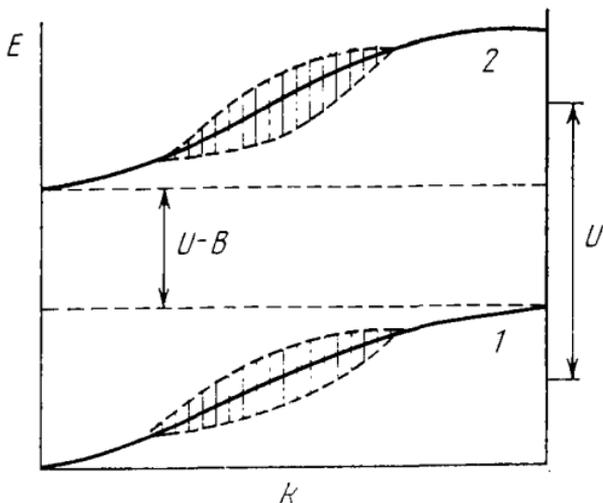


Рис. 4.5. Две хаббардовские полосы. Показана зависимость энергии от  $k$ . Заштрихованные области иллюстрируют уширение, вызванное взаимодействием посетителя с моментами.

частотную диэлектрическую проницаемость. Экспериментальное определение хаббардовской щели для некоторых соединений переходных металлов обсуждено в § 5.1.

Бринкман и Райс (1970а) и Охата (1970) показали, что для посетителя в любой из хаббардовских полос рассеяние на шинах очень сильно, за исключением области около краев полосы, так что ни волновое число  $k$ , ни энергия  $E$  не являются хорошими квантовыми числами. По-видимому, лучше изображать кривую плотности состояний для верхней полосы так, как это сделано на рис. 4.6.

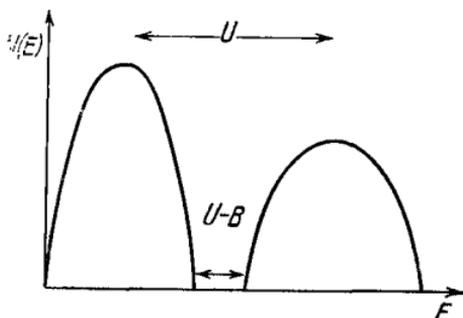


Рис. 4.6. Плотность состояний в двух хаббардовских полосах. Отмечены величины  $U$  и  $U - B$ .

Что касается расчета величин, то грубую прикидку расстояния  $R$  между атомами, при котором осуществля

ется переход, можно проделать следующим образом. Если волновые функции уменьшаются с расстоянием как  $\exp(-\alpha r)$ , то энергия  $U$ , определенная в § 2.7, равна  $U = 5/8 e^2 \alpha$ . Рассуждения, приведенные в п. 1.2.2а, показывают, что в пределах, когда  $R$  велико ( $\alpha R \approx 4$ ),

$$I \approx 10e^2 \alpha \exp(-\alpha R).$$

Таким образом, условие перехода ( $2zI = U$ ) дает

$$\exp(\alpha R) = 156z/5$$

или, если  $z = 6$ ,

$$\alpha R \approx 5,1,$$

так что, записав  $NR^3 = 1$ ,  $\alpha = 1/a_{II}$ , имеем

$$N^{1/3} a_{II} \approx 0,2. \quad (11)$$

Вследствие логарифмирования различие между  $B$  и  $1/2 (B_1 + B_2)$  создаст некоторое отличие от формулы (11). Эта формула будет применена к легированным полупроводникам в гл. 6. Расчеты такого рода впервые проделали Карон и Кемени (1971), далее их развил Берггреп (1973).

В веществах, в которых имеет место переход металл — изолятор, состояние антиферромагнитного изолятора — это не единственное возможное неметаллическое состояние. Так, например, в  $VO_2$  и его сплавах, которые в металлическом состоянии имеют структуру рутила, при низких температурах атомы ванадия образуют пары вдоль оси  $c$  и моменты исчезают. Это дает возможность описывать низкотемпературную фазу с помощью обычной зонной теории, но это, несомненно, должно быть плохим приближением. Хаббардовская энергия  $U$  все еще остается главным членом при определении запрещенной полосы. Следует описывать каждую пару волновой функцией типа функций «Гайтлера — Лондона»:

$$[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] [\chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) - \chi_{\uparrow}(2)\chi_{\downarrow}(1)]$$

и из этих функций построить детерминант Слэтера.

Другой способ уменьшения энергии корреляции  $U$ , который может осуществиться для вырожденных  $d$ -состояний, заключается в следующем. Если  $\varphi_i(x)$ ,  $\psi_i(x)$  — атомные орбитали, соответствующие двум вырожденным  $d$ -со-

стояниям на одном и том же узле  $i$ , то сверхструктура типа

$$\sum_{i=0,2,\dots} \exp(ika_i) \varphi_i + \sum_{i=1,3,\dots} \exp(ika_i) \psi_i$$

может описать электроны с одним спином. Если же использовать функции с переставленными  $\varphi$ ,  $\psi$ , то получим сверхструктуру для другого направления спина. Такая волновая функция не даст антиферромагнитного порядка, но она благоприятствует искажению решетки, приводящему к мессбауэровскому расщеплению. Выигрыш в энергии равен разности между  $U$  и интегралом

$$\int \psi^*(1) \varphi^*(1) \psi(2) \varphi(2) (e^2/r_{12}) d^3x_1 d^3x_2.$$

Примерами такого поведения могут служить соединения  $\text{NbSe}_2$  (Мотт и Зайнамон, 1970) и  $\text{TaS}_2$  (Виллиамс и др., 1974), см. также добавление автора на стр. 307.

### § 4.3. Спиновые поляроны и полосы Хаббарда

В этом параграфе мы постараемся оценить эффективные массы носителей, движущихся в двух хаббардовских полосах, так чтобы можно было определить  $I_1$  и  $I_2$ , а тем самым и условия для перехода металл — пеметалл. Как мы уже установили, полосы Хаббарда отличаются в одном важном отношении от полос проводимости немагнитных веществ, а именно, носители там будут стремиться ориентировать моменты соседних атомов параллельно или антипараллельно своим собственным спицам. Таким образом, носители образуют вокруг себя область, в которой моменты возмущены. Эта область увлекается вместе с ними при их движении и называется «спиновым поляроном», а ее существование может заметно влиять на эффективную массу.

Спиновые поляроны, обусловленные носителями в хаббардовских полосах, несколько отличаются от спиновых поляронов, созданных носителями в  $s$ -полосах и т. д. (в § 3.4 мы их описывали для случая  $\text{EuSe}$  и подобных ему соединений), потому что носитель и момент на данном атоме находятся в орбиталях с *одинаковыми* квантовыми числами (например,  $3d$ ). Если состояние каждого атома вырождено, то связь ферромагнитна и константа связи  $J_H$  соответствует хундовской связи для двух электронов

в различных  $3d$ -состояниях (§ 3.1). Если же состояние невырождено, то два электрона с параллельными спинами не могут больше принадлежать одному и тому же атому и связь между носителем и моментом антиферромагнитна. Она возникает потому, что кинетическая энергия носителя повышается, если он может двигаться от атома к атому. Как и в § 3.4, мы полагаем, что если радиус полярона равен  $R$ , то кинетическая энергия носителя в «ящике», в котором он может свободно двигаться, равна  $\hbar^2\pi^2/2mR^2$ . К этой энергии мы должны добавить работу, необходимую для того, чтобы ориентировать ферромагнитно все моменты в сфере радиуса  $R$ . Она равна (гл. 3, стр. 117)  $\frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{R}{a}\right)^3 \frac{zI^2}{U}$ . Таким образом, радиус полярона можно получить, минимизируя энергию носителя и окружающих спинов, а именно энергию

$$\frac{\hbar^2\pi^2}{2mR^2} + \frac{2\pi}{3} \left(\frac{R}{a}\right)^3 \frac{zI^2}{U} - \frac{1}{2} B,$$

откуда, как формула (12) в гл. 3, получим

$$R/a = (\pi U \hbar^2 / 2ma^2 z I^2)^{1/5},$$

а так как  $I = \hbar^2/2ma^2$ , то это дает

$$R/a = (\pi U / z I)^{1/5}. \quad (12)$$

Поскольку отношение  $U/I$  (или  $U/B$ ) стремится к бесконечности, то так же ведет себя и  $R/a$ . Более того, энергия неподвижного спинового полярона стремится к  $-1/2 B$ . Отсюда следует, что ширина полосы равна  $B$  и в пределе, когда  $U/B$  велико, на нее не влияет хаббардовская энергия  $U$ .

Таким образом, наши оценки формы полосы должны привести к резким пикам на краях, вызванным (тяжелыми) спиновыми поляронами. Для них  $k$  — хорошее квантовое число, пока  $kR < 1$ .

Если это неравенство не выполняется, то поляронная концепция нарушается и мы попадаем в область, исследованную Бринкманом и Райсом (1970а), где электрон быстро теряет энергию за счет спиновых возбуждений и  $k$  является плохим квантовым числом. Эти авторы оценили, что ширина полосы сокращается примерно на 70%.

Нас интересует ситуация вблизи перехода металл—изолятор, где  $U \approx 2zI$ . Для этого случая из (12) имеем

$$R/a \approx (2\pi)^{1/2} = 1,4.$$

Отсюда мы приходим к выводу, что вблизи перехода спиновый полярон охватывает только ближайших соседей и, может быть, соседей, следующих за ближайшими.

Такие спиновые поляроны не должны иметь массу, намного большую, чем  $m$  (гл. 3, уравнение (14)). Более того, они могут свободно переходить от одного атома к другому, и им *не препятствует* антиферромагнитный порядок. Мы полагаем, что таким образом ширина каждой полосы Хаббарда по-прежнему должна быть порядка  $2zI$ , как и для больших значений  $U/B$ , и равенство

$$U = 2zI = B \quad (13)$$

должно дать хорошую оценку для перехода металл — изолятор.

#### § 4.4. Вырожденный газ спиновых поляронов.

##### Антиферромагнитные металлы

В этом параграфе мы будем описывать носители тока в антиферромагнитном полуметалле, образующиеся при перекрытии двух хаббардовских полос, как вырожденный газ спиновых поляронов. Он должен обладать следующими свойствами: 1) это полуметалл, причем носителями тока являются электроны и дырки; 2) если  $\xi$  — число электронов и дырок на атом, то энергии Ферми  $E_F \approx \hbar^2 \pi^2 \xi^{2/3} / ma^2$ . Паулиевская восприимчивость  $\chi$  будет увеличиваться, поскольку элементарными магнитами являются спиновые поляроны, каждый из которых обладает большим моментом. Если  $\nu$  — число моментов  $\mu$  в каждом поляроне, то  $\chi$  будет описываться выражением

$$\chi \approx N \xi (\mu\nu)^2 / E_F.$$

$\nu$  не может быть больше  $1/2\xi$ , так что множитель  $\nu^2$  может привести к уменьшению  $\chi$  при возрастании  $\xi$ . Если  $\nu$  принимает свое максимальное значение, то коэффициент усиления паулиевской восприимчивости будет  $\xi^{-2/3}$ . Теория Брикмана и Райса (1970б), о которой пойдет речь

в следующем параграфе, показывает, что когда исчезает антиферромагнитный порядок, коэффициент усиления для электронной теплоемкости становится примерно таким же, как и для восприимчивости. Вопрос о том, будет ли это так для антиферромагнитных металлов, требует доказательства. Эксперимент дает, что ситуация, по-видимому, именно такова для антиферромагнитного металла  $V_7O_{13}$  (Мак Ван, Ремейка, Майта, Окинака, Косуге и Качи, 1973), для которого усиление почти одинаково для  $\chi$  и  $\gamma$ , а теплоемкость  $\gamma$  так же велика, как и для  $(V_{0.9}, Ti_{0.1})_2O_3$  — немагнитного «металла» с сильно увеличенной плотностью состояний (гл. 5).

Интересно выяснить вопрос о величине момента на каждом атоме и температуре Нееля при переходе металл—изолятор. Если в уравнении (6) гл. 3 сделать подстановку  $U = B$ , то видно, что момент уменьшится в

$$(1 - 1/4z) \text{ раз,}$$

а температура Нееля при переходе дается выражением (при  $B = U$ )

$$k_B T_N = B/2z. \quad (14)$$

В идеальном случае мы должны ожидать очень высокой температуры Нееля; так как для окислов переходных металлов  $B \approx 1$  эВ, то для  $2z = 10$  должно быть  $T_N \approx \approx 1200$  К. Но в соединениях переходных металлов, как мы увидим в гл. 5, для определения условия перехода следует пользоваться равенством

$$U_{\text{экр}} = B, \quad (15)$$

где  $U_{\text{экр}}$  — значение энергии, уменьшенное за счет экранирования\*), т. е. за счет поляризации среды, окружающей два заряда, и  $U_{\text{экр}} \ll U$ . Для температуры Нееля мы запишем

$$k_B T_N \approx B^2/2zU,$$

---

\*) Такого типа экранирование может понизить  $U$  во много раз сильнее, чем многоэлектронные эффекты, которые рассмотрели, например, Хербст, Лоуви и Ватсон (1972) для редкоземельных металлов.

так что

$$k_B T_N \approx \frac{B}{2z} \frac{U_{\text{экр}}}{U},$$

что может быть равным  $\approx 0,01 B$  и дает  $T_N \approx 100 \text{ К}$ .

В реальных веществах величина, которую мы называем отношением  $U/B$ , может по разным причинам меняться. Уменьшение объема будет обычно увеличивать  $B$ . Изменение  $c/a$  за счет изменения перекрытия между полосами может также влиять на оба параметра (см. обсуждение соединения  $V_2O_3$  в гл. 5). Легирование другими веществами может также изменить это отношение.

Данное здесь описание применимо к случаю, когда атомные орбитали невырождены (т. е. для  $1s$ - или  $d_{z^2}$ -состояний в структуре рутила или карборунда). Оно пригодно также, скажем, для  $d$ -состояний типа  $t_{2g}$ , занятых тремя электронами в высокоспиновой конфигурации. Однако если перекрытие может сместить электроны в состоянии со спином, *параллельным* моментам, то образующиеся спиновые поляроны будут иметь моменты, *параллельные* моментам носителя. Это аналогично случаю, рассмотренному в § 3.4. Связь тогда обусловлена хундовским членом  $J_H$  (§ 3.1). Мы думаем, что тогда должна наблюдаться сильная тенденция к возникновению ферромагнетизма (см. обсуждение  $\text{CrO}_2$  в гл. 5).

#### § 4.5. Исчезновение моментов. Сильно коррелированный газ Бринкмана — Райса

В антиферромагнитном металле среднее значение спина  $\langle \sigma_z \rangle$  на любом атоме может быть меньше  $1/2 \hbar$ , потому что спин резонирует между двумя возможными направлениями. Если  $\xi$  (число носителей) возрастает, то  $\langle \sigma_z \rangle$  должно убывать как  $(x - x_0)^{1/2}$  (доводы в пользу этого утверждения см. в §§ 3.6 и 3.8), где  $x$  — некий параметр, который изменяет отношение  $B/U$ . Значение  $x_0$ , при котором исчезают моменты, мы оцениваем как величину, когда объем спинового поларона становится равным среднему объему на носитель; тогда на момент всегда будет гораздо сильнее влиять движущийся носитель, чем антиферромагнитное взаимодействие  $I^2/U$ . Предположив, что спиновый поларон охватывает данный атом и его ближайших соседей, мы

увидим, что моменты должны исчезать, когда

$$\xi \approx 1/2 (z + 1). \quad (16)$$

Едва ли надо подчеркивать, что эта оценка в высшей степени приближительна.

Полученный таким образом электронный газ, хотя и является «почти антиферромагнитным», не имеет антиферромагнитного порядка. Его называют «сильно коррелированным», потому что только около 10% или меньше атомных узлов содержат два (или ни одного) электрона; остальные содержат каждый по одному электрону, спины

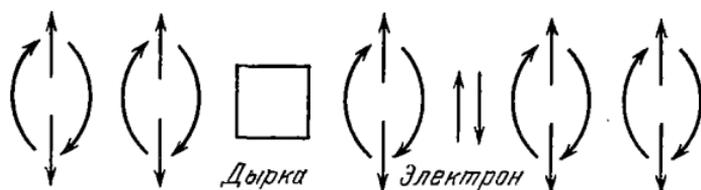


Рис. 4.7. Сильно коррелированный электронный газ Бринкмана и Райса. Показаны двукратно занятые и незапятые состояния. На однократно занятом узле момент может изменять направление каждый раз при прохождении через него электрона или дырки (Мотт, 19726).

которых резонируют между двумя возможными положениями. Это проиллюстрировано на рис. 4.7. Такой газ имеет следующие свойства:

1. Он должен (по теореме Латтинжера, § 2.3) иметь сферическую поверхность Ферми или поверхность, видоизмененную кристаллической структурой, но не расщепленную на две хаббардовские полосы.

2. Паулиевская восприимчивость и электронная теплоемкость сильно увеличены в отличие от почти ферромагнитного газа (§ 3.9), где увеличена только  $\chi$ .

3. Измерения коэффициента Холла дадут полное число электронов.

4. Число возбуждений типа носителей тока мало.

Бринкман и Райс (1970б) первые показали, что сильно коррелированный электронный газ обладает этими свойствами. Они исходили из гамильтониана

$$\sum_k \varepsilon_k (a_{k\uparrow}^\dagger a_{k\uparrow} + a_{k\downarrow}^\dagger a_{k\downarrow}) + U \sum_g a_{g\uparrow} a_{g\downarrow} a_{g\downarrow}^\dagger a_{g\uparrow}^\dagger,$$

где  $a_k$  и  $a_g$  — соответственно операторы рождения для электронов в состоянии Блоха  $k$  и в состоянии Ванье  $g$ . Они пользовались методом, который разработал Гутцвиллер (1963, 1964) \*). Суть его в том, что энергия минимизируется по  $\xi$ , где  $\xi$  — доли двукратно занятых состояний. Они пашли, что

$$\xi = \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{U}{C_0} \right).$$

Здесь  $C_0$  — увеличенный в восемь раз модуль средней энергии без учета корреляции. Эта энергия будет равна примерно  $1/6B$  и зависит от формы полосы; тогда

$$\xi \approx \frac{1}{4} \left( 1 - \beta \frac{U}{B} \right),$$

где  $\beta$  не очень отличается от единицы. Таким образом, даже если не образуется антиферромагнитное состояние, число двукратно занятых состояний должно стать равным нулю, и вещество станет непроводящим (но не антиферромагнитным) при некоторых значениях отношения  $U/B$ , близких к единице. Такого состояния на самом деле не существует, потому что, как мы выяснили в предыдущем параграфе, антиферромагнитный порядок установится раньше. Существенным пунктом этого анализа является то, что он согласовывает сферическую поверхность Ферми, включающую один электрон на атом, с числом носителей тока, которое, в соответствии с формулой (16), может быть очень малым. Бринкман и Райс также предсказали увеличение массы, обусловленное корреляцией и равное

$$\frac{m^*}{m} = \left[ 1 - \left( \frac{U}{C_0} \right)^2 \right]^{-1} \approx \frac{1}{2\xi}, \quad (17)$$

что определяет увеличение электронной теплоемкости и паулиевской восприимчивости \*\*).

Этот результат можно проще всего получить следующим образом. Предположим, что поле  $F$  действует в течение времени  $\delta t$ , малого по сравнению с временем релак-

\*) Здесь надо уточнить ссылку: указанный вариационный метод Гутцвиллер дал в своей более поздней работе (1965). (Прим. ред.)

\*\*) Для вырожденных состояний см. Чао и Гутцвиллер (1971) и Чао (1971).

сации. Ток  $\delta j$ , создаваемый  $N\xi$  носителями тока каждого знака, равен

$$\delta j = 2\xi Ne^2 F \delta t/m.$$

Если же исходить из сферической поверхности Ферми и эффективной массы  $m^*$ , то ток

$$\delta j = Ne^2 F \delta t/m^*.$$

Приравнивая эти две величины, находим

$$m^*/m = 1/2\xi, \quad (18)$$

т. е. получим результат Бринкмана — Райса. Эти авторы нашли, что паулиевская восприимчивость, которая обратно пропорциональна эффективной массе, увеличивается примерно во столько же раз. Формулой (18) мы пользовались в § 3.7 для описания кондовского увеличения массы.

Этот тип увеличения, который осуществляется в случае наполовину заполненной полосы вблизи точки, где образуется антиферромагнитная решетка, полностью отличается от стонеровского увеличения для почти ферромагнитных металлов, описанного в § 3.9. Последнее происходит для нецелого числа занятых состояний в  $d$ -полосе, и при этом увеличивается только паулиевская восприимчивость, но не удельная теплоемкость, кроме, может быть, малых эффектов, связанных с парамагнонами.

Для некоторых окислов переходных металлов, о которых речь пойдет в следующей главе, были найдены очень большие коэффициенты усиления  $\approx 70$ . Если наша оценка, согласно которой вещество становится антиферромагнитным при  $\xi \approx 1/2$  ( $z \approx 1$ ), близка к действительности, то максимальный коэффициент усиления должен быть равен  $z \approx 1$ , т. е. близок к 10. Одна из возможностей избавиться от этой трудности заключается в том, чтобы предположить, что существует некоторое увеличение массы носителей за счет диэлектрического полярона, и в некоторых веществах, например в  $\text{VO}_x$ , это, вероятно, так и есть (§ 6.5). Однако мы убеждены, что, кроме того, необходимо усовершенствовать анализ Бринкмана — Райса в некоторых отношениях, что приведет к несколько большему увеличению массы. В их модели не рассматриваются корреляции между направлением спина носителя и направлением окружающих спинов. Она изображает

носителю перескакивающим от узла к узлу, причем узел имеет равный шанс для изменения направления своего спина каждый раз при этих перескоках. Мы думаем, что лучше будет приписать определенный спин носителю и позволить ему создавать «спиновый полярон» из окружающих моментов. Это должно понизить полную энергию. Эти спиновые поляроны следует рассматривать как квазичастицы, образующие два вырожденных газа: один, состоящий из «электронов», а другой — из «дырок». Для этих квазичастиц мы можем ввести плотность состояний, пропорциональную  $\sqrt{E}$ , хотя и увеличенную вблизи дна полосы за счет их конечного времени жизни (§ 2.3). Каждая квазичастица несет момент  $\mu/2\xi$ , так что восприимчивость на электрон равна

$$\chi = \frac{2\xi (\mu/2\xi)^2}{E'_F} = \frac{1}{2} \frac{\mu^2/\xi}{E'_F}. \quad (19)$$

Тогда происходит увеличение массы по Бринкману — Райсу, пропорциональное  $1/2\xi$ . Энергия Ферми для носителей тока  $E'_F$  пропорциональна (в кристаллической решетке)  $\xi^{2/3}$  и может быть записана в виде  $\xi^{2/3} E_F$ . Ожидается увеличение восприимчивости в  $1/(2\xi)^{2/3}$  раз, и эта величина может стать  $\approx 50$ , что ближе к наблюдаемым большим значениям.

Наша модель для плотности состояний изображена на рис. 4.8. Полная плотность состояний обусловлена главным образом флуктуациями спинов и имеет максимум для  $n = 1$ , где  $n$  — число электронов на атом. Кривую плотности состояний для носителей тока следует использовать при расчетах термо-э.д.с. и сопротивления. Однако экспериментальные доказательства, приведенные в следующих главах, основаны на том, что коэффициент Холла  $R_H$  описывается классической формулой  $1/nc$ .

Если узлы вырождены, то носитель и моменты спиновых поляронов будут связаны ферромагнитно. Величина  $J_H$  может быть больше  $I$ , особенно если последняя уменьшена за счет образования полярона. Мы можем иметь тогда ферромагнитный металл ( $\text{CrO}_2$ ) или металл с сильно увеличенным парамагнетизмом ( $\text{LaNiO}_3$ ) с малой зависимостью от температуры, как будет показано в § 4.7.

Увеличение массы, предсказанное Бринкмапом и Райсом, для цепочки одноэлектронных центров в приближении сильной связи, не распространяется на электронный газ в поле однородного положительного заряда («желе»). Анализ, проведенный Хединым и Лундквистом (1969), дает, что при  $R/a_H \approx 5$  увеличению составляет только 10%

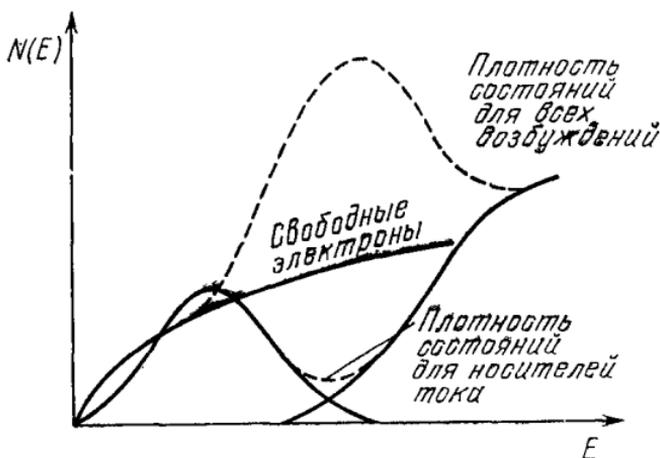


Рис. 4.8. Плотность состояний для всех возбуждений и плотность состояний для носителей тока в сильно коррелированном электронном газе Бринкмана и Райса (Мотт, 1971).

или менее, в зависимости от использованного приближения. Следует ожидать, что увеличение массы будет больше, когда мы будем приближаться к переходу Вигнера вблизи  $R/a_H \approx 10$ .

В различных последующих рассмотрениях мы будем полагать, что возбуждения носителей тока, показанные на рис. 4.7, могут испытывать андерсоновскую локализацию в некристаллической среде (Кикучи, 1972) и что возможно также увеличение массы, вызванное образованием диэлектрического полярона.

#### § 4.6. Изоляторы Мотта — Хаббарда в терминах слэтеровской зонной теории

Слэтер (1951) первый высказал предположение, что диэлектрические свойства антиферромагнитных соединений переходных металлов могут быть объяснены, если считать, что полосы расщеплены антиферромагнитной

решеткой. На рис. 4.9 показано, как это могло бы происходить для двумерной простой кубической решетке. Таким способом можно описать основное состояние любого антиферромагнитного изолятора, хотя нельзя сделать вывода, что хаббардовская щель исчезает выше температуры Нееля; мы объясним это в следующем параграфе. Здесь мы ограничимся обсуждением только нулевой температуры. В § 3.2 мы описали электроны в антиферромагнитных изоляторах с помощью локализованных функций Ванье. Однако хорошо известно, что для *изоляторов* многоэлектронные детерминанты Слэтера, использующие функции Блоха или функции Ванье, идентичны. Следовательно, блоховские функции могут быть образованы из функций Ванье для любого диэлектрического кристалла.

Поэтому вполне закономерно трактовать основное состояние этих веществ на основе неограниченного приближения Хартри — Фока, в котором потенциал, действующий на электрон, зависит от его спина. И в самом деле, в атомах, моменты которых антипараллельны спину рассматриваемого электрона, потенциал содержит член  $U$ . Этот член отсутствует в атомах с параллельным моментом, поскольку электрон не взаимодействует сам с собой \*).

Так как мы можем пользоваться блоховскими орбиталями, а в изоляторе полосы при таком описании или целиком заполнены, или пусты, то кристаллическая решетка вместе с любой антиферромагнитной сверхструктурой должны быть способны расщепить полосы.

Если это невозможно, то по теореме Латтишжера

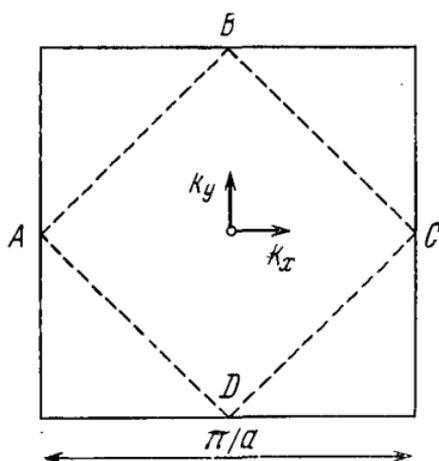


Рис. 4.9. Расщепление полосы в  $k$ -пространстве согласно концепции Слэтера (1951).

\*) Некоторые исследователи, например Вильсон (1969, 1970), вводили еще энергию хундовского взаимодействия  $J_H$ . Мы считаем, что это неправильно (Мотт, Зпнамон, 1970).

(§ 2.3) вещество будет металлическим\*). Для антиферромагнетного NiO или ферромагнетного CrCl<sub>3</sub> это не представляет трудности. В первом из них полоса  $t_{2g}$  с шестью электронами на атом заполнена, а полоса  $e_g$ , в которой могут разместиться четыре электрона, расщеплена антиферромагнитной подрешеткой на две подполосы, причем энергии двух полос различаются на величину порядка  $U$ ; одна из них целиком заполнена, другая пуста. В ферромагнитном CrCl<sub>3</sub> полоса  $t_{2g}$  для спинов, направленных вверх, будет полностью занята тремя электронами иона Cr<sup>3+</sup>, а полоса для спинов, направленных вниз, будет пуста. В ферромагнитном неметаллическом окисле, имеющем менее трех таких электрона, это было бы невозможно. Другим примером является антиферромагнитный CoO, где расщепленные  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -полосы не могут, по-видимому, создать заполненную полосу для семи электронов. В этих веществах орбитальный момент не заморозит кристаллическим полем. Принцип Слэтера заставляет предположить, что здесь должна быть более сложная сверхструктура спинов, чем в NiO, и действительно, работа Кана и Эриксона (1970) подтверждает, что это так (§ 3.3).

Легко показать, что простая антиферромагнитная структура типа NiO не может быть стабильной в CoO. Если  $\varphi_i(x)$  — атомная орбиталь атома  $i$ , то мы полагаем, как и в § 3.3, что волновая функция Ванье, дающая некоторое перекрытие с соседними атомами, имеет вид

$$\varphi_i + A \sum_j \varphi_j,$$

где суммирование проводится по  $z$  соседям, а  $A$  выбирается так, чтобы энергия была минимальной. Но так как атомная орбиталь вырождена, то  $\varphi'$  не должна быть и, вообще говоря, не будет такой же орбиталью, как  $\varphi$ ; выбор другой орбитали увеличит (алгебраический) член  $-2zIA$ , но уменьшит член  $UA^2$ . Таким образом, видно, как можно уменьшить энергию, если образуется сверхструктура из различных орбиталей. Так как существует спин-орбитальная связь, то функции  $\varphi$  будут комплексные.

\*) Это утверждение недавно было подвергнуто сомнению для определенных случаев (Андерсон, 1973), хотя мы считаем, что оно обычно справедливо для двумерных и трехмерных решеток.

Они создадут некоторый орбитальный момент, и суммарный (спиновый и орбитальный) момент образует более сложную сверхструктуру. Однако, насколько мы знаем, в этом направлении не существует никаких расчетов \*).

### § 4.7. Влияние температуры на антиферромагнитные изоляторы и сильно коррелированные металлы

Наиболее важным свойством антиферромагнитного изолятора является то, что на величину хаббардовской щели не очень сильно влияет переход через температуру Нееля  $T_N$ , по крайней мере если  $U/B \gg 1$ . Дело в том, что хаббардовская щель по существу представляет собой энергию, необходимую для того, чтобы перевести электрон с одного атома на отдаленный атом, где уже есть другой электрон. Энергия  $U$ , которая требуется для совершения этого перехода, не зависит от существования дальнего антиферромагнитного порядка, и выше температуры Нееля следует ожидать только поправки порядка величины  $B$ . Совершенно ясно, что те рассуждения, которыми мы пользовались в предыдущем параграфе и согласно которым при нулевой температуре изолятор может быть описан с помощью заполненных и пустых полос, определяемых дальним антиферромагнитным порядком, не могут быть применены к веществу при конечной температуре. Эта ситуация рассматривалась в нескольких теоретических статьях; так, Ланже, Плишке и Маттис (1969) нашли для простой кубической решетки из одноэлектронных центров, что если  $U/B > 0,27$ , то выше температуры Нееля происходит резкий переход металл — изолятор. Однако Кимболл и Шриффер (1972) нашли, что для жесткой решетки выше температуры Нееля переход от антиферромагнитного изолятора к металлу при изменении  $U/B$  не является резким. Мы думаем, что этот результат, вероятно, правильный, если исходить из модели Хаббарда, даже если при этом приять во внимание дальнедействующие силы (мы увидим это в следующем параграфе).

Рамирец, Фаликов и Кимболл (1970) в своей работе рассмотрели возникающий при возрастании температуры

---

\*) В связи с § 4.6 упомянем работу Хомского (1970), где эта проблема рассмотрена с несколько иных позиций. (Прим. ред.)

переход металл — изолятор, который является переходом первого рода без искажения кристаллической решетки. Если воспользоваться нашей терминологией, то суть модели в том, что нижняя хаббардовская полоса (или локализованные состояния) расположена непосредственно под полосой проводимости. Тогда, по мере того, как электроны возбуждаются в полосу проводимости, их связь с моментами понижает температуру Нееля. Таким образом, разупорядочение спинов, сопровождающееся ростом энтропии, ускоряется. Эти авторы показали, что паряду с разупорядочением моментов возможен переход первого рода в вырожденный газ в полосе проводимости. Энтропия обусловлена хаотической ориентацией моментов и хаотическим расположением атомов, потерявших электрон. С этих позиций (§ 4.11) обсуждены результаты Мента, Бейлера и Гебалла (1969) по проводимости  $\text{SmB}_6$ .

Однако мы не считаем, что эта модель применима к  $\text{V}_2\text{O}_3$  и его сплавам главным образом потому, что сомневаемся, действительно ли полоса проводимости должна лежать близко к нижней хаббардовской полосе. Кроме того, эта модель не описывает многих важных черт, в частности, большое увеличение массы ( $\approx 50$ ) в металлической фазе. С нашей точки зрения, чтобы понять поведение таких веществ при повышенных температурах и, в частности, переход металл — изолятор, необходимо изучить свойства и особенно энтропию, сильно коррелированного электронного газа или антиферромагнитного металла при высоких температурах. Примем в качестве нашей модели систему из  $N$  одноэлектронных атомов, которые могут находиться при конечной температуре в вырожденном ( $d^1$ ) или невырожденном ( $s^1$ ) состояниях. Рассмотрим сначала невырожденные состояния. Неувеличенная ширина полосы

$$2zI = z\hbar^2/ma^2$$

определяет эффективную массу, вероятно, близкую к  $m_e$ . Энергия Ферми  $E_F$  должна равняться половине этой величины ( $E_F = zI$ ), и именно ее определяют в опытах по оптическому поглощению или фотоэмиссии. Поглощение света свободными носителями будет определять эту массу только при частотах  $\hbar\omega > zI$ ; при низких частотах будет определяться увеличенная масса  $m^* = m/2\xi$ . Высокая теплоемкость, увеличенная в  $1/2\xi$  раз, должна привести

к *низкой* температуре вырождения  $T_1$ , которая определяется из соотношения

$$k_B T_1 = 2\xi E'_F. \quad (20)$$

Так как сила связи моментов с посетителями  $\approx \xi \hbar^2 / m a^2$ , то мы делаем вывод, что для температуры выше  $T_1$  моменты свободны и создают энтропию

$$N k_B \ln 2.$$

Если мы рассуждаем в терминах спиновых поляронов, то поляроны при этой температуре разрушаются. Возбуждения носят главным образом магнитный характер. «Носители» будут двигаться через систему неупорядоченных спинов и должны вести себя как невырожденный газ с энтропией

$$2N \xi k_B \ln [(1/\xi) - 1]. \quad (21)$$

Образование большого числа посетителей потребует энергии порядка  $zI$ , так что можно ожидать появления двух температур вырождения  $T_1$  и  $T_2$ , где  $T_2$  определяется выражением

$$T_2 = E_F / k_B.$$

Ожидается, что восприимчивость будет иметь вид, показанный на рис. 4.10. На рис. 6.17 мы приводим результаты Квирта и Марко (1973) для «металлического» соединения Si : P вблизи концентрации, при которой переход металл — изолятор обнаруживает как раз такое поведение.

Если мы правы, предполагая, что  $E'_F$  для спиновых поляронов меньше  $E_F / \xi$ , то спиновые поляроны должны стать невырожденными, прежде чем они разрушатся. Мы сомневаемся, окажет ли это существенное влияние на кривую восприимчивости. Однако если орбитали вырождены (например в случае  $d^1$ -состояний) и если хундовское взаимодействие  $J_H$  больше  $I$ , то ферромагнитные спиновые по-

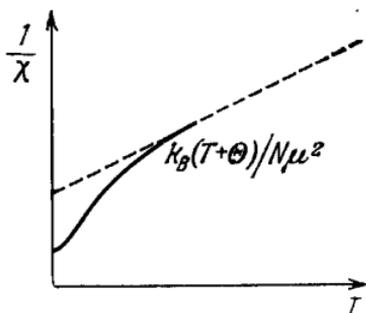


Рис. 4.10. Ожидаемый вид температурной зависимости восприимчивости для сильно коррелированного электронного газа (Мотт, 19726).

ляроны могут «выжить» выше той температуры, при которой носители становятся невырожденными. Удачным примером такого поведения являются магнитные восприимчивости металлических  $\text{LaNiO}_3$  и  $\text{LaCuO}_3$ , изученные Перептом (1972); в обоих этих соединениях ионы переходного металла *трехвалентны*. Результаты Перента приведены на рис. 4.11. В соединении  $\text{LaCuO}_3$  два электропа

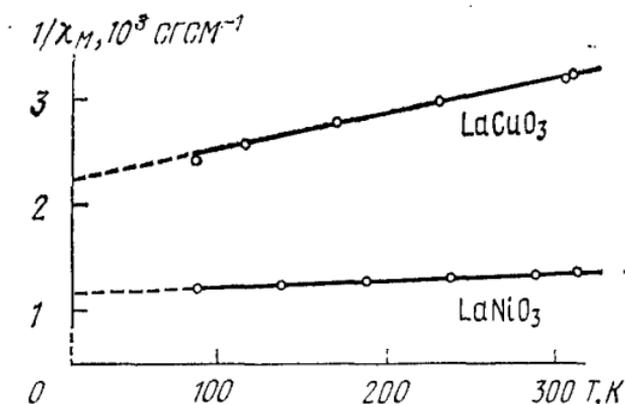


Рис. 4.11. Температурная зависимость восприимчивости  $\text{LaCuO}_3$  и  $\text{LaNiO}_3$  (Перент, 1972; см. также Гудинаф и др., 1973).

на атом Cu занимают половину состояний в полосе  $e_g$ . Таким образом, мы имеем здесь простой случай сильно вырожденного газа Брикмана — Райса (типа  $\text{V}_2\text{O}_3$ , VO, металлического  $\text{VO}_2$  и т. д.), который, как мы уже обсуждали, имеет сильную зависимость  $\chi$  от температуры. В  $\text{LaNiO}_3$  в  $e_g$ -полосе имеется *один* электрон, что допускает образование ферромагнитных спиновых поляронов. Мы увидим, что в этом случае восприимчивость будет выше, но ее температурная зависимость меньше, чем для  $\text{LaCuO}_3$ . Это, по нашему мнению, доказывает, что сильно коррелированный газ можно рассматривать как газ спиновых поляронов, взаимодействующих ферромагнитно по правилу Хунда, и что они могут стать невырожденными *не разрушаясь*. Тогда при умеренно высокой температуре восприимчивость будет меняться с температурой по закону  $N\xi (\mu/\xi)^2 (k_B T)^{-1}$ . На рис. 4.12 показано ожидаемое поведение восприимчивости. Такую интерпретацию дали Гудинаф и др. (1973). Эти же авторы высказали предположение, что, в то время как  $\text{LaCuO}_3$  должен быть типичным

сильно коррелированным металлом,  $\text{LaNiO}_3$  можно описать через стонеровское увеличение восприимчивости, которое увеличивает  $\chi$ , но не ее температурную зависимость или электронную теплоемкость (§ 3.9).

Предположим теперь, что носители могут образовывать диэлектрические поляроны с увеличением массы

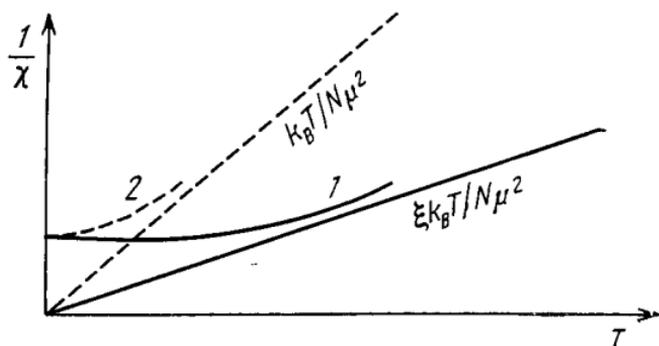


Рис. 4.12. 1) Ожидаемая восприимчивость коррелированного электронного газа, когда атомные орбитали вырождены. 2) Поведение некоррелированного газа.

вплоть до  $m_p$ , но без перескоков. Если это так, то температура  $T_1$  становится равной  $T'_1$ , где

$$k_B T'_1 = 2\xi E_F (m/m_p),$$

а  $E_F$  и  $T'_1$  не меняются. Это увеличение массы (предполагаемый коэффициент усиления меньше  $\approx 10$ ) едва ли влияет на склонность носителей к образованию спиновых поляронов, так как согласно (12) радиус спинового полярона пропорционален  $m^{-1/2}$ . Поэтому мы считаем, что можно ожидать увеличения массы, влияющего на паулиевскую восприимчивость, порядка

$$\frac{m_p/m}{2\xi}.$$

Если образуются диэлектрические поляроны, то рассуждения, приведенные в гл. 2 на стр. 87—89, заставляют считать, что коэффициент  $1/\xi$  должен быть по крайней мере  $\approx 10$ . Поэтому использованная здесь модель может указать одну причину, почему антиферромагнитные ме-

галлические соединения столь редки; в окислах переходных металлов, где образуются диэлектрические поляроны, при перекрытии двух полос (хаббардовских или каких-либо других) там будет по крайней мере 10% всех носителей. Этого обычно достаточно для уничтожения дальнего антиферромагнитного порядка. Антиферромагнитными металлическими соединениями, как правило, бывают сульфиды или селениды (гл. 5), где  $d$ -полоса шире и, вероятно, малые поляроны *не образуются*. Поэтому вероятность малого перекрытия между двумя хаббардовскими полосами здесь значительно выше, что и создает антиферромагнитный металл \*). Другое возможное объяснение дапо в § 4.9.

Теоретического описания переменноточной проводимости пока не существует. При низких частотах можно ожидать поглощения свободными носителями, соответствующего увеличенной эффективной массе. Следует ожидать, что при частоте  $\omega$ , сравнимой с  $E_F/\hbar$  (где  $E_F$  — неувеличенная энергия Ферми), масса изменяется до неувеличенного значения. Пример такого поведения, полученный при изучении коэффициента отражения инфракрасных лучей от окислов ванадия, приведен в следующей главе (рис. 5.12 и 5.13).

Что касается термо-э.д.с., то мы можем пользоваться обычной формулой для металла (гл. 1, формула (65)). Но в частном случае, если средняя длина свободного пробега мала и  $\sigma$  имеет минимальную величину для одного электрона на атом,  $d\sigma/dE$  может стать малым и сменить знак, если  $n$  (число электронов на атом) может быть изменено (как в  $VO_x$ , § 6.5).

Следующее, что мы обсудим, — это магнитное поведение описанных здесь веществ при изменении  $B/U$ . На рис. 4.13 показаны зависимость момента от этого отношения при  $T = 0$  в антиферромагнитной решетке и изменения температуры Пееля, предсказанные Гудинафом (1971). В настоящее время не существует хорошего теоретического описания того, как убывает  $T_N$ , когда  $B/U$  приближается к тому значению, где исчезают моменты.

\*) Кристаллический  $Li(NH_3)_4$ , видимо, представляет собой антиферромагнитный металл вблизи точки, где исчезают моменты (Глаунзингер, Золотов и Сиско, 1972).

Вблизи этого значения мы не ожидаем энтропии  $k_B \ln 2$  при переходе через точку Нееля. При меньших значениях  $\langle \mu_z \rangle$  существует квантовомеханический резонанс между двумя направлениями момента, и моменты на данном атоме

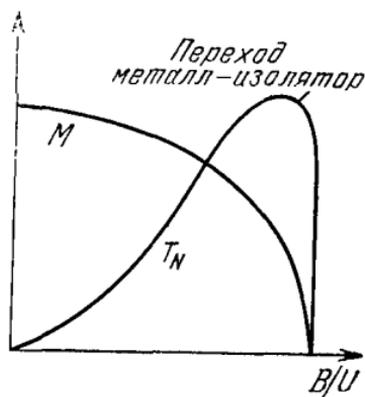


Рис. 4.13. Ожидаемое поведение момента  $M$  и температуры Нееля  $T_N$  как функций отношения  $V/U$ .

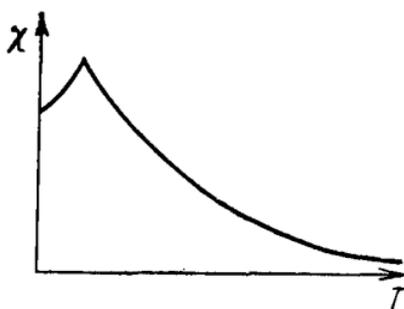


Рис. 4.14. Ожидаемый вид температурной зависимости магнитной восприимчивости для сильно коррелированного антиферромагнитного электронного газа вблизи того значения  $V/U$ , при котором моменты исчезают.

почти равны, так что  $\langle \mu_z \rangle$  мало; при  $T_N$  они становятся в точности равными. Восприимчивость должна иметь вид, показанный на рис. 4.14.

### § 4.8. Сопротивление сильно коррелированного газа

Сопротивление сильно коррелированного газа в отсутствие примесей или рассеяния на фононах детально нигде не обсуждалось. Согласно Монеке (1972) остается справедливым заключение, сделанное в § 2.4, что для сферической поверхности Ферми электрон-электронное или парамагнитное рассеяние влияет лишь на термическое, но не на электрическое сопротивление. Однако для несферической поверхности Ферми можно ожидать, что в электрическом сопротивлении появится большой член, пропорциональный  $T^2$ . И уже, по-видимому, вопрос терминологии, будем ли мы описывать это как электрон-электронное бейберовское рассеяние или как рассеяние на парамагнонах (магнитные флуктуации). Как мы видим, возбуждения, дающие большую линейную теплоемкость,

фактически имеют магнитное происхождение. Тогда можно ожидать, что кривая температурной зависимости сопротивления, как показано на рис. 2.8, будет иметь более плоскую форму при  $T \approx T_1$ , где  $T_1$  определяется равенством (20). Для сопротивления, достигшего насыщения, средняя длина свободного пробега для «носителей», вероятно, порядка постоянной решетки  $a$ , так что

$$\sigma \approx S_F e^2 / 12\pi^3 \hbar,$$

где  $S_F$  — площадь поверхности Ферми для 0,1 электронов на атом; тогда  $\sigma$  будет порядка  $1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Кривую такого типа мы обсудим в гл. 5 на примере  $V_2O_3$ .

Мы полагаем, что при наличии примесей при расчетах сопротивления надо принимать во внимание носители тока. Каждый атом примеси будет создавать для них эффективное сечение рассеяния порядка  $a^2$ . Тогда средняя длина свободного пробега  $L$  будет равна  $1/N_0 a^2$ , где  $N_0$  — концентрация примесей. Проводимость тогда можно записать в виде

$$\sigma = 2S'_F e^2 / 12\pi^3 \hbar N_0 a^2,$$

где  $S'_F$  — площадь поверхности Ферми для носителей тока, равная  $S'_F = \xi^{2/3} S_F$  ( $S_F$  — истинная площадь поверхности Ферми), или

$$\sigma = 2\xi^{2/3} e^2 S_F / 12\pi^3 \hbar N_0 a^2.$$

Эффективное сечение увеличено в  $1/2 \xi^{2/3}$  раз. Мак Ван, Мент, Ремейка, Бринкман и Райс (1973) указали, что разбавленные растворы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $V_2\text{O}_3$  дают сечение рассеяния на атом Cr больше  $a^2$ , что до некоторой степени подтверждает наш анализ.

#### § 4.9. Дальнейшие силы, экситонные эффекты и прерывные изменения концентрации носителей

В модели Хаббарда рассматривают энергию отталкивания  $e^2/r_{12}$  (или  $e^2/\kappa r_{12}$ ) между парой электронов только в том случае, когда она соответствует взаимодействию пары электронов, принадлежащих *одному и тому же атому*. Она не учитывает особого свойства кулоновского взаимодействия, которое заключается в том, что для положительного и отрицательного зарядов, притягивающихся

друг к другу с силой, потенциал которой  $V(r)$  при  $r \rightarrow \infty$  ведет себя как

$$V(r) \approx -e^2/\kappa r,$$

всегда существует ряд связанных состояний, сходящихся к границе серии. Для экранированного кулоновского поля типа

$$V(r) \approx -\frac{e^2}{\kappa r} \exp(-\gamma r)$$

будет существовать по крайней мере одно связанное состояние, если не будет выполняться неравенство (Хюлтел и Лаурикайнен, 1951)

$$\gamma a_H > 1,19, \quad (22)$$

где  $a_H$  — водородный радиус:

$$a_H = \kappa \hbar^2 / m e^2.$$

Мотт (1949, 1956, 1961, 1968) в своих ранних статьях по переходам металл — изолятор исходил именно из этого свойства кулоновской силы. Пользуясь концепцией, которую мы теперь называем моделью двух хаббардовских полос, он доказал, что при абсолютном нуле температур невозможно существование малого числа положительных и отрицательных носителей соответственно в двух полосах, потому что они будут образовывать связанные пары. Поэтому, чтобы константа экранирования удовлетворяла неравенству (22), в полосе должно существовать достаточное число электронов. Пользуясь формулой Томаса — Ферми (гл. 1, формулы (21) и (22)) для экранирования  $n$  электронами в единице объема, он предположил, что металлическая проводимость может существовать, только если удовлетворяется требование (22) и, следовательно, если \*)

$$n^{1/3} a_H > \frac{\pi (1,19)^2}{3} \approx 0,4. \quad (23)$$

\*) В ранних статьях в правой части неравенства получалась величина 0,25 из-за неверного значения константы в (22). Эти значения не очень отличаются от тех, которые были получены при использовании только хаббардовской энергии  $U$  (§ 4.2). Кригер и др. (1972) распространили эти рассуждения на реальные волновые функции для Si и Ge (многодоменные формы).

Поэтому он предсказал прерывное изменение  $n$  при переходе. В легированном полупроводниковом элементе в качестве  $n$  обычно берут диэлектрическую проницаемость нелегированного вещества, а для простой цепочки одноэлектронных атомов  $n$  принимается равной единице. Однако, может быть, предпочтительнее принять за  $n$  диэлектрическую проницаемость вещества, у которой две хаббардовские полосы еще не перекрываются. Эта величина не рассчитана, но, вероятно, она  $\approx 2$ .

Мотт (1961) доказал, что подобные аргументы в пользу прерывности величины  $n$  могут быть применены к полупроводникам, когда полоса проводимости и валентная полоса начинают перекрываться, а Шокс (1963) указал, что экситонный газ может образоваться даже до перекрытия, когда энергия экситона больше энергетической щели между полосами.

Доказательства в пользу прерывного перехода можно получить и другим путем. Если образовались  $n$  электронов и дырок, то возникает кулоновская энергия  $-e^2 n^{1/3}/\kappa$ , кинетическая энергия  $\approx \hbar^2 n^{2/3}/m$ . Сумма будет минимальная, когда  $n^{1/3} a_H \approx 1$ .

В настоящее время мы считаем, что прерывное изменение  $n$  осуществляется при нулевой температуре для кристаллических и некоторых некристаллических систем и что следствием этого является переход первого рода с двухфазной областью и критической точкой. Но вопрос этот все еще спорный. Один из удивительных фактов заключается в том, что нет никакого следа скачка  $n$  при изменении концентрации в Si : P и в подобных ему легированных полупроводниках. Причина этого, связанная с хаотическим расположением доноров в пространстве, обсуждена в гл. 6, где указано, что такой скачок наблюдается в некоторых других некристаллических системах. Кон (1967) высказал предположение, исключающее гипотезу о скачке  $n$ . Он указал, что электронный газ может претерпевать ряд переходов второго рода, при которых образуются волны спиновой или зарядовой плотности, так называемые «экситонные состояния» (Гальперин и Райс, 1968а, б; Келдыш и Копаев, 1965). Вигнер (1938) первым указал, что электронный газ малой плотности может «кристаллизоваться» (§ 4.10) и экситонное состояние как раз является развитием этой идеи. Мотт и Дэвис (1968;

1971, гл. 5) показали, что модель Кона может привести к значению  $n$ , которое стремится к бесконечности при приближении к переходу; таким образом, необходимость в прерывном изменении  $n$  отпадает.

Позднее поняли, что должно существовать прерывное изменение  $n$ : эта мысль появилась при изучении электронно-дырочных газов, которые могут быть созданы в германии при интенсивном облучении (Рогачев, 1968; Бенуа а ля Гийом и др. 1971, 1972, 1973; Покровский, 1972; Хензел, Филлипс, Райс, 1973). Из этих газов образуются металлические капельки, которые увеличиваются в размерах с ростом облучения, пока не распространятся по всему объему. Они не «кристаллизуются» однородно и образуют что-то вроде экситонной фазы (возможно, диэлектрической), о которой речь шла выше. Как указали Апдерсон, Чуи и Бринкман (1972), это происходит потому, что экситоны могут притягиваться друг к другу. Этот вопрос детально обсуждали Бринкман и Райс (1973), Вашишта и др. (1973), Ипоу и Ханамура (1973). Энергия экситона равна  $-m^*e^4/2\hbar^2\kappa^2$ , где  $m^*$  — приведенная масса. Если функция  $|\psi|^2$  для электронно-дырочного газа будет равномерно распределена в пространстве, то электронно-дырочный газ будет иметь энергию (Мотт, 1974в)

$$2 \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} n^{2/3} - \frac{1,2e^2 n^{1/3}}{\kappa},$$

что при минимизации даст энергию  $-0,1m^*e^4/2\hbar^2\kappa^2$ . Поэтому создается впечатление, что должны образовываться непроводящие капельки экситонов. Однако цитированные выше авторы показали, что если энергетические поверхности в  $k$ -пространстве существенно отличаются от сферической формы, то наименьшую энергию будут иметь металлические капельки. Это и происходит в германии (о расчетах энергии экситона в этом случае см. Акимото, 1973). Бринкман и Райс (1973) пошли дальше и показали, что когда две полосы (или две хаббардовские полосы) перекрываются, для анизотропной поверхности должно происходить *прерывное* изменение  $n$  (числа носителей тока) — от нуля до конечного значения, определяемого формулой (23). Если энергетические поверхности изотропны, то может образоваться экситонная фаза (например антиферромагнитный металл), но это приведет к образованию

анизотропных энергетических поверхностей, так что в конце концов появится скачок  $n$ . *Бесконечные* ряды переходов второго рода, описанные Коном, невозможны.

Будем считать, что хаббардовская модель может хорошо описывать свойства системы вблизи перехода металл — изолятор (антиферромагнитный изолятор, сильно коррелированный газ), но что энергия металлической фазы понижена дальнедействующими силами и что существует прерывный скачок от нуля до величины порядка (23). Это может означать, что антиферромагнитная металлическая фаза не появляется, причем число посетителей  $n$ , определяемое формулой (23), становится больше  $\xi$ , см. формулу (16). Более того, если мы имеем дело с двумя хаббардовскими полосами, то  $n$  не должна быть очень большой ( $\approx 2$ ) и скачок  $n$  будет значительным. С другой стороны, для перекрывающихся  $s$ - и  $p$ -полос (как в  $\text{Yb}$ , § 1.4) диэлектрическая проницаемость должна быть очень большой и любой скачок трудно наблюдаем. Так обстоит дело с хаббардовскими полосами в  $\text{V}_2\text{O}_3$ , металл-аммиачных растворах, парах  $\text{Cs}$ , где мы ожидаем прерывного изменения  $n$ . Более того, для некоторых переходов, происходящих с пересечением полос, особенно для тех, в которых участвуют две  $d$ -полосы, диэлектрическая проницаемость фона может быть малой и может произойти значительный скачок  $n$ . В гл. 5 обсуждены в качестве примеров  $\text{VO}_2$  и  $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ . В некристаллических системах может происходить то же самое, и в качестве примера мы рассмотрим в гл. 6 металл-аммиачные растворы. С другой стороны, жидкая ртуть при малых плотностях (гл. 1) будет иметь большую диэлектрическую проницаемость фона, и мы полагаем, что при понижении плотности в первую очередь осуществится андерсоновская локализация, так что скачка там нет.

Если имеется скачок  $n$ , то кривая зависимости свободной энергии от объема или состава при нулевой температуре должна иметь зубчик, как на рис. 4.15, б; впервые на это указал Мотт (1961). Мы думаем, что этот зубчик будет исчезать при любой конечной температуре, так как вблизи точки перехода *обе* полосы будут частично заполнены большими «электронно-дырочными» кластерами. Однако зубчик неизбежно означает, что имеется прерывное изменение плотности, когда переход происходит под дав-

лением, а также имеются двухфазная область и критическая точка в сплавах. Рубинштейн (1970) нашел, что в системе  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  (гл. 5) вблизи перехода отожженные образцы содержат две фазы. Конечно, из этого нельзя

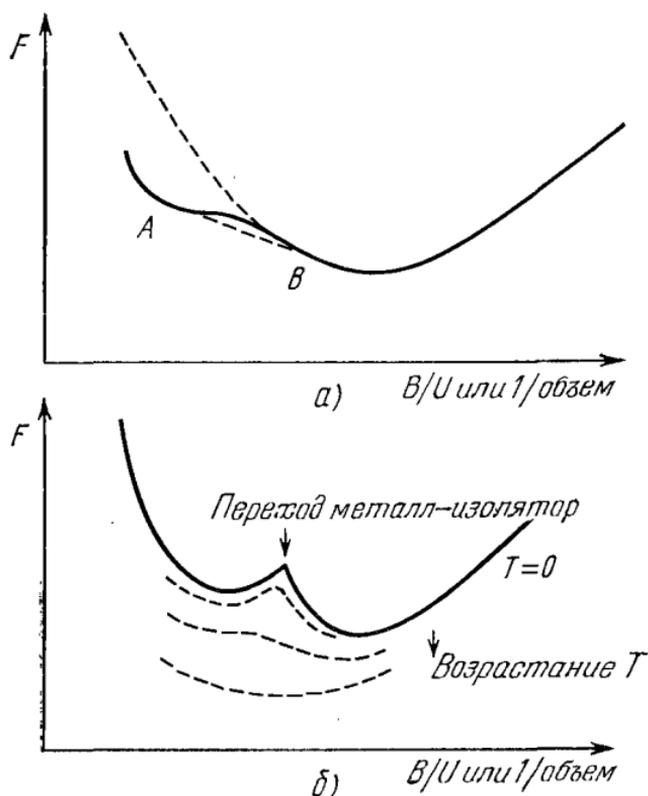


Рис. 4.15. Зависимость свободной энергии  $F$  от объема или  $V/U$  для вещества вблизи перехода металл — изолятор: а) согласно Киро и Лакур-Гайе (1972), по модели Хаббарда; б) для случая, когда есть скачок  $n$ , показаны кривые для  $T = 0$  и для конечных температур ниже и выше критической температуры.

сделать вывода о существовании излома на кривой  $F(B/U)$ . Поэтому Киро и Лакур-Гайе (1972) объяснили двухфазную область, начертив кривую зависимости энергии от объема, как показано на рис. 4.15, а. Они считали, что точка перегиба на кривой находится скорее при  $a = a_M$ , где впервые появляются моменты, чем при  $a = a_0$ . Но мы думаем, что появление зубчика есть естественное следствие любого перехода металл — изолятор и

наиболее вероятная причина появления двухфазной области.

Если существует скачок в числе носителей тока, то энергия  $\epsilon$  (т. е.  $U - B$ ), необходимая для образования пары электронов — дырка, также должна обнаруживать разрыв.

Зубчик на кривой свободной энергии должен появляться также и при прерывном изменении ферро- и антиферромагнитного момента. Это было описано в § 3.3. Примеры приведены в §§ 5.8 и 5.9.

Из рассуждений, приведенных выше, нельзя заключить, что экситонные эффекты не осуществляются никогда \*). Есть некоторые доказательства, что они наблюдаются при пересечении полос. Так, Масае и Сакаи (1971), Фукуяма и Нагаи (1971а, б) получили доказательства существования экситонных эффектов, сжимаемая магнитным полем орбита электронов и дырок в висмуте. Акустические аномалии они интерпретировали именно таким образом. Согласно Тосатти и Андерсону (1974 а) такие эффекты более вероятны в двумерных, чем в трехмерных случаях, и они, видимо, имеются в плоскостях (111) Si и Ge.

## § 4.10. Переходы Вигнера и Фервея

### 4.10.1. Введение.

Переход металл — изолятор, рассматриваемый в этой главе, осуществляется для электронов в узкой полосе, для которой орбитали можно описывать в приближении сильной связи с использованием атомных волновых функций. Более чем за десять лет до того, как стали рассматривать такого типа переходы, Вигнер (1938) предположил, что газ свободных электронов высокой плотности при нулевой температуре должен кристаллизоваться в непроводящее состояние даже в отсутствие какого-либо решеточного поля. Доводы в пользу этого утверждения были следующими: предполагалось, что имеется  $n$  электронов в единице объема, нейтрализованных фоном однородного положительного заряда («желе»). Далее, если мы

\*) О возможности существования экситонов в общем случае в рамках поляриной модели см. работы Вонсовского, Агафоновой (1950), Вонсовского, Галишева (1956), Вонсовского, Кушвиренко (1957). (Прим. ред.)

локализуем каждый из них в объеме  $1/n$ , то затратим энергию (в расчете на один электрон)\*)

$$\approx \hbar^2 n^{2/3} / m. \quad (24)$$

С другой стороны, выигрыш в энергии корреляции

$$\approx e^2 n^{1/3}. \quad (25)$$

Тогда при низких плотностях будет всегда происходить выигрыш энергии от такой локализации, которая должна иметь место, когда

$$n^{1/3} a_H = \text{const}, \quad \text{где } a_H = \hbar^2 / me^2.$$

Оценка константы затруднительна, поскольку она требует сравнения энергии электронного газа с низкой плотностью с энергией кристаллического состояния. Оценка дает значение 0,05 (Мотт, 1961; Куглер, 1969).

Представление о вырожденном электронном газе, погруженном в однородный фон положительного заряда, конечно, очень трудно реализуемо. Автор настоящей книги (Мотт, 1967) предположил, что хорошим приближением к такой ситуации будет сильно легированный и очень сильно скомпенсированный полупроводник, для которого боровский радиус  $\propto \hbar^2 / me^2$  велик по сравнению с расстоянием между центрами. Дуркан, Эллиот и Марч (1968) развили эту идею, а Зомерфорд (1971) использовал сильные магнитные поля, чтобы индуцировать такой переход в InSb  $n$ -типа. Кэр и Марч (1971, 1975) привели доказательство того, что проводимость в такой решетке обусловлена вакансиями, имеющими термическое происхождение.

Наши предположения относительно свойств вигнеровского кристалла таковы:

1. Он будет неметаллическим и антиферромагнитным (или, возможно, ферромагнитным; см. Эдвардс и Хиллель, 1968).

2. В нем будут два механизма проводимости:

а) Возбуждение электронов в «полосу проводимости» — процесс, подобный тому, который был описан ранее в этой главе для изоляторов «Мотта — Хаббарда»; вещество должно быть собственным полупроводником, и в нем электроны и дырки могут быть носителями тока.

\*) В соответствии с соотношением неопределенностей. (Прим. ред.)

б) Образование вакансий, которые, согласно описанию Кэра и Марча (1971), являются подвижными; эти вакансии идентичны дыркам в п. а), но если они образуются, то газ (если его поддерживать при постоянном объеме) претерпевает сжатие.

3. При повышении температуры решетка может «растопиться»; под этим мы понимаем, что исчезнет дальний порядок.

4. При изменении плотности переход от нормального вырожденного газа к вигнеровскому газу может происходить через ряд ступеней, как предположил Кон (1967) и как мы указывали в предыдущем параграфе, но, вероятно, число их не будет бесконечным.

Вигнеровская кристаллизация — это тема, по которой существует мало теоретических работ, и нет уверенности в том, наблюдалось ли это явление. Однако имеется много связанных с ней задач, представляющих, возможно, большее практическое значение. Наиболее важная из них следующая: предположим, что мы имеем газ из  $n$  электронов, движущихся между  $N$  эквивалентными узлами, где  $N$  больше  $n$ . Спрашивается, будет ли такое вещество проводником при низких температурах или нет? Здесь имеется несколько возможностей:

1. Образуется вырожденный электронный газ, и проводимость будет того типа, который является обычным для металлов.

2. Если  $N$  узлов распределены хаотически или есть какой-либо другой тип беспорядка, то на уровне Ферми может происходить андерсоновская локализация, приводящая к проводимости через механизм перескоков (§ 1.7). Этот случай при определенных условиях может иметь место для легированных и спонсированных полупроводников при низких концентрациях и для  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  (гл. 6).

3. Независимо от того, размещены ли  $N$  узлов в кристаллической решетке или нет, электроны могут кристаллизоваться или локализоваться под влиянием их взаимного отталкивания. Тогда при низких температурах система будет непроводящей. Чтобы перенести электрон в «неправильный» узел, необходимо затратить энергию порядка  $e^2/\kappa a$ , так что вещество должно вести себя как собственный полупроводник. Однако эта энергия должна уменьшаться по мере того, как будет перенесено все большее и большее

число электронов, так что при повышении температуры можно ожидать перехода первого или второго рода в состоянии, в котором узлы заполнены хаотически. Анализ такого перехода может быть аналогичен тому, который дали первоначально Брэгг и Виллиамс (1934) (ссылки на более ранние работы приведены у Мотта и Джонса, 1936, стр. 29) для перехода порядок — беспорядок в сплавах типа АВ, АВ<sub>3</sub> и т. д. Мы называем такие переходы «переходами Фервея», так как они впервые были предложены Фервеем (1935) для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Такие переходы можно ожидать, в частности, для окислов переходных металлов со смешанной валентностью, где образование поляронов увеличивает эффективную массу носителей, так что кинетическая энергия мала по сравнению с потенциальной энергией. Хаббардовскую внутриатомную энергию  $U \approx \langle e^2/r_{12} \rangle$  (§ 2.6), равную нескольким электронвольтам, следует отличать от значительно меньшей энергии  $\approx e^2/\kappa a$ , необходимой для движения электрона (полярона) к «неправильному» узлу. Этот параграф будет посвящен рассмотрению веществ, в которых  $N > n$  и в которых, благодаря образованию поляронов или по другим причинам,  $\hbar^2/m_p a^2$  много меньше  $U$ , так что модель с существенной локализацией является хорошим первым приближением, хотя  $\hbar^2/m_p a^2$  и  $e^2/\kappa a$  могут быть сравнимы по величине.

#### 4.10.2. Переход Фервея в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> \*).

В шпинели, которую мы можем описать формулой Fe<sup>3+</sup>(Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>)O<sub>4</sub>, ниже 119 К ионы Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> упорядочены в чередующихся плоскостях (011), образованных узлами типа В и деформирующих кристалл к орторомбической симметрии (Гудинаф, 1963, стр. 152 русского издания). Температурная зависимость проводимости показана на рис. 4.16. Из рисунка видно, что при 119 К происходит переход первого рода (температура Фервея  $T_V$ ) и что выше нее проводимость возрастает примерно в 10 раз, а потом слегка уменьшается. Ее наибольшее значение ( $\approx 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) сравнительно мало для нормального

\*) Первое описание этого перехода дали Фервей (1935), Фервей и Хаайман (1941). Первые предложения относительно модели кристаллизации внес Тапцхаузер (1962); см. также Мотт (1967, 1969); Остин и Мотт (1969). Для обсуждения наблюдаемых свойств см. Кадхоуп (1954); Адлер (1968) и Гудинаф (1963, 1971).

металла, как бы ни была мала средняя длина свободного пробега. В низкотемпературной упорядоченной фазе энергия активации при низких температурах мала ( $\approx 0,03$  эВ). При температурах ниже 850 К ионы в узлах типа *A* и *B* упорядочены антиферромагнитно, так что носители тока (в узлах *B*) имеют моменты, упорядоченные ферромагнитно выше и ниже  $T_V$ .

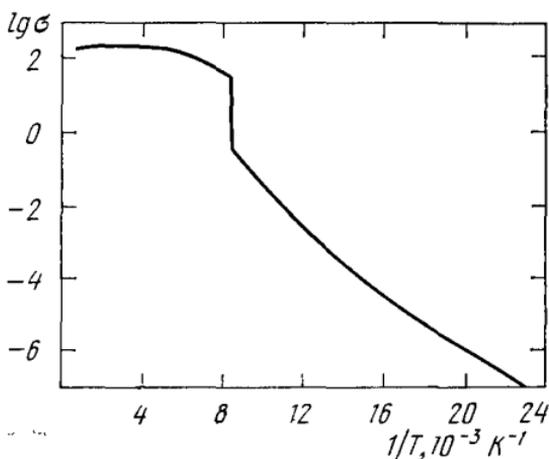


Рис. 4.14. Проводимость монокристалла  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  как функция  $1/T$  (Майлс и др., 1957).

Как объяснено в конце предыдущего параграфа, мы, как и большинство других исследователей, полагаем, что хаббардовскую энергию  $U$  можно считать большой по сравнению с шириной полосы  $*$ ), так что проводимость определяется тем, что число носителей ( $\text{Fe}^{2+}$ ) меньше (в 2 раза) числа узлов типа *B*, в которых перемещаются ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Таким образом, величиной, определяющей электрические свойства, должно быть отношение энергии взаимодействия между электронами ( $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ), которую мы записываем в виде  $V = e^2/\kappa R$ , к ширине полосы  $B$ . Взаимодействие между носителями у ближайших соседей будет иметь вид  $V_0 = e^2/\kappa a$ . Из общих соображений мы должны полагать, что если  $V_0/B$  мало, то вещество будет

\*) Вообще вероятно, что полоса образована невырожденными орбиталями. В этом случае, поскольку все спины параллельны, два электрона не могут находиться на одном и том же атоме Fe, даже если  $U$  невелика.

металлическим, а если оно велико, то осуществится вигнеровская кристаллизация. Лоренц и Ил (1972), Куллен и Каллен (1973) дали анализ условий кристаллизации. Последние авторы нашли, что при  $V_0/B \gtrsim 3$  вещество будет упорядоченным изолятором. Они также предсказали мультипольное упорядочение для несколько более низких значений отношения  $V_0/B$ . Такое упорядочение действительно наблюдалось в непроводящей фазе, что наглядно видно из измерений эффекта Мессбауэра и других измерений, обсуждаемых этими авторами. Отсюда, по-видимому, можно заключить, что  $V_0/B$  ненамного превышает критическую величину.

Теперь зададимся вопросом, какие значения  $V_0$  и  $B$  являются наиболее подходящими? Ширина полос в окислах переходных металлов меняется в пределах от 1 до 2 эВ. Высокая температура магнитного упорядочения не позволяет нам ожидать малых значений  $B$ , если эта температура определяется членом типа  $B^2/U$  (гл. 3, формула (7)). Мы считаем, что значение  $V_0$  порядка 5 эВ очень маловероятно ввиду малости входящей в нее энергии активации. Кажется значительно более приемлемым, что носителями являются малые (или средние) поляроны, так что

$$V_0 = e^2/\kappa a,$$

где  $\kappa$  — статическая диэлектрическая проницаемость фона, а  $B$  — ширина поляронной полосы, равная, по-видимому,  $\approx 1/10$  эВ.

Однако ясно, что энергия активации для проводимости при низких температурах и энергия упорядочения не могут быть полностью электростатического происхождения, так как отношение  $V_0/B$  не слишком отличается от критической величины, и следует принять во внимание кинетическую энергию  $B$ . Это следует, в частности, из рассуждений Андерсона (1956), который указал, что если поддерживать порядок между ближайшими соседями, то электростатическая энергия, необходимая для создания дальнейшего беспорядка, составляет менее 10% от той, которая создает полный беспорядок. Он также показал, что половина энтропии ( $nk \ln 2$ ) для случая полного беспорядка создается таким беспорядком, при котором ближний порядок сохраняется. Кривая проводимости — температура на рис. 4.16

заставляет предположить, что необходимо всего лишь удвоить температуру после перехода, чтобы получить максимальное значение проводимости и, таким образом, по-видимому, полный беспорядок. Так что никакая простая электростатическая модель не будет здесь удовлетворительной (сравните с выводами Фацекса, 1972; Соколова, 1972).

Предположение, что посетителями являются малые или средние поляроны, никак не смягчает дискуссии о структуре полос основного состояния (см., например, Камфаузен, Кой и Чакраверти, 1972; Куллен и Каллен, 1971, 1973). Отсутствие яп-теллеровского искажения (Гудинаф, 1971) также, по нашему мнению, указывает не на отсутствие увеличения массы полярона, а на то, что величина  $V_0/B$  не слишком отличается от критической. Эти выводы, по-видимому, согласуются с рассмотрениями Соколова (1972), который пользовался описанием в терминах вырожденной полосы малых поляронов. Самара (1968) показал, что давление понижает температуру перехода Фервея. Если бы она зависела только от  $e^2/\kappa a$ , то должно было бы быть наоборот. По мере того как будет увеличиваться  $B$  и «смещать» вещество ближе к критическому значению, характерному для вигнеровской кристаллизации.

Мийяхара (1972) показал, что большинство примесей, включая дефицит металла, понижает температуру Фервея. Нам представляется разумным утверждение, что если число посетителей не является простой долей от числа узлов, то кристаллизация Фервея — Вигнера затруднена.

Нет полного единодушия в вопросе о том, как описывать  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  выше температуры Фервея. Простейшим предположением было бы следующее: пренебречь шириной полосы  $B$  и трактовать  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  как невырожденный газ поляронов или локализованных электронов того или иного сорта. Тогда термо-э.д.с.  $\alpha$  должна описываться формулой Хейкеса (§ 2.2), и, так как половина узлов занята, это должно дать  $\alpha = 0$ . В действительности  $\alpha$  очень велика, около  $-50$  мкВ/К (Таннхаузер, 1962), и в высокотемпературной фазе не зависит от  $T$ . Это говорит о том, что мест для носителей больше, чем число октаэдрических металлических узлов, и Гудинаф (1971, стр. 308) высказал предположение, что электроны распределяются между парами таких узлов, образуя поляроны за счет изменения межузельного

расстояния. В подтверждение цитируется несколько независимых доказательств.

Большая термо-э.д.с. показывает, что если высокотемпературную фазу рассматривать как металл, то полоса должна быть чрезвычайно узкой, а электроны должны быть невырожденными. Более того, низкая проводимость сразу над переходом ( $\approx 30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) несовместима с металлическим поведением. Даже если  $L$  имеет свое минимальное значение ( $L \approx a$ ), следует ожидать проводимости порядка  $2000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Так как мы знаем, что нельзя пренебрегать шириной полосы  $B$ , то полагаем, что наиболее многообещающая модель будет содержать предположение, что беспорядок создает андерсоновскую локализацию для поляронов в их узлах и что они движутся от одного узла к другому за счет термически активированных перескоков, т. е. с поглощением или с испусканием фононов. Проводимость возрастает с ростом температуры приблизительно в 8 раз и, когда  $k_B T$  становится сравнимым с энергией активации перескока, можно ожидать, что проводимость будет порядка

$$\frac{1}{6} N e^2 a^2 \omega_{\text{ф}} / k_B T,$$

где  $N = 1/2a^3$  — число посетителей,  $\omega_{\text{ф}}$  — частота фонона. Это выражение упрощается к виду

$$\frac{1}{12} e^2 \omega_{\text{ф}} / a k_B T.$$

Если  $\hbar \omega_{\text{ф}}$  и  $k_B T$  сравнимы, то это выражение  $\approx 0,1 e^2 / \hbar a$ , что по порядку величины равно  $1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , т. е. непонятно выше наблюдаемого значения. Может быть, необходимо также предположить, что доля посетителей, способных к перескокам, много меньше  $1^*$ ).

\*) Проблема переходов типа Фервея в веществах, подобных  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , рассмотрена также в детальном обзоре Клипгера и Самохвалова (1977), где цитируются и обсуждаются работы, опубликованные после выхода в свет монографии Мотта (в 1974 г. и позже), в которых излагаются несколько иные подходы к трактовке перехода Фервея. В частности, авторы этого обзора считают, что квантовый характер низкотемпературного поляронопного кристалла типа вигнеровского и поляронопный эффект почти столь же существенны, как и межэлектронные взаимодействия, учитываемые в полярной модели Шубина — Вонсовского (1934, 1935). Если при этом

### 4.10.3. Ванадиевые бронзы.

Эти вещества (например,  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  с  $x$ , меняющимися в пределах 0,2—0,6), по нашему мнению, относятся к той же категории веществ, что и  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  с одним важным отличием: в большинстве (или во всех) из них доноры (например, ионы  $\text{Na}^+$ ) не могут образовать кристаллической структуры, поскольку отношение числа носителей к числу узлов произвольно.

Из отсутствия в спектрах ЯМР найтовского сдвига на атоме Li в  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  (Гендель, Коттс и Сиенко, 1962) известно, что электроны находятся в  $d$ -полосе  $\text{V}_2\text{O}_5$  и не локализованы на ионах Li; их волновые функции очень слабо перекрываются с волновыми функциями ионов Li. Поведение поляронов в монокристаллах  $\text{V}_2\text{O}_5$ , легированных избытком металла, рассмотрено в работе Иоффе и Патриной (1970). Из выполненных ими измерений термо-э.д.с. и проводимости следует, что подвижность имеет энергию активации, равную 0,26 эВ, убывающую ниже 200 К. Мы считаем, что эту энергию следует взять в качестве  $W_H$  (сравните с аналогичным поведением  $\text{TiO}_2$ , которое описали Остин и Мотт (1969) и Мотт в § 2.2). Термо-э.д.с.  $\alpha$  возрастает ниже 300 К из-за рекомбинации между допорами и поляронами, а затем обнаруживает тенденцию к изменению знака; возможно, это обусловлено примесной проводимостью (рис. 4.17).

Возвратимся теперь к  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  (с  $x$  от 0,2 до 0,6), где имеется высокая концентрация допоров. Гудипаф (1971) показал, что при комнатной температуре  $\alpha$  подчиняется формуле Хейкеса (гл. 2, формула (9)) в широкой области значений  $x$ . Это означает, что имеется хаотическое распределение тяжелых поляронов на узлах, к которым он их приписывает.

Интересно оценить эффективную массу для движения в полосе. Если энергия перескакивания такая же, как и для  $\text{V}_2\text{O}_5$ , а именно 0,26 эВ, и  $\hbar\omega \approx 0,1$  эВ, то эффективная масса

$$m_p/m \approx 3e^{0,26 \cdot 0,05} = 300.$$

---

поляронный эффект очень велик, то в случае одного электрона на атом типа  $\text{Ti}_2\text{O}_7$  этот эффект может привести к межполяронному притяжению и образованию узельных пар поляронов, которые упорядочиваются ниже температуры перехода Фервея. (Прим. ред.)

Далее, в этих веществах, в отличие от  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , поле не является кристаллическим из-за отсутствия дальнего порядка в расположении ионов  $\text{Na}^+$ , и число носителей не должно быть соизмеримым с числом узлов. Таким образом,

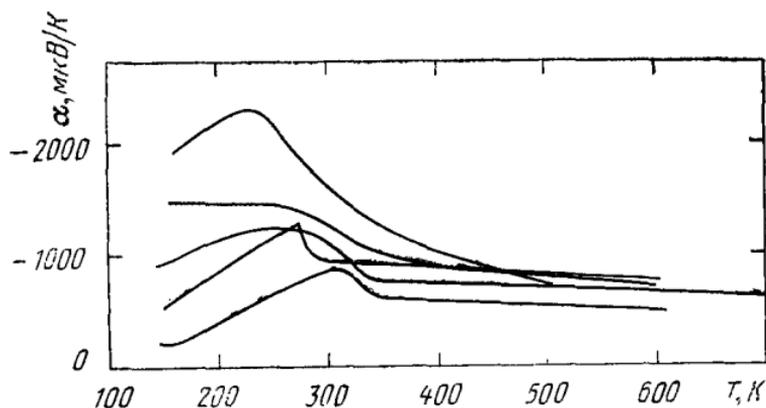


Рис. 4.17. Термо-э.д.с.  $\alpha$  для пяти образцов  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Иоффе и Патрина, 1970).

папи тяжелые поляроны должны конденсироваться в виде неупорядоченной системы. Мы можем, если захотим, считать, что они находятся в андерсоновских локализованных состояниях, причем хаотическое поле при низких температурах обусловлено ионами  $\text{Na}^+$ , и другими поляронами. При высоких температурах металлические ионы будут создавать хаотическое поле, которое должно быть достаточным для создания андерсоновской локализации для таких тяжелых частиц. Если область энергий, занятых этими локализованными состояниями, больше  $k_B T$ , то вряд ли может существовать в действительности невырожденный газ, и применимость формулы Хейкеса вызывает удивление. Та же трудность возникает при обсуждении стекол, содержащих ионы  $\text{V}^{4+}$  и  $\text{V}^{5+}$ , где формула Хейкеса выполняется точно, хотя следует ожидать некоторого уширения уровней (Остин и Мотт, 1969). Создается впечатление, что область энергий не должна быть больше  $k_B T$ , так что

$$e^2/\kappa a \lesssim 1/40 \text{ эВ.}$$

Это означает, что для  $\text{V}_2\text{O}_5$   $\kappa a$  должна быть по крайней мере равна 100. Величины такого порядка необходимы

также, чтобы объяснить малую энергию связи полярона с донором в  $V_2O_5$ .

В работе Касало и Хагенмюллера (1969) на ванадиевых бронзах установлено следующее:

1. Для широкой области значений  $x$  (0,2—0,5) высокотемпературная проводимость обнаруживает термически активированные перескоки; проводимость и термо-э.д.с. показаны на рис. 4.18.

2. Весьма удивительно, что переход Фервея выглядит резким, но переходом второго рода для всех  $x$ ; «стекло», по-видимому, плавится при резко выраженной температуре.

3. При низких температурах существует очень большая линейная теплоемкость порядка  $k_B^2 T / (0,1 \text{ эВ})$  на атом металла.

Как мы установили, ионы  $Na^+$  не упорядочены в кристаллическую решетку, так что низкотемпературная фаза не может быть кристаллической. Мы полагаем, что поляроны можно

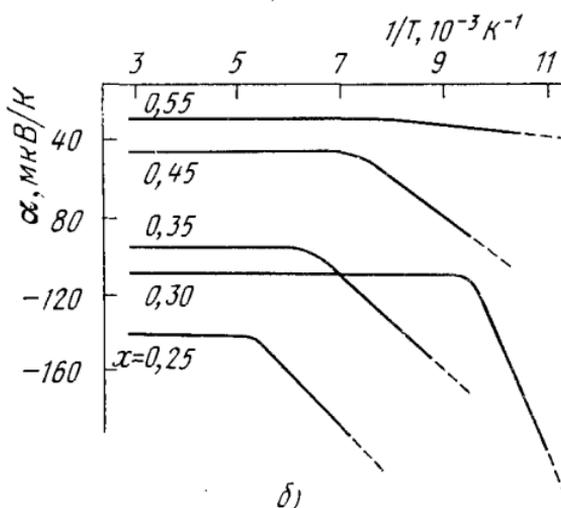
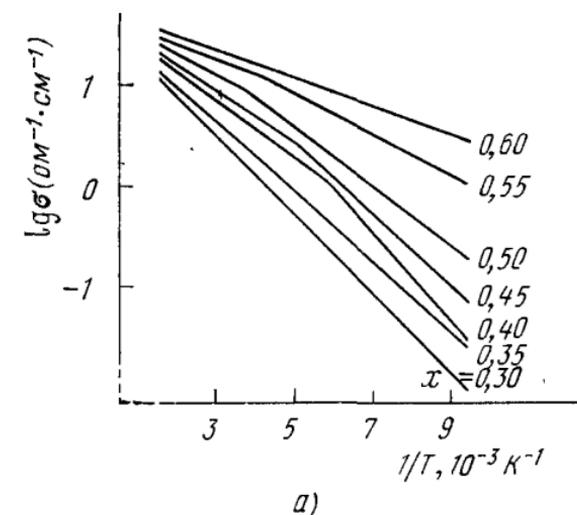


Рис. 4.18. Зависимость проводимости (а, в термо-э.д.с. (б) для  $Na_x V_2 O_5$  от  $1/T$  (Касало и Хагенмюллер, 1969).

считать размещенными в локализованных состояниях андерсоновского типа, которые созданы хаотическим полем ионов  $Na^+$  и остальных поляронов. Вследствие беспорядка

возможно, что полосы для «правильных» и «неправильных» состояний перекрываются, как на рис. 4.13, б. Если это так, то можно ожидать появления линейной теплоемкости порядка \*)

$$\frac{m_p}{m} \frac{k_B^2 T}{E} g.$$

Здесь  $E$  — энергия порядка ширины полосы, а  $g$  — отношение плотности состояний к той же величине в отсутствие упорядочения. Этот результат не зависит от того, являются ли частицы «фермионами». Он зависит от того факта, что в каждом состоянии имеется лишь одна частица из-за наличия хаббардовской энергии отталкивания  $U$ . Наблюдаемая большая величина теплоемкости заставляет предположить, что  $m_p/m \gg 1$ .

Если эта модель правильна, то можно рассматривать низкотемпературную проводимость через механизм перескока поляронов из одного локализованного андерсоновского состояния в другое. Поэтому при низких температурах  $\ln \sigma$  должен быть пропорционален  $1/T^{1/4}$ .

Весьма замечателен тот факт, что переход Фервея для «полярного стекла» является резким. Создается впечатление, что существует резко выраженная температура, при которой число заполнения  $\langle n/N \rangle$  для данного узла достигает среднего значения  $n_0/N$ , где  $n_0$  — число носителей,  $N$  — число узлов и  $n$  — число носителей в данном узле. В § 3.10 мы рассматривали аналогичное поведение температуры Нееля для «спиновых стекол».

#### 4.10.4. Молибденовые бронзы.

Фогль и Перлштейн (1972) исследовали бронзу  $K_{0,3}MoO_3$ . Она описывается как «стехиометрическая» с упорядоченными ионами К (Перлов, Власе и Уолд, 1969). Сопротивление ее показано на рис. 4.19. Отличие от  $Na_xV_2O_5$ , по-видимому, заключается в том, что выше точки Фервея здесь нет перескоков. Наоборот, проводимость быстро падает с ростом  $T$  в области 170 — 200 К. Мы предполагаем, что находимся здесь в области температур как раз перед наступлением перескоков, где полоса сужается, а подвижность быстро падает (Хольштейн,

\*) Сравните этот результат с обсуждаемой в работе Андерсона, Гальшерина и Варма (1972) фоновой теплоемкостью стекла.

1959; см. также § 2.2). При более высоких температурах она должна возрастать, если мы войдем в область перескоков, или по крайней мере становиться более плоской. Максимум проводимости также очень велик в базисной плоскости ( $\approx 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ); такая величина должна означать

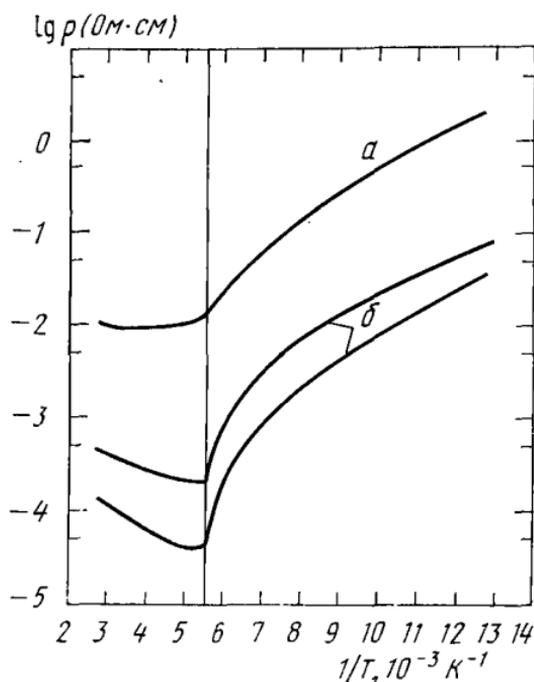


Рис. 4.19. Логарифм удельного сопротивления для  $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$  как функция от  $1/T$  перпендикулярно (а) и параллельно (б) оси  $b$  (Бушар и др., 1967).

но малой. Это означает, что надо применять формулу Хейксса (гл. 2, формула (9)) с  $n/N = 1/2$ , причем это отношение, возможно, медленно меняется с температурой.

Особый интерес представляет проводимость ниже 10 К, которая, как было обнаружено, возрастает с понижением  $T$ . Это должна быть примесная проводимость, причем  $n$  отличается от  $N/2$  на малую величину из-за примесей, так что при  $T = 0$  на неправильных узлах существуют либо вакантные места (дырки), либо носители. Мы полагаем, что энергия связи с соответствующим положительным зарядом действительно очень мала, так как вещество дол-

сравнительно слабое взаимодействие с решеткой, если (как показывает упорядочение) частицами являются сравнительно тяжелые поляроны. Проводимость в этом случае более чем на порядок выше, чем в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при температуре Фервея.

Термо-э.д.с. выше перехода очень мала ( $\approx 2 \text{ мкВ/К}$ ) и изменяется с ростом температуры (Бушар, Перлштейн, Сиенко, 1967). Она слишком мала, чтобы ее можно было объяснить, пользуясь формулой для металла (гл. 1, формула (63)), если производная  $d \ln \sigma / dE$  не будет неожидан-

жно быть очень поляризуемым. Таким образом, основным фактором в проводимости является коэффициент туннелирования от узла к узлу

$$\exp(-2\alpha R), \quad (26)$$

где

$$\alpha^2 = 2m_p H / \hbar^2. \quad (27)$$

Здесь  $H$  — высота потенциального барьера. Низкие проводимости означают, что

$$2\alpha R \approx 20,$$

и если между нулем и 10 К масса полярона  $m_p$  изменяется на 5%, то это как раз может привести к падению  $\sigma$  в 2 раза. Подобный рост  $\sigma$  при очень низких температурах наблюдался в ванадиевых фосфатных стеклах (Остин и Мотт, 1969), и он может быть обусловлен той же причиной.

Замечательным свойством  $K_{0,3}MoO_3$  является то, что это вещество диамагнитно при низких температурах и лишь слабо парамагнитно при высоких. Из этого мы должны заключить, что «поляроны», которые перепосыт заряд даже при высоких температурах, связаны в диамагнитные пары. Такое поведение напоминает металл-аммиачные растворы (§ 6.6) и  $Ti_4O_7$  (см. стр. 245). В этом отношении оно отличается от  $Fe_3O_4$  и ванадиевых бронз. Почему они ведут себя различно — неясно.

Если предложенная здесь модель верна, то поляроны в низкотемпературной фазе ванадиевых или молибденовых бронз должны вызывать изменения зарядовой и спиновой плотности, что должно быть обнаружено с помощью рентгеновской и нейтронной дифракции. В первой из них, если конденсированная фаза представляет собой «поляронное стекло», можно ожидать появления широкого дифракционного максимума (Мотт, 1973б).

#### § 4.11. Переходы металл — изолятор для редкоземельных соединений

В § 1.4 мы обсуждали поведение халькогенидов некоторых редкоземельных металлов под давлением. Пользуясь моделью невзаимодействующих электронов, мы получили, что давление будет повышать  $4f$ -уровни и может привести к тому, что они будут постепенно опустошаться,

передавая электроны в полосу проводимости. Мы видели также, что именно это происходит с некоторыми халькогенидами, например с  $\text{SmS}$  и  $\text{SmSe}$ , у которых щель между  $4f$ -полосой и полосой проводимости постепенно убывает; в то же время для  $\text{SmTe}$  наблюдается скачкообразное изменение объема, сопровождаемое довольно маленьким изменением сопротивления.

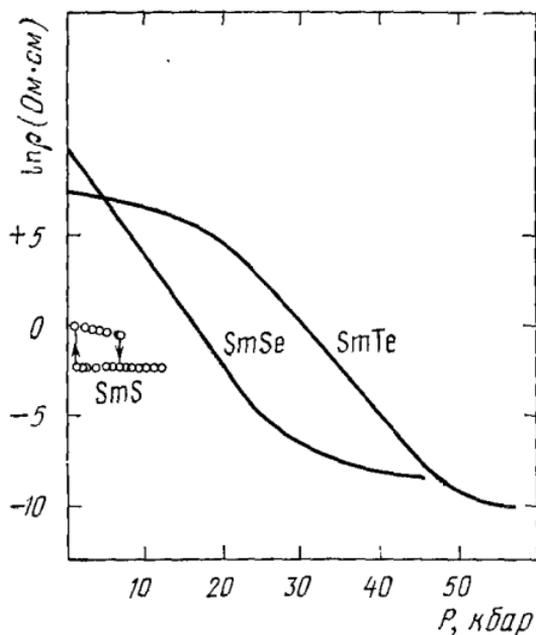


Рис. 4.20. Зависимость удельного сопротивления от давления для халькогенидов самария.

из-за перекрытия полос) будут в действительности экранировать  $4f$ -уровни. Это можно формально учесть, записав величину щели между  $4f$ -уровнями и полосой проводимости в виде

$$\Delta = \Delta_0 - nG,$$

где  $G$  — константа, а  $n$  — число электронов в полосе проводимости. Этот член, а также влияние на энергию меньшего размера  $4f$ -оболочки, будет делать более плоской кривую зависимости энергии от объема (рис. 1.15) в той области объема, где  $4f$ -оболочка опустошается и, таким образом, будет увеличиваться вероятность скачкообразного перехода. Фаликов и др. показали также, что воз-

мещение объема, сопровождаемое довольно маленьким изменением сопротивления. Поведение этих соединений проиллюстрировано на рис. 4.20. Мы видели, что скачкообразное изменение объема можно было объяснить, опираясь на вид зависимости свободной энергии от объема, показанный на рис. 1.15.

Фаликов с сотрудниками (ссылки даны в § 1.4) указали, что электроны в полосе проводимости (независимо от того, как они там появились: из-за термического возбуждения или из-

можно скачкообразное изменение  $n$  с объемом. Если это происходит, то на кривой зависимости свободной энергии от объема появится зубчик, как на рис. 4.15, б, и скачкообразное изменение объема под давлением будет тогда несомненным. Фаликов и др. (§ 1.4) также показали, что может произойти прерывное изменение  $n$  с ростом температуры.

Особый интерес представляет ситуация, когда  $4f$ -оболочки имеют смешанную валентность, причем некоторые электроны находятся в полосе проводимости. Уровень Ферми будет тогда закреплен в  $4f$ -полосе, а число электронов там будет определяться требованием, чтобы энергия электронов проводимости была минимальной (Мейпл и Воллебен, 1971). Так как валентное состояние каждой  $4f$ -оболочки непрерывно изменяется в течение времени  $\hbar/\Delta$ , где  $\Delta$  — ширина  $4f$ -полосы, то можно ожидать появления магнитного упорядочения только в том случае, если  $\Delta$  меньше энергии РККИ-взаимодействия. Поскольку  $\Delta$  может быть порядка  $1/100$  эВ, то в принципе возможна любая ситуация. Мы будем рассматривать случай, когда магнитный порядок отсутствует.

Если среди состояний с конфигурацией  $4f^{n-1}$  присутствуют состояния с конфигурацией  $4f^n$ , то дырки ( $4f^{n-1}$ ) будут двигаться в полосе, содержащей ровно одну дырку на атом, каково бы ни было вырождение атомного уровня. Это происходит потому, что хаббардовская энергия  $U$  расщепляет  $4f$ -полосу на подполосы, содержащие как раз по одному носителю на атом (§ 3.8). Более того, эта полоса будет гибридизироваться с полосой проводимости, как видно на рис. 4.21. Если  $4f$ -полоса очень узкая, то  $B$  на рис. 4.21 может лежать выше  $A$  и образуется полоса запрещенных энергий. Так, очевидно, и происходит в  $\text{SmB}_6$  (Никкерсон и др., 1971). В этом веществе ионы  $\text{Sm}$  на эквивалентных узлах встречаются или в конфигурации  $4f^5$  (магнитной), или в конфигурации  $4f^6$  (немагнитной) в отношении 3/7, и это отношение мало меняется с  $T$ . Магнитное поведение, обусловленное  $4f^5$ -состояниями, совершенно обычно: с кюри-вейссовским падением  $\chi$  выше  $\approx 200$  К. Более плоский ход кривой ниже этой температуры заставляет предположить, что время жизни иона в  $4f^5$ -состоянии, связанное с перескоком на него электрона, равно  $\hbar/\Delta$  с  $\Delta \approx 0,01$  эВ; никакого магнитного упорядочения не наблюдается, и это,

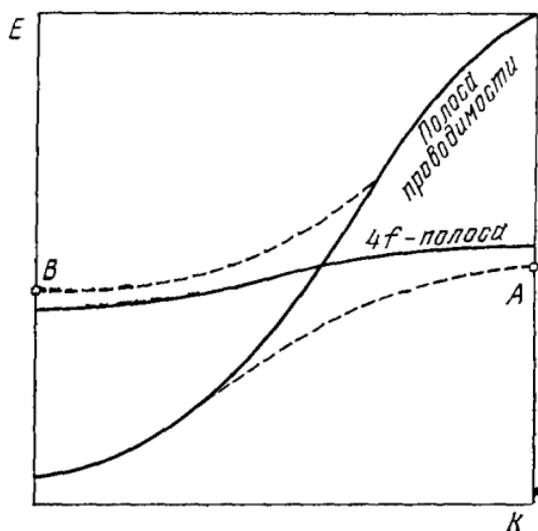


Рис. 4.21. Гибридизация (пунктирные линии)  $4f$ -полосы и полосы проводимости (сплошные линии) для случая  $\text{SmB}_6$  (Жокблен и Бланден, 1968).

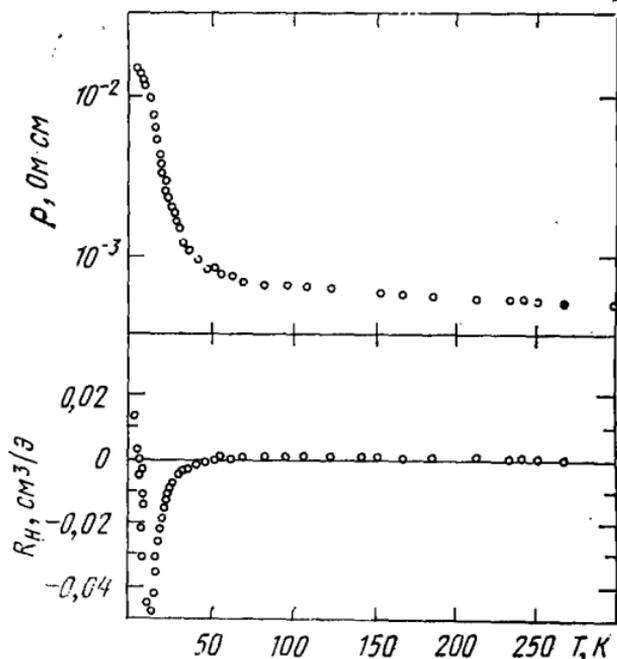


Рис. 4.22. Удельное сопротивление и постоянная Холла для  $\text{SmB}_6$  (Никкерсон и др., 1971).

по нашему мнению, означает, что энергия взаимодействия меньше  $\Delta$ . Сопротивление и коэффициент Холла показаны на рис. 4.22. Постоянная, ограничивающая значение  $\rho$  при низких температурах, меняется от образца к образцу, и она несомненно обусловлена металлической проводимостью в примесной полосе, образованной вакансиями Sm. Это приводит к положительному значению коэффициента Холла. По мере того, как электроны возбуждаются через щель, они переносят большую часть тока, и холловский коэффициент становится отрицательным. Металлическое поведение выше 100 К связано не с исчезновением щели, а возникает из-за того, что щель, меньшая  $k_B T$ , не влияет на металлическое поведение. Это легче всего понять, записав проводимость в виде (см. п. 1.6.1, формула (29))

$$\sigma(E) = S_F e^2 L / 12 \pi^3 \hbar,$$

где  $\sigma(E)$  — проводимость при  $T = 0$ ,  $E$  — энергия Ферми и  $S_F$  — площадь поверхности Ферми; тогда в полупроводнике

$$\sigma = - \int \sigma(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE,$$

где  $f$  — функция распределения Ферми. Так как  $\partial f / \partial E$  в области  $k_B T$  велика, то при  $k_B T$ , большем энергетической щели, возникает металлическая проводимость.

Причина, по которой ионы  $4f^6$  и  $4f^7$  не упорядочены в пространстве, без сомнения заключается в том, что экранированное кулоновское взаимодействие между ними меньше  $\Delta$ ;  $\Delta$  должна быть обусловлена скорее взаимодействием  $f$ -полосы с полосой проводимости, чем прямым  $f-f$ -перекрыванием, как в модели Хейне (1967) для  $d$ -полос переходного металла. Мы можем сравнить это с ситуацией в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , описанной ранее в этой главе, где отношение между шириной полосы и взаимодействием определяет, согласно Куллину (1973), будет ли происходить кристаллизация Фервея.

$\text{SmS}$ , который является неметаллом при нулевом давлении, при 6 кбар совершает скачкообразный переход в металлическое состояние со свойствами, подобными свойствам  $\text{SmB}_6$ , описанным выше (Бейдер, Филлипс и Мак Ван, 1973). Если можно такой скачок объяснить

в терминах модели невзаимодействующих электронов, как в § 1.4 (в частности, рис. 1.15), то на кривой зависимости свободной энергии от объема должен всегда наблюдаться зубчик при любом переходе металл — изолятор, как на рис. 4.15,б. Предположение, что это является причиной скачка при 6 кбар, высказал автор настоящей монографии (Мотт, 1974г). С другой стороны, скачкообразный переход для металлического цезия таким способом объяснить не удалось.

## § 5.1. Введение и классификация

В соединениях переходных металлов наблюдается большое разнообразие электрических и магнитных свойств. Те из них, в которых ион переходного металла находится в состоянии  $d^0$  ( $Ti_2O_3$ ,  $V_2O_3$ ,  $MoO_3$ ), диамагнитны. В них имеются целиком заполненная валентная полоса, образованная из  $2p$ -орбиталей кислорода, и сравнительно узкая пустая  $d$ -полоса, которая обычно лежит ниже  $s$ -полосы и поэтому играет роль полосы проводимости \*). Когда такие вещества содержат доноры (например, избыточный металл), то носители движутся в  $d$ -полосе и образуют поляроны со значительной массой или даже с активированной подвижностью. Доказательства этого утверждения для  $Ti_2O_3$  и  $V_2O_3$  приведены в § 2.2.

Если же ион переходного металла находится не в состоянии  $d^0$  (или в состоянии  $d^{10}$ , как у  $Cu_2O$ ), то вещества обнаруживают следующие электрические и магнитные свойства:

1. Для антиферромагнитных и ферромагнитных изоляторов температура Нельсона или Кюри может быть низкой, так что при обычных температурах эти вещества ведут себя как парамагнетики, но при  $T \rightarrow 0$  всегда можно ожидать упорядочения моментов.

2. В диамагнитных изоляторах заполненная  $d$ -подполоса расщеплена кристаллическим полем, как в  $FeS_2$  (Вильсон, 1972, стр. 170). Для того чтобы это произошло, энергия, обусловленная кристаллическим полем, должна быть больше энергии хундовского взаимодействия; тогда ион с конфигурацией, скажем,  $d^6$  (как в  $FeS_2$ ) вынужден пребывать в состоянии с нулевым спином, причем все электроны размещены на орбиталях  $t_{2g}$ .

\*) Под  $d$ - и  $s$ -полосой мы понимаем полосы, преимущественно  $d$ -подобную или  $s$ - и  $p$ -подобную на металлических ионах.

3. Ряд соединений обладает металлической проводимостью ( $\text{TiO}$ ,  $\text{RuO}_2$ ). Одни из этого класса соединений являются паулиевскими парамагнетиками, другие — ферромагнетиками ( $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CoS}_2$ ), а некоторые — антиферромагнетиками ( $\text{CoS}$ ,  $\text{VSe}$ ,  $\text{CoSe}_2$ ).

4. Некоторые вещества обнаруживают переходы металл — изолятор при изменении температуры или давления ( $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiS}$ ) или при изменении состава, как в  $(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ .

Электрическое поведение любого вещества будет зависеть от величины экранированной хаббардовской внутриатомной энергии  $U_{\text{экр}}$  (§§ 4.3 и 4.4) для  $d$ -состояний металла. Это не то же самое, что энергия  $U$ , определяющая магнитное взаимодействие (§ 3.2). Гибридизация  $d$ -уровня с  $2p$ -орбиталями кислорода может увеличить радиус орбитали и тем самым уменьшить  $U$  и  $U_{\text{экр}}$  (это будет существенно при обсуждении  $\text{NiS}$  в § 5.8). Но, кроме того,  $U$  и  $U_{\text{экр}}$  отличаются друг от друга еще в одном отношении.  $U_{\text{экр}}$  определяет энергию, необходимую для переноса заряда с некоторой локализованной орбитали Ванье на какую-либо отдаленную орбиталь; при этом образуются два зарядовых центра, которые будут поляризовать окружающую среду и вследствие этого освободят большую энергию. Как мы видели в гл. 3, энергия  $U$  для металлического никеля может быть порядка 10—20 эВ (Ватсон, 1960). Эффект экранирования рассчитал Хайлэнд (1969), пользуясь тем типом расчета, который впервые ввели Мотт и Литтлтон (1938); в этом методе оценивалась поляризация среды вне полости. По нашему мнению, этого недостаточно. Как раз, когда  $3d$ -орбитали Ванье перекрываются с  $2p$ -состояниями, что приводит к антиферромагнитной связи, то же самое происходит и с  $2p$ -состояниями кислорода, которые перекрываются с пустыми  $3d$ - или  $4s$ -состояниями окружающих металлических ионов. Это перекрытие является источником ковалентных сил. Мотт (1969) высказал предположение, что если имеются вакантные  $3d$ -орбитали, то такое перекрытие с волновыми функциями посетителей будет само себя регулировать так, чтобы сохранить эти орбитали нейтральными, что должно привести к значительному уменьшению  $U$ . Экранирование такого рода будет усиливаться, если число вакантных орбиталей велико, и это может быть одной из причин, почему металлическое

поведение наблюдается для окислов первого ряда переходных металлов, т. е. для окислов Ti, V и т. д., но не для окислов Fe, Co, Ni. Мы считаем, что для первой группы элементов  $U_{\text{экр}} \approx 1-2$  эВ, а для последней  $U_{\text{экр}} \gtrsim 4-6$  эВ. Существует некоторое сходство между такого рода экранированием и экранированием, создаваемым «электронным поляроном», которое мы кратко обсудили в конце § 2.2.

Условие для перехода металл — изолятор теперь запишется в виде

$$B \approx U_{\text{экр.}}$$

В условии  $n^{1/3}a_{\text{II}} \approx 0,2$ , выведенном из равенства  $B = U$  в § 4.2, число в правой части должно несколько возрасти, но, вероятно, не более чем на 50%, так как отношение  $B/U$  входит в уравнения под знаком логарифма.

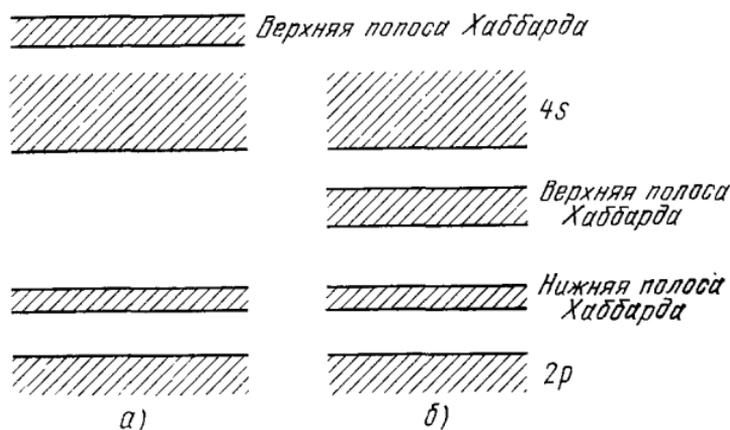


Рис. 5.1. 2p-полоса кислорода и 4s-полоса металла в типичном соединении переходного металла, а также верхняя и нижняя хаббардовские полосы: а) верхняя хаббардовская полоса лежит выше края полосы проводимости; б) ниже этой полосы. Нижняя хаббардовская полоса может перекрываться с 2p-полосой.

При рассмотрении структуры полос в соединениях переходных металлов удобны диаграммы типа показанных на рис. 5.1. Энергетическая щель между кислородной 2p-полосой и металлической 4s-полосой равна примерно 5 эВ. Нижняя хаббардовская полоса — область энергии дырок 3d-оболочек, движущихся от иона к иону. Верхняя хаббардовская полоса — область энергий избыточных элект-

ронов в одной из  $3d$ -оболочек, движущихся от иона к иону. Верхняя хаббардовская полоса может лежать ниже  $4s$ -полосы, или выше нее, и поэтому может гибридизироваться с ней. Мы считаем, что первая ситуация более типична.

Рассмотрим оптическое поглощение. Все окислы переходных металлов имеют резкую границу поглощения примерно при 5 эВ, обусловленную переходом анионов из  $2p$ -полосы в металлическую  $4s$ -полосу. За исключением веществ, где ион переходного металла находится в состоянии  $d^0$ ,  $d$ -электроны дают слабые линии, обусловленные расщеплением  $d$ -состояний кристаллическим полем. Иногда спрашивают: совместимо ли это с моделью энергетиче-

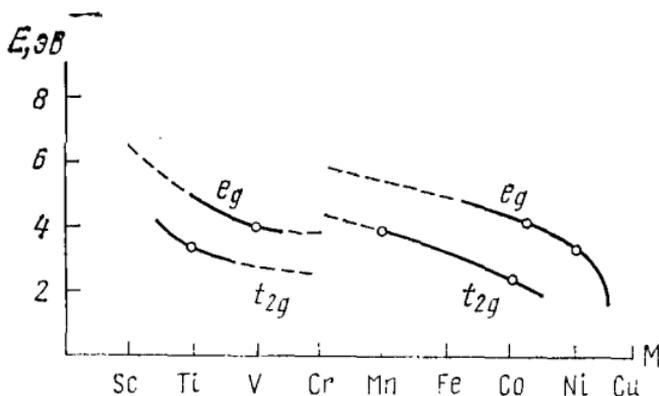


Рис. 5.2. Энергия первой линии поглощения в кристаллах с составом  $MO$  как функция атомного номера металла  $M$  (Вильсон, 1972).

ских полос? Ответ заключается в том, что эти линии следует рассматривать как следствие образования экситонов Френкеля (§ 2.5);  $d$ -электрон, благодаря действию кристаллического поля, поднимается в более высокое состояние и оставляет за собой дырку, причем они сильно связаны друг с другом кулоновской энергией —  $e^2/r_{12}$ .

Очень интересна линия поглощения \*), обнаруженная во всех этих веществах при меньших энергиях (для  $NiO$  при 3 эВ). Вильсон (1972) приписал ее появлению переходу  $2p \rightarrow 3d$ , а не  $3d \rightarrow 4s$ . Его результаты представлены на рис. 5.2. Когда  $t_{2g}$ -состояния заполнены, так что электрон

\*) Это линия, а не граница поглощения, так как она сужается при повышении температуры и не дает фотопроводимости (Вильсон, 1972).

переходит в  $e_g$ -состояние, на кривой зависимости частоты линии от атомного номера имеется разрыв. Из кривой также видно снижение энергии  $3d$ -полосы по направлению к энергии  $2p$ -полосы с ростом числа электронов в  $d$ -слое. Однако, по нашему мнению, эти переходы должны совершаться в *верхнюю* хаббардовскую полосу, причем экситоны образуются из дырки в  $2p$ -полосе и электрона в верхней хаббардовской полосе. Однако энергия, необходимая для образования этого экситона, *не включает*  $U$  или  $U_{\text{экр}}$ . Если бы вещество было действительно полярным, так что электроны поднимались бы из  $2p$ -состояния кислорода в  $3d$ -слой шкеля, то это было бы так. Но, как мы видим, амплитуды волновых  $2p$ -функций кислорода, несомненно, равны нулю на металлических ионах и имеют там форму  $3d$ -функций. Следовательно, при образовании экситона электрон переходит с одной  $3d$ -орбитали на другую. Он не должен совершать работу против величины, которую мы назвали  $U_{\text{экр}}$ ; если бы он ее совершал, то энергия для NiO была бы больше наблюдаемой.

Чтобы получить  $U_{\text{экр}}$  из измерений поглощения, надо найти переход, в котором происходит возбуждение электрона из нижней хаббардовской полосы в верхнюю. Это даст энергию экситона, образованного именно таким способом; при этом частота будет связана с энергией выражением

$$h\nu = U_{\text{экр}} - b,$$

где  $b$  — энергия связи экситона до искажения решетки, которая должна быть порядка

$$e^2/\kappa_{\infty}a \quad \text{или} \quad m^*e^4/2\kappa_{\infty}^2h^2,$$

в зависимости от того, какая из этих дробей меньше (§ 2.2). Вильсон (1972) нашел вещества, в которых эти линии наблюдались и не были затемнены другими процессами поглощения. Галогениды  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub> и  $\alpha$ -TiBr<sub>3</sub> с  $d^1$ -слоистой структурой, по-видимому, удовлетворяют этому условию. Вильсон указал линии, обнаруженные Каваллоне, Поллини и Спиноло (1970, 1971), для которых поглощение в области энергии 2—3 эВ можно приписать этому переходу. Дальнейший анализ дали Садаката и Хапамура (1973), которые рассмотрели поглощение, связанное с переходами через хаббардовскую щель.

Как мы объяснили в гл. 4, переходы металл — изолятор происходят, когда перекрываются две хаббардовские полосы или, возможно, когда нижняя хаббардовская полоса перекрывается с  $4s$ -полосой.

### § 5.2. Проводимость в магнитных изоляторах

Некоторые магнитные свойства веществ типа  $NiO$ ,  $CoO$ ,  $MnO$  мы обсуждали в гл. 3. Как и у собственных полупроводников, их проводимость должна определяться шириной запрещенной полосы. Любой из переходов (кислород)  $2p \rightarrow 3d$  (верхняя полоса Хаббарда) или  $3d \rightarrow 4s$  (нижняя полоса Хаббарда) может в принципе дать ширину энергетической щели. Мы видели, что первая сильная линия поглощения, вероятно, обусловлена первым из этих переходов, но частота линии уменьшена образованием экситона. Как мы указывали в § 4.7, на ширину щели не влияет ощутимо переход температуры вещества через точку Неля  $T_N$ .

В этих веществах *акцептор* может ввести дырку в нижнюю хаббардовскую полосу. Акцептор может появиться, например, за счет иона  $Li^+$ , созданного путем добавления  $Li_2O$ ; при этом ион  $Ni^{2+}$  заменяется ионом  $Li^+$ , а зарядовая нейтральность сохраняется в силу образования иона  $Ni^{3+}$ . Эта «дырка» привязана к ионам  $Li^+$  с энергией  $\approx -e^2/\kappa a$ , где  $\kappa$  — статическая диэлектрическая проницаемость. Доказательства того, что *связанный* электрон образует малый полярон, рассмотрены в обзорах Остина и Мотта (1969), Босмапа и Ван Даала (1970). Его движение между узлами, соседними с ионом  $Li^+$ , и результирующее инфракрасное поглощение подтверждают, что это так. Кольбер и Мак Крон (1972) описали перескоки связанного поларона в  $NiO$  с энергией активации  $\approx 0,7$  эВ; они полагали, что центром связи в этом случае является вакансия  $Ni^{2+}$ .

Свободный носитель представляет собой дырку в нижней хаббардовской полосе \*). Кажется несомненным, что имеется значительное увеличение массы из-за образования поларона, вероятно, в 5—10 раз, но оно значительно

\*) Если только не принимать предположения Фейнлайба и Адлера (1968), что это дырка в  $p$ -полосе.

меньше, чем для связанного носителя. С другой стороны, нет доказательств того, что в NiO и CoO существует проводимость за счет термически активированных перескоков *свободных* носителей. Босман и Креверкер (1966) первыми доказали, что энергии активации для проводимости и для термо-э.д.с. идентичны. Они показали, что не существует энергии активации для проводимости, как для малых поляронов при температурах выше  $\Theta_D/2$ . С другой стороны, у легированного литием MnO наблюдается большая энергия активации для проводимости, чем для термо-э.д.с. (Кревскер и Де Вит, 1970; см. также Гудинаф, 1971). Здесь образуются малые поляроны, возможно, ян-теллеровского типа.

В следующей главе мы опишем влияние сильного легирования и зависимость переходов металл — изолятор, которые могут возникнуть в этих веществах, от концентрации. Остальная часть этой главы будет посвящена нелегированным веществам \*).

### § 5.3. Переходы металл — изолятор в соединениях; общие соображения

Такие вещества, как  $V_2O_3$ ,  $VO_2$ , NiS, в чистом виде и в сплавах с другими окислами обнаруживают переходы от неметаллического к металлическому поведению или при повышении температуры, или под давлением, или с изменением состава в системах типа  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ . Неметаллическая фаза у  $V_2O_3$  антиферромагнитна, в то время как у  $VO_2$  она диамагнитна, причем искажение структуры рутила происходит так, что ионы ванадия образуют немагнитные пары. Переход в NiS происходит, вероятно, от нормального металла (не сильно коррелированного) к антиферромагнитному полуметаллу. Таким образом, имеется большое разнообразие свойств. Однако мы уверены, что корреляция играет основную роль в физическом поведении всех этих веществ.

---

\*) В обзоре «Флуктуационные состояния электронов» Кривоглаз (1973б) также детально рассмотрел вопрос о проводимости магнитных полупроводников. В этом обзоре детально обсуждаются следующие работы: Кривоглаз (1969, 1972а—г, 1973а), Нагаев (1967, 1968, 1969а, 1969б), Нагаев и Григин (1972), Изюмов и Медведев (1970), Клама и Клиггер (1971) и др. (*Прим. ред.*)

Поразительно то, что переход, возникающий с ростом давления или температуры, всегда является переходом первого рода, в отличие от поведения двухвалентных металлов (§ 2.4), у которых переход металл — изолятор под давлением идет без какого-либо скачкообразного изменения объема. Причина этого обсуждалась в гл. 4. Согласно Киро и Лакур-Гайе (1972), работавших в рамках модели Хаббарда, такое поведение  $V_2O_3$  связано скорее с исчезновением моментов, чем свободных носителей. Однако, если, как мы считаем, скачкообразное изменение числа свободных носителей обязательно происходит, то это должно привести к скачкообразному изменению объема под давлением, как показано на рис. 4.15, б. Нестабильная область может включать и не включать интервал  $B/U$ , для которого в металле наблюдается антиферромагнетизм. Мы должны предположить, что в  $V_2O_3$  это имеет место; в некоторых других ванадиевых окислах, которые мы рассмотрим ниже, это не так. Если переход от изолятора к металлу происходит с повышением температуры, то непосредственной движущей силой его должно быть возрастание энтропии в металлической фазе. Это возрастание может быть обусловлено двумя причинами:

1) более мягкими фононными модами в высокотемпературной фазе, которые, возможно, вносят основной вклад в энтропию  $VO_2$  (§ 5.7) и  $NiS$  (§ 5.8);

2) энтропией электроного газа, которая (§ 4.7) для сильно коррелированного газа может быть большой и составлять большую часть энтропии  $V_2O_3$ . Когда (как в  $V_2O_3$  выше температуры Нессля) происходит дальнейший переход от металла к изолятору с повышением температуры, то это, по-видимому, обусловлено большой энтропией хаотически распределенных моментов в изоляторе.

#### § 5.4. Энергетические полосы в кристаллах со структурой корунда

Представляют интерес два вещества со структурой корунда:  $Ti_2O_3$  и  $V_2O_3$ . Эта структура показана на рис. 5.3. Ван Зандт и др. (1968) предложили структуру полос, удовлетворяющую требованиям симметрии этой структуры. Она показана на рис. 5.4 (см. также § 2.2). Наинизшая полоса  $a_{1g}$ , содержащая один электрон на атом, имеет

большие лепестки  $d_{z^2}$ -состояний, направленные вдоль оси  $c$  и образующие связывающие орбитали. Как подчеркнул

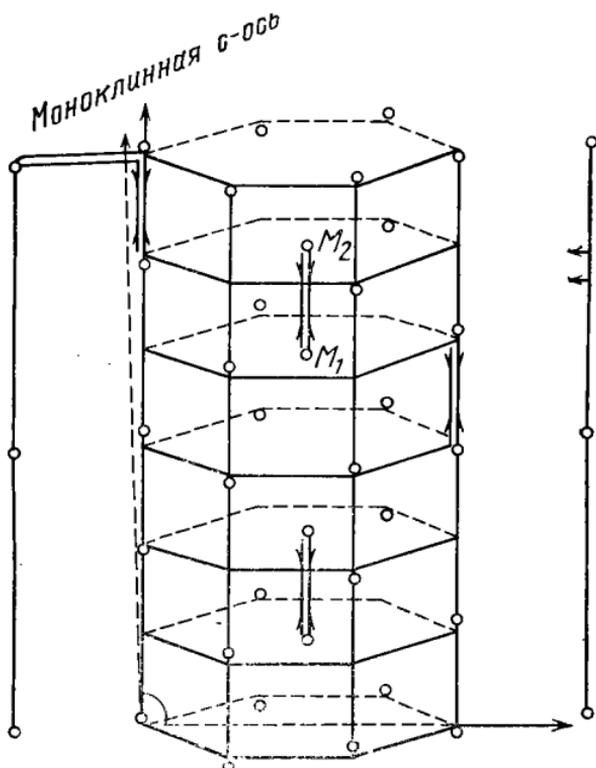


Рис. 5.3. Структура корунда. Показаны только положения металлических атомов.

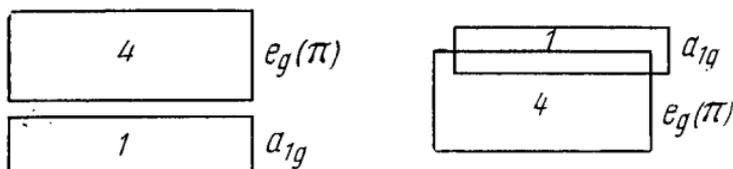


Рис. 5.4. Две нижних энергетических полосы для структуры корунда. Цифры означают число электронов на ион металла. Для  $Ti_2O_3$  полоса  $a_{1g}$  — нижняя, она полностью заполнена; для  $V_2O_3$  полоса  $e_g(\pi)$  — нижняя, она полностью заполнена, если нет расщепления на две хаббардовских полосы.

Гудинаф (1971), заселенность этих состояний будет уменьшать отношение  $c/a$  за счет усиления связей между парами металл-металл. Две подполосы  $e_g(\pi)$ , между кото-

рыми распределены два электрона на атом металла, — это связывающие полосы с лепестками, направленными к ближайшим соседним катионам в базисной плоскости. Заселенность состояний  $e_g$  ( $\pi$ ) будет увеличивать отношение  $c/a$ . Расчеты в приближении сильной связи и в пренебрежении ионами кислорода (Небенцаль и Вегер, 1969, 1971; Ашкенази и Вегер, 1973) в общих чертах подтвердили эту схему. Однако, согласно Гудинафу (рис. 5.4) в металлическом  $V_2O_3$  расположения полос обратные: наименьшими являются  $e_g$  ( $\pi$ )-полосы.

### § 5.5. Полупроводящая окись титана ( $Ti_2O_3$ )

Ссылки на более ранние работы даны у Хенига (1968) и Гудинафа (1971). В настоящее время установлено, что окисел  $Ti_2O_3$  ни в каком температурном интервале не является антиферромагнитным. При 4,2 К удельное сопротивление монокристалла высокой чистоты превышает  $10^5$  Ом·см. Этот результат, а также прямолинейная зависимость  $\ln \rho$  от  $1/T$ , и положительное магнитосопротивление указывают на то, что это вещество представляет собой собственный полупроводник с шириной запрещенной полосы 0,02—0,06 эВ (Рид, Фейхи и Хениг, 1967).

Однако Думас и Шленкер (1976) нашли, что «чистые» монокристаллы с составом  $TiO_{1,504}$  обнаруживают проводимость  $\sigma \sim T^{1/4}$ , обусловленную, возможно, примесной полосой \*).

Наиболее интересным свойством окисла  $Ti_2O_3$  является *размазанный* переход металл — изолятор, наблюдающийся при температуре выше 500 К. Зависимость проводимости  $\sigma$  от  $1/T$  была показана на рис. 2.3. Если подобрать значение металлической проводимости порядка  $10^3$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, то из формулы  $\sigma = Se^2L/12\pi^3\hbar$  с  $kL \approx 1^{**}$ ) получаем, что число электронов должно быть не больше одного на 10 атомов. Рост сопротивления с температурой выше перехода указывает на то, что носителями являются перескакивающие поляроны. Поведение магнитной восприимчивости (рис. 5.5) также подтверждает, что число

\*) Этот абзац добавлен Мэттом к настоящему русскому изданию книги. (Прим. ред.)

\*\*\*)  $\hbar c$  — фермиевский квазиимпульс. (Прим. ред.)

носителей составляет  $\approx 10\%$  от числа узлов; возрастание восприимчивости у  $Ti_2O_3$  много меньше, чем у  $V_2O_3$  при его переходе металл — изолятор.

Изменение электрических свойств сопровождается таким изменением  $c/a$ , при котором увеличивается расстояние между парами катионов вдоль оси  $c$ . Как указал Гудинаф,

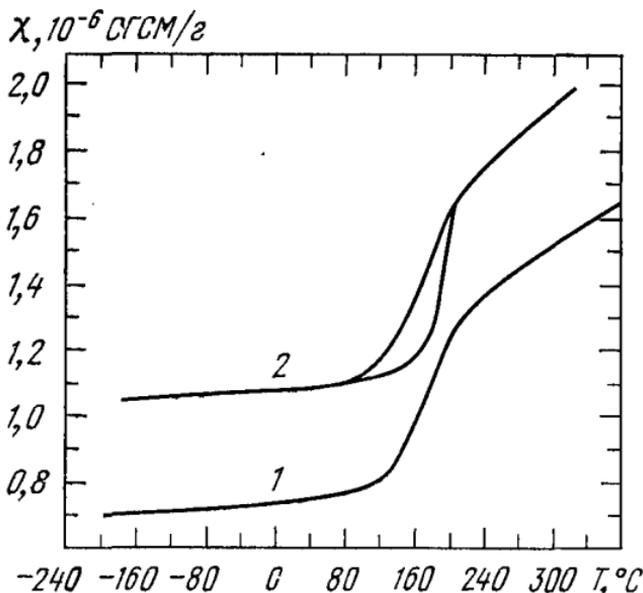


Рис. 5.5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости поликристаллического  $Ti_2O_3$ : 1 — по Фуа и Вюше (1949); 2 — по Пирсону (1958) (Гудинаф, 1963).

паф, к такому эффекту должно приводить возбуждение электронов в полосу  $e_g$  ( $\pi$ ).

На рис. 2.5 показана температурная зависимость теплоемкости  $Ti_2O_3$ . Энтропия качественно соответствует возбуждению  $\approx 10\%$  электронов. Муредиан и Ракка (1971) измерили изменение рамановских частот в процессе перехода, а Зейгер, Каплап и Ракка (1971) заключили, что энтропия является электронной. Они предложили модель перехода, несколько отличную от пашей.

В нашей модели для  $Ti_2O_3$  мы исходили из доказанного Гудинафом факта, что рост  $c/a$  уменьшает ширину запрещенной полосы, снижая энергию полосы  $e_g$  ( $\pi$ ). Чтобы объяснить проводимость и магнетизм, надо возбудить  $\approx 0,1$  электрона на атом титана через энергетическую щель.

Чтобы получить достаточную величину энтропии, эти электроны (или дырки, оставшиеся вместо них) должны быть невырожденными, т. е. энергия Ферми этих электронов должна быть  $\leq 0,1$  эВ. Энергия Ферми для параболической полосы изменяется как  $n^{2/3}$ , что возможно только для полос с шириной  $\leq 0,5$  эВ. Такие узкие полосы будут в сильной степени способствовать образованию поляронов, и мы думаем, что более правдоподобным объяснением были бы несколько менее узкие полосы с некоторым увеличением количества поляронов. Как установлено в § 2.2, увеличение массы примерно в 10 раз возможно и без перекоков \*).

Возникает вопрос: почему число возбужденных носителей, по-видимому, насыщается при  $\approx 10\%$ ? В § 2.2 мы уже касались этой проблемы. Мы полагаем, что кажущаяся ширина запрещенной полосы равна

$$\Delta E - 2W_p,$$

где  $\Delta E$  — ее истинная ширина, а  $W_p$  — затраченная на образование полярона энергия, которая может быть порядка 0,2—0,3 эВ. Когда число поляронов превысит  $\approx 10\%$ , они начнут интерферировать друг с другом и станет невозможным получить энергию  $2W_p$ , необходимую для образования новых поляронов. Мы предполагаем, что по этой причине число носителей стремится к насыщению, когда оно составляет  $\approx 10\%$  узлов.

Приведенное выше обсуждение \*\*) не обязательно означает, что и электроны, и дырки являются поляронами; вполне вероятно, что именно электроны являются тяжелыми, а дырки не образуют поляронов. Это подтверждается свойствами «металлических» сплавов  $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$  с  $0,01 < x < 0,04$ , для которых холловская проводимость является проводимостью  $p$ -типа (Хепиг, Ван Зандт, Рид и Зон, 1969). Интересно выяснить, дают ли электроны основной вклад в теплоемкость, как полагали Мотт и Фридман (1974). Однако, большой линейный член, который наблюдали Сьестренд и Кизом (1973), был интерпретирован как эффект возникновения спинового стекла, обусловленный моментами на ионах V (Думас и Шленкер, 1976).

\*) См. прим. ред. на стр. 118.

\*\*) Далее и до конца § 5.5 следуют добавления и изменения Мотта к настоящему русскому изданию книги. (Прим. ред.)

§ 5.6. Полуторная окись ванадия ( $V_2O_3$ )

## 5.6.1. Введение.

Хорошо известный для этого окисла переход металл — изолятор, происходящий при повышении температуры, показан на рис. 5.6; его впервые наблюдал Фуа (1946). Металлическая фаза имеет структуру корунда и не являет-

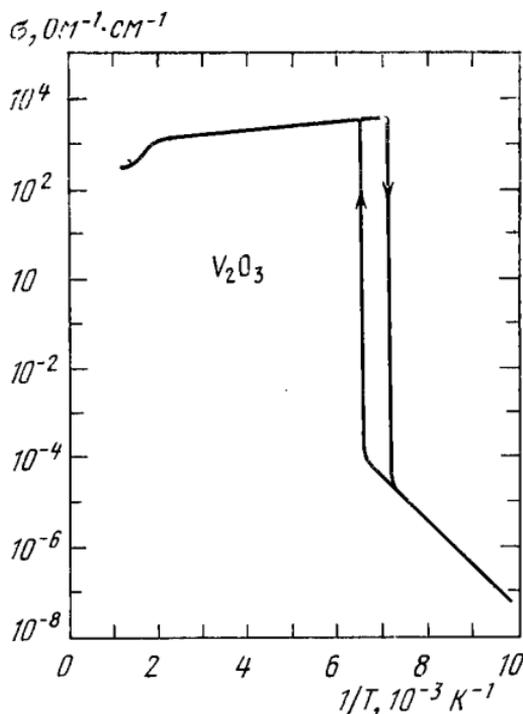


Рис. 5.6. Температурная зависимость проводимости монокристалла  $V_2O_3$ , указывающая на наличие перехода металл — изолятор (Фуа, 1946).

ся ни ферро-, ни антиферромагнитной (Госсард, Мак Ван и Ремейка, 1970; Вертгейм, Ремейка, Гуггенгейм и Буханан, 1970). При переходе к металлической фазе происходит небольшое уменьшение объема ( $\approx 1\%$ ), так что, как впервые показал Остин (1962), температура перехода может быть понижена давлением, и выше 24 кбар металлическая фаза стабильна вплоть до самых низких температур (Мак Ван и Райс, 1969). Низкотемпературная фаза (изолятор) антиферромагнитна (АФ) с моментом  $\approx 1,2 \mu_B$  (Мун, 1970; Андрес, 1970); ее кристаллическую структуру мы об-

судим ниже. Добавки ионов  $Ti^{3+}$  и  $Mg^{2+}$  к  $V_2O_5$  приводят к подавлению АФ непроводящей фазы, в то время как добавки  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  и  $Fe^{3+}$  инициируют переход первого рода в АФ непроводящее состояние (Мак Ван и Ремейка, 1970; Мент и Ремейка, 1970; Мак Ван, Мент, Ремейка,

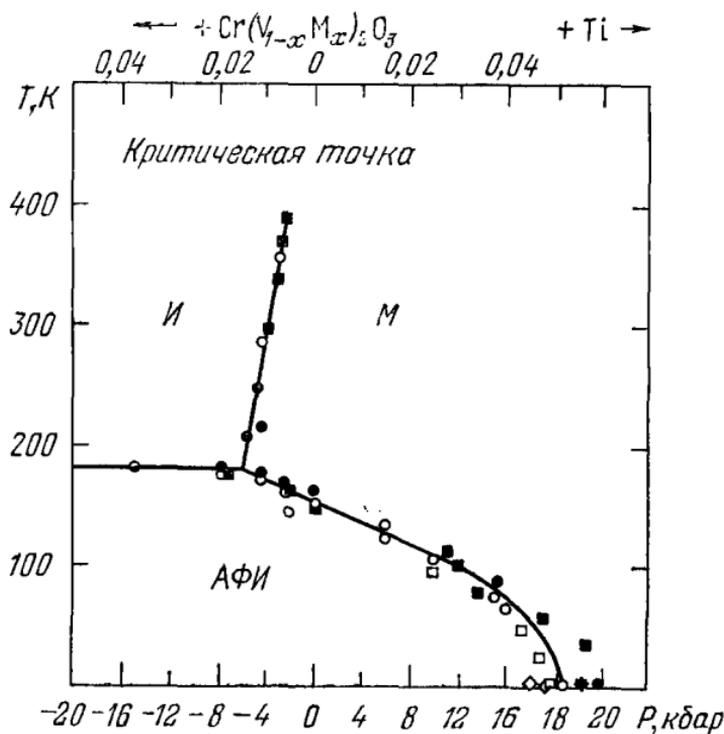


Рис. 5.7. Обобщенная фазовая диаграмма перехода металл — изолятор в  $V_2O_5$  как функция легирования Cr или Ti и как функция давления. Точки на графике: черные — увеличение  $T$  и  $p$ , белые — уменьшение  $T$  и  $p$ ;  $\bullet$  —  $p = 1$  атм,  $\square$  —  $x = 0,038$  Cr,  $\diamond$  —  $x = 0,038$  Ti (Мак Ван, Ремейка, Райс, Бринкман, Маита, Мент, 1971).

Бринкман и Райс, 1973). В последней из перечисленных работ полагают, что простейшее объяснение состоит в том, что ион  $Cr^{3+}$  представляет собой локализованную примесь и что его состояние изъято из  $d$ - ( $e^T$ - и  $a^T$ -) полос. Изъятие состояния, согласно Бринкману и Райсу (1973), эквивалентно сужению полосы, что смещает систему к непроводящему состоянию. Аналогично  $Ti^{3+}$  добавляет несколько большую орбиталь  $e^T$  и тем вызывает увеличение ширины полосы. На рис. 5.7 показана фазовая диаграмма, а именно,

зависимость критического давления от состава; неясно, почему кривая идет плавно от  $Sg$  к  $Ti$ .

### 5.6.2. Металлическая фаза $V_2O_3$ .

Металлический  $V_2O_3$  может быть стабилизирован до самых низких температур давлениями в 23 кбар или добавками  $Ti_2O_3$ . Самым интересным свойством металлической фазы при низких температурах является высокая линейная теплоемкость  $\gamma T$  с

$$\gamma = C_V/T = 96 \cdot 10^{-4} \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$$

(Мак Ван, Ремейка, Райс, Бринкман, Маита, Мент, 1971) и высокий парамагнетизм Паули. Эти большие линейные теплоемкости можно получить, если металлическая фаза стабилизирована сплавлением (Мак Ван, Ремейка, Маита, Окинака, Косуге, Качи, 1973) или давлением — в последнем случае Мак Ван, Ремейка, Бейдер, Триплетт и Филлипс (1973) проводили наблюдения до 0,3 К при 25 кбар.

Некоторые теплоемкости показаны на рис. 5.8. Они примерно втрое больше теплоемкости палладия и соответствуют полосе, шириной в 600 К ( $\approx 1/20$  эВ), если интерпретировать их, пользуясь моделью без корреляции. На рис. 5.9 (Мотт и Джонс, 1936) видно, что  $C_V$  должна стремиться к постоянной величине при температуре, равной примерно одной трети температуры вырождения.

При более высоких температурах наблюдаемое изменение энтропии  $\Delta S = 2,6$  СГСЭ в процессе перехода происходящем при  $p = 1$  атм, равно приблизительно  $\gamma T_c$  ( $T_c = 150$  К). Хотя  $S$  должна быть несколько меньше величины, рассчитанной по формуле  $S = \gamma T$  (поскольку теплоемкость не обязательно линейна), тем не менее не может быть сомнения в том, что основная часть энтропии имеет электронное происхождение.

Магнитная восприимчивость также очень высока (Мент и Ремейка, 1970). Отношение плотностей состояний, рассчитанных из теплоемкости и восприимчивости, связаны соотношением  $N(E)_\chi/N(E)_\gamma = 1,8$ .

Магнитное поведение  $V_2O_3$  и сплавов, легированных  $Ti$ , показано на рис. 5.10. Далее будет видно, что восприимчивость в металлической фазе выше, чем в неметаллической и сильное влияние взаимодействия сказывается даже при 1000 К. Для газа без корреляции отклонение от за-

$C/T, 10^{-4} \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$

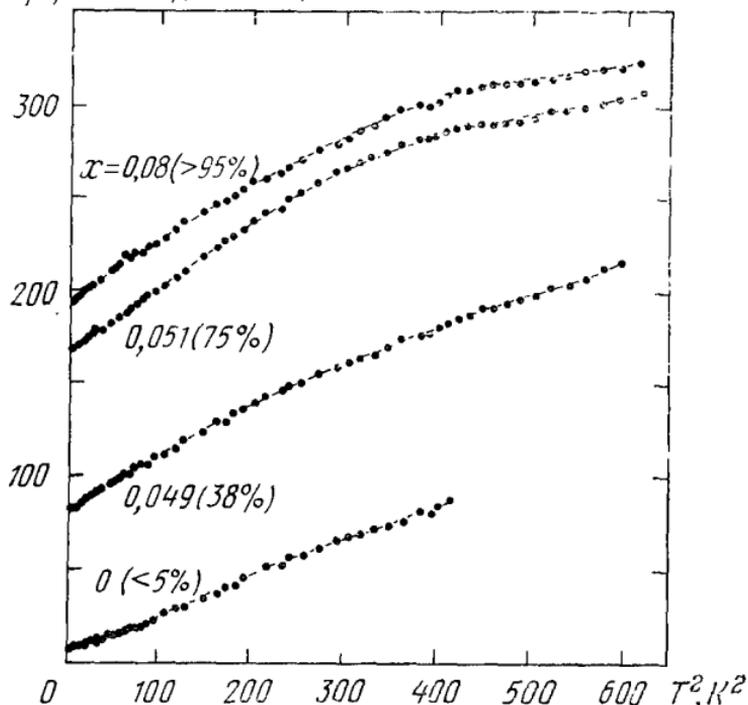


Рис. 5.8. Теплоемкость сплава  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ , деленная на  $T$ , в зависимости от  $T^2$ . В скобках указано содержание  $V_2O_5$  в данной фазе (Мак Ван, Рсмейка, Райс, Брикман, Маита и Мент, 1971).

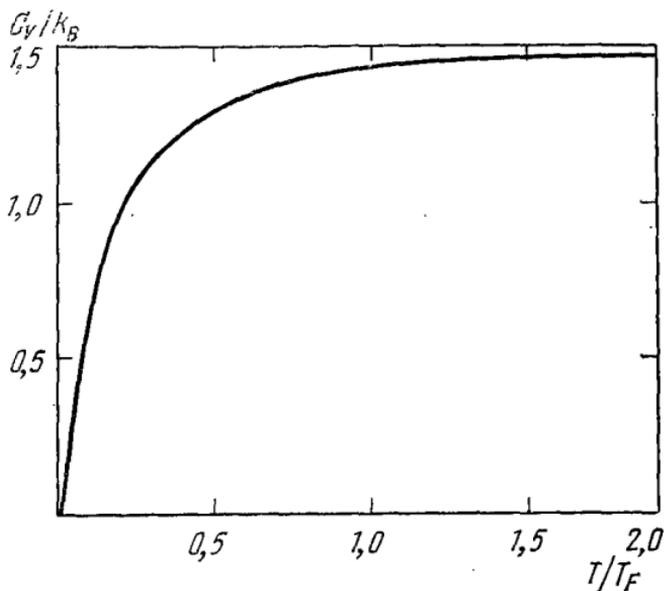


Рис. 5.9. Температурная зависимость теплоемкости вырожденного газа вплоть до температур, превышающих температуру вырождения (Мотт и Джонс, 1936).

кона Кюри будет значительно меньше. Как мы объясняли в гл. 4, высокая парамагнитная температура Нееля  $T_N$  несомненно обусловлена коротким временем жизни спинов, вызванным движением посетителей. Отметим, что «спиновые поляроны» разрушаются, так что порядок величины  $T_N$  определяется выражением

$$k_B T_N \approx 2\xi I,$$

где  $\xi$  — доля двукратно занятых узлов.

Электрические свойства можно резюмировать следующим образом: Остип и Тернер (1969) показали, что коэффициент Холла при комнатной температуре (300 К) соответствует проводимости  $n$ -типа, а его величина соответствует 0,6 посетителей на атом ванадия (если они все одного знака, но меньшему числу, если поведение «полуметаллическое»). Проводимость их образцов была  $\sigma = 2,5 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а  $\mu_H = 0,6 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , термо-э.д.с. была  $p$ -типа и примерно была равна 12 мкВ/К. Расхождение в знаке, по мнению авторов, предполагает наличие двух типов посетителей. Подобные результаты получили также Жузе, Андреев и Щеликин (1969). Мак Ван, Мент, Ремейка, Бринкман и Райс (1973) опубликовали результаты измерений на  $V_2O_3$  при давлении 20 кбар и гелиевых температурах, дающие несколько более высокие значения  $R_H = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{Кл}$  по сравнению с  $R_H = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{Кл}$ , полученной при 1 атм и 150 К.

Мак Ван и Райс (1969) впервые наблюдали в металлическом  $V_2O_3$  выше 20 кбар сопротивление  $\rho$ , пропорциональное  $T^2$  (рис. 5.11). Следует отметить, что имеется некото-

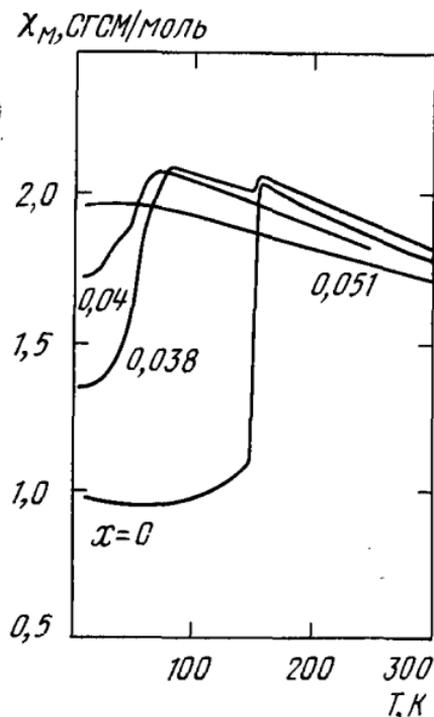


Рис. 5.10. Температурная зависимость восприимчивости  $(V_{1-x}Tl_x)_2O_3$  для различных значений  $x$  (Мент и Ремейка, 1970).

рая тенденция к насыщению  $\rho$  выше 300 К, как и для случая бейберовского рассеяния с низкой температурой вырождения (рис. 2.8).

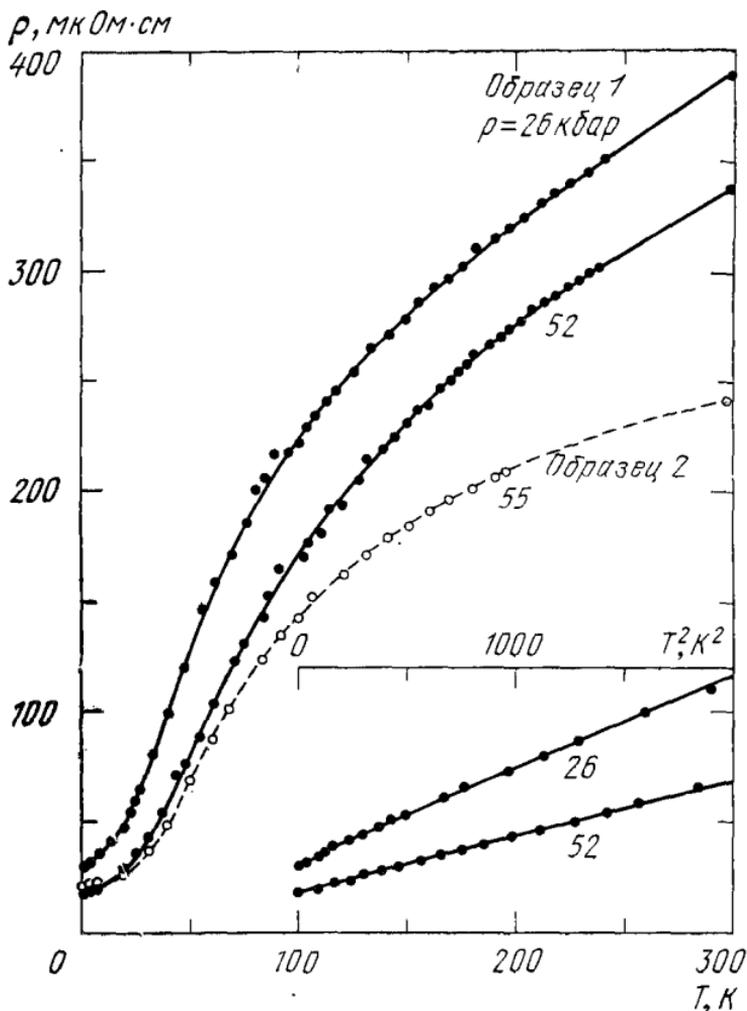


Рис. 5.11. Температурная зависимость удельного сопротивления металлического  $\text{V}_2\text{O}_5$  под давлением (Мак Ван и Райс, 1969).

Влияние примесей на сопротивление металлического  $\text{V}_2\text{O}_5$  очень велико. Так Мак Ван, Мент, Ремейка, Бринкман и Райс (1973) нашли, что остаточное сопротивление  $\text{V}_2\text{O}_5$  под давлением при низкой температуре равно  $140 \text{ м}\Omega\cdot\text{см}/\text{ат. \% Сг}$ . Это более, чем на порядок, выше величины, которую можно ожидать, если пользоваться

формулой

$$\sigma = S_F e^2 L / 12 \pi^3 \hbar \quad \text{при} \quad 1/L \leq NA;$$

здесь  $N$  — число атомов хрома на единицу объема,  $A$  — поперечное сечение. С нашей точки зрения это можно объяснить теми же рассуждениями, которые приведены в § 4.8.

На рис. 5.12 показаны коэффициенты отражения кристаллов  $V_2O_5$ , полученные Фэном (1972). Из низкочастот-

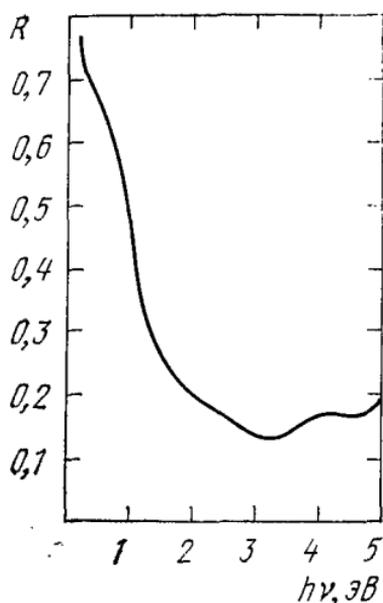


Рис. 5.12. Зависимость коэффициента отражения  $V_2O_5$  от энергии фотона  $h\nu$  (Фэн, 1972).

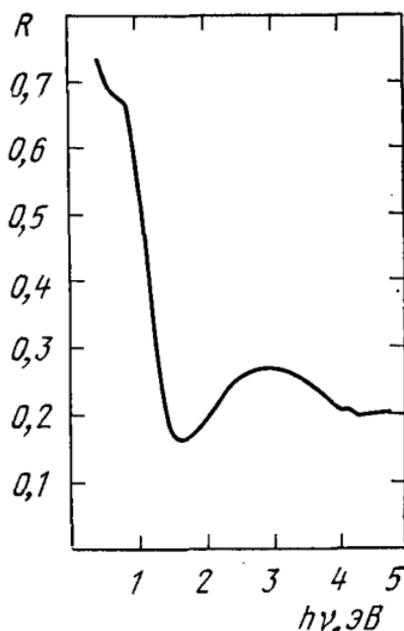


Рис. 5.13. Зависимость коэффициента отражения  $VO_2$  от энергии фотона  $h\nu$  (Фэн, 1972).

ного поведения Фэн вывел, что  $m \approx 9m_e$ ; так как для ширины полосы  $\approx 1$  эВ  $m_{\text{эфф}} \approx m_e$ , то множитель 9 представляет собой коэффициент увеличения массы. Точка перегиба может быть обусловлена переходом к неувеличенной массе, обсуждавшимся в § 4.7. Результаты для  $VO_2$  показаны на рис. 5.13; они дают  $m \approx 3m_e$ .

Мы считаем, что эти наблюдения можно объяснить, если предположить, что металлический  $V_2O_5$  — сильно коррелированный электропный газ; предположение, впервые выдвинутое Брикманом и Райсом (1970б), описано в § 4.5. Очень низкая температура вырождения указывает

на то, что может иметь место также некоторое увеличение массы носителей за счет образования полярона. Два электрона на атом должны заполнить  $e_g^T$ -полосу как раз наполовину, так что число электропо-подобных носителей должно быть в точности равно числу дырко-подобных носителей; наблюдаемая на опыте термо-э.д.с.  $p$ -типа должна быть обусловлена перекрытием обеих полос. Конечно,

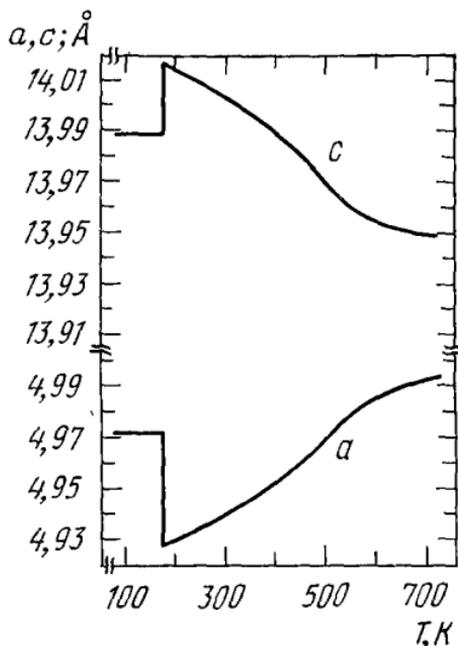


Рис. 5.14. Параметры решетки  $c$  и  $a$  для  $V_2O_3$  со структурой корунда (Мак Ван и Ремейка, 1970).

для полного понимания поведения металлического  $V_2O_3$  следует включить в рассмотрение структуру полос для кристаллической структуры корунда (рис. 5.4). Предполагается, что две полосы частично заполнены: полоса  $a_{1g}^*$  вмещающая два электрона на атом ванадия, и полоса  $e_g$ , вмещающая четыре электрона. В первой лепестки  $d$ -функций направлены вдоль оси  $c$  и стремятся уменьшить отношение  $c/a$ , в последней лепестки  $d$ -функции лежат в базисной плоскости и стремятся увеличить это отношение. На рис. 5.14 показана температурная зависимость  $c/a$  для ромбоэдрического  $V_2O_3$ , а так-

же поведение этого окисла при переходе (выше температуры Нееля для непроводящей фазы, см. рис. 5.7). Мы интерпретируем эту зависимость, предполагая, что волновые функции двух полос гибридизованы таким образом, чтобы минимизировать свободную энергию, и что энтропия возрастает при увеличении смешивания. Большое отношение  $c/a$  для металлического  $V_2O_3$  при переходе означает, как указал Гудинаф, что полоса  $a_{1g}$  должна быть выше полосы  $e_g$  ( $\pi^*$ ) в противоположность расположению полос у  $Ti_2O_3$ . По мере повышения температуры полоса  $a_{1g}$  опускается, что приводит к уменьшению  $c/a$ .

С нашей точки зрения (Мотт, 1972б) гибридизация полос увеличивает тенденцию к образованию момента и к образованию изолятора Мотта — Хаббарда, потому что, пока энергия  $U$  остается неизменной, затраты на кинетическую энергию при локализации электронов падают. Так как в металлической фазе, чем ближе мы к переходу, тем больше энтропия, то степень гибридизации должна всегда возрастать с ростом температуры. Тогда изменение  $c/a$  является следствием возросшей гибридизации волновых функций.

Значительно меньшая величина  $c/a$  наблюдается для  $(V_{0,96}Cr_{0,04})_2O_3$ , и это означает, что при температуре перехода полосы уже хорошо перемешаны и не нужно «добывать» много энтропии для дальнейшего их смешивания. Это может быть одной из причин (совсем иной, чем сужение полос), почему Cr стабилизируется в непроводящей фазе.

### 5.6.3. Непроводящая фаза.

Структура непроводящей низкотемпературной фазы представляет собой моноклинное искажение структуры корунда. Самое последнее определение структуры (Дернье и Марезио, 1970) показывает, что расстояние  $V-V$  возрастает от 2,697 до 2,745 Å, что увеличивает поперечные октаэдрические ребра от 2,882 до 2,907 Å. Среднее расстояние  $V-O$  остается постоянным. Вещество антиферромагнитно с моментом 1,2  $\mu_B$  на каждый атом (п. 5.6.1). Эта интерпретация широко обсуждалась (см., например, Гудинаф, 1971). Мы считаем, что система представляет собой нормальный антиферромагнитный металл (подобный NiO) и что искажение — это вид магнито-стрикции. Она исчезает выше температуры Нееля, которая несколько ниже 200 К (рис. 5.7), и тогда структура становится структурой корунда. Мы рассматриваем вещество в этой фазе как простой магнитный изолятор выше температуры Нееля, причем хаббардовская щель остается, как обычно, неизменной.

### 5.6.4. Фазовая диаграмма и переход металл—изолятор.

Мы уже упоминали о наблюдениях, показавших, что добавки Cr эквивалентны отрицательному давлению. На рис. 5.7 показана фазовая диаграмма  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  как функция  $x$  или давления (Мак Вац и др., 1971). Как было установлено, антиферромагнитная непроводящая фаза

имеет моноклинную структуру. Ашкенази и Вегер (1973) объяснили переход металл — изолятор от металлической к моноклинной фазе, пользуясь только (неограниченной) моделью Хартри — Фока, которая, согласно рассмотренным в § 4.8, должна быть приемлема при нулевой температуре. Однако мы не будем обсуждать моноклинную фазу, которая несомненно тесно связана с дальним антиферромагнитным порядком. При переходе через «температуру Нееля» к парамагнитному непроводящему состоянию, мы переходим одновременно к структуре корунда. Нам представляется, что это указывает на то, что непроводящая фаза не связана с моноклинным искажением, а является следствием дальнего магнитного порядка или (выше температуры Нееля) существования моментов. Переход металл — изолятор может происходить и в одной корундовой фазе; тогда он связан с уменьшением отношения  $c/a$  в непроводящей фазе. Мы полагаем, что это происходит потому, что уменьшение  $c/a$  смешивает две полосы и уменьшает тем самым энергетические затраты на локализацию Мотта — Хаббарда.

Пересечение фазовой границы от парамагнитного изолятора к металлу сопровождается лишь малым изменением

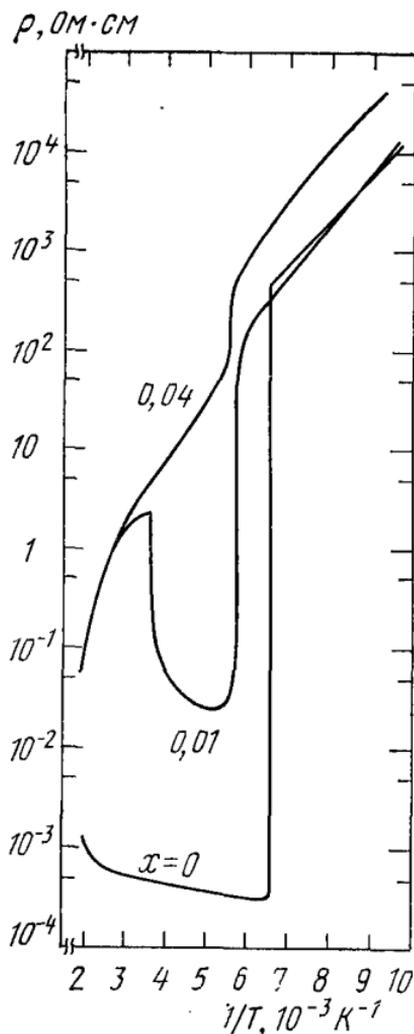


Рис. 5.15. Удельное сопротивление сплавов  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  как функция  $1/T$  (Мак Ван, Ремейка, 1970).

энтропии, по-видимому, потому, что моменты распределены почти хаотически в обеих фазах при этих температурах. Однако в непроводящей фазе из-за меньшего числа

носителей тока энтропия должна быть ближе к значению  $k_B \ln 3$  на момент, что объясняет наклон линии, разделяющей две фазы.

Критическую точку при 400 К обсуждали Джайараман, Мак Ван, Ремейка и Дерьне (1970). Если есть критическая точка, то конечно, должна быть и двухфазная область, она не показана на рис. 5.7. Наличие двухфазной области есть следствие «зубчика» на кривой свободной энергии, показанной на рис. 4.15, б. К моменту написания этой книги вопрос о положении критической точки оставался спорным. Керлип, Нагасава и Джером (1973) получили доказательства того, что двухфазные области наблюдаются и выше 400 К, причем в чистом  $\text{V}_2\text{O}_3$  превращение от одной фазы к другой происходит медленно.

Согласно фазовой диаграмме на рис. 5.7, в  $(\text{V}_{0,99}\text{Cr}_{0,01})_2\text{O}_3$  ожидается переход в неметаллическое состояние при повышении температуры. Весьма заметный эффект на сопротивлении для этого соединения и для некоторых других составов показан на рис. 5.15 (Мак Ван, Мепт, Ремейка, Бринкман и Райс, 1973). Однако Хениг, Чандрасекар и Синха (1974) нашли, что сопротивление образцов в этой области температур зависит от времени и числа циклов фазовых превращений. С нашей точки зрения, когда сплав начинает разделяться на металлическую и неметаллическую фазы, сопротивление может быть описано вариантом теории просачивания, который мы описали в § 1.8; здесь имеется обширная область исследований, ожидающая своего объяснения (см. также рис. 5.29).

## § 5.7. Двуокись ванадия $\text{VO}_2$

### 5.7.1. Металлическая фаза.

Проводимость монокристалла вдоль оси  $c$  (по данным различных исследователей) показана на рис. 5.16. Выше перехода, происходящего при  $T = 340$  К,  $\text{VO}_2$  имеет тетрагональную структуру рутила и является металлом с проводимостью, которая может расти с ростом температуры. В работе Гудинафа (1971) дана структура полос  $\text{VO}_2$ , показанная на рис. 5.17; полоса  $t_{ij}$  содержит два электрона

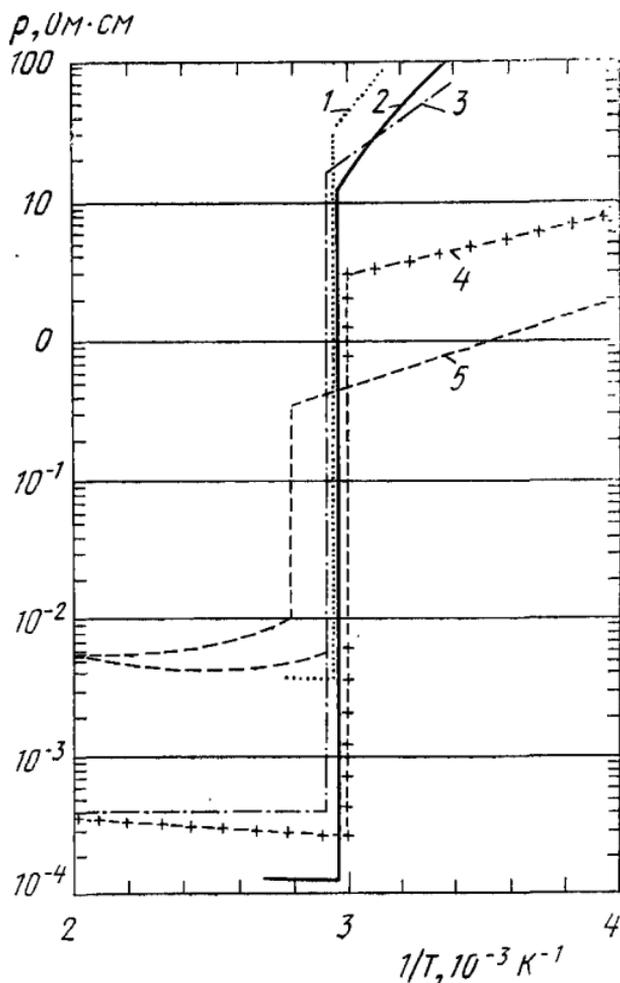


Рис. 5.16. Удельное сопротивление  $\text{VO}_2$ , измеренное вдоль оси с различными авторами, как функция  $1/T$  (Поль, 1970): 1 — Сааки и Ватагабе (1964); 2 — Лэдд и Поль (1969); 3 — Эверхарт и Мак Чесни (1968); 4 — Бонгерс (1965); 5 — Морин (1959).

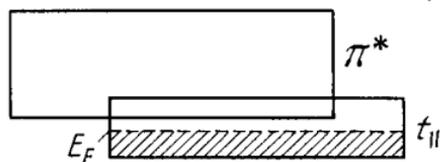


Рис. 5.17. Структура полос  $\text{VO}_2$  (Гудинаф, 1971).

на атом  $\dot{V}^*$ ), так что независимо от того, перекрываются две полосы или нет, можно ожидать металлическую проводимость \*\*). Однако, анизотропия теплового расширения (изменение  $c/a$  с температурой) у  $\text{VO}_2$  значительно больше, чем для других окислов со структурой рутила:  $c/a$  изменяется от 0,626 при 78 °С до 0,630 при 415 °С. Как мы уже объясняли в случае  $\text{V}_2\text{O}_3$ , это указывает на то, что имеется увеличение гибридизации полос при возрастании  $c/a$ , соответствующее понижению  $\pi^*$ -полосы, которая таким образом должна быть выше полосы  $t_{\parallel}$ , как и показано на рис. 5.17.

Рис. 5.18, взятый из работы Вилленева и др. (1972), иллюстрирует, что восприимчивость в два-три раза меньше, чем в  $\text{V}_2\text{O}_3$ , и не очень чувствительна к температуре. Мы делаем вывод, что электронный газ менее коррелирован, чем в  $\text{V}_2\text{O}_3$ . По-видимому, электронная теплоемкость в два-три раза меньше; это подтверждается значениями  $m_{\text{эфф}}$ , которые получил Фэп (1972). Они показаны на рис. 5.12 и 5.13 ( $m_{\text{эфф}} \approx 3m_e$ , в отличие от  $9m_e$  для  $\text{V}_2\text{O}_3$ ).

На рис. 5.19 показана теплоемкость в момент перехода (из работы Поля, 1970). Отсутствие какого-либо разрыва означает, что увеличение массы не может быть большим. Проводимость изменяется от образца к образцу, но может быть высокой ( $\approx 0,7 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), что несколько больше, чем для  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Коэффициент Холла мал и соответствует приблизительно четырем электронам на атом ванадия (Роузвир и Поль, 1973), это указывает на то, что в проводимости должны участвовать и электроны, и дырки, и что две перекрывающиеся полосы, показанные на рис. 5.17, дают свой вклад. Кажущаяся холловская подвижность равна примерно  $0,35 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ; перекрытие полос предсказывает большое значение соответственно для электронов и дырок.

### 5.7.2. Низкотемпературная фаза.

Ниже 340 К происходит искажение решетки от тетрагональной структуры (рутила) к моноклинной симметрии. Отличительной чертой моноклинной структуры является

\*) Расчеты в приближении присоединенных плоских волн выполнены Хайлэндом (1968), Чаттерджи и др. (1972), Митра и др. (1973). В последней статье обсуждена связь между этими расчетами с предположениями Гудинафа.

\*\*\*) Карузере, Клейнман и Цанг (1973), Карузере и Клейнман (1973), пользуясь приближением сильной связи, нашли, что металлический  $\text{VO}_2$  не является полуметаллом.

$\chi, 10^{-3} \text{ ГГСМ/моль}$

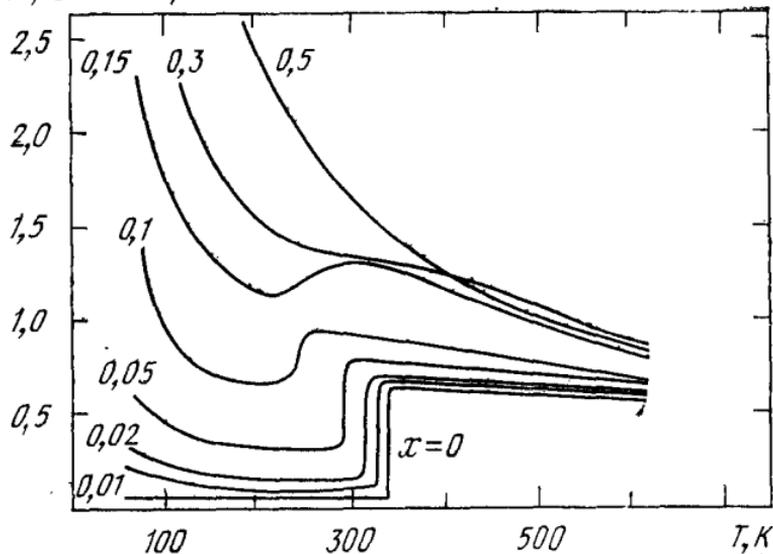


Рис. 5.18. Температурная зависимость восприимчивости  $V_{1-x}Nb_xO_2$  (Пуже и др., 1972).

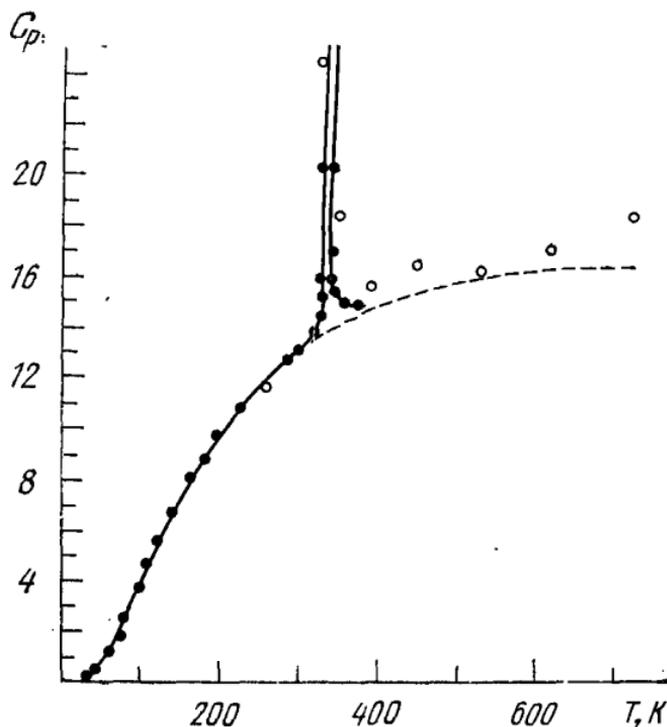


Рис. 5.19. Теплоемкость  $VO_2$  (в кал/(моль·К)), измеренная Райдером (● — монокристалл) и Куком (○ — порошок) (из работы Поля (1970)). Пунктирная линия — кривая Дебая для  $\Theta_D = 750$  К. Скрытая теплота перехода равна  $1020 \pm 5$  кал/моль.

создание катион-катионных пар вдоль оси  $c$  с чередующимися интервалами катион-катиона 2,65 и 3,12 Å вместо постоянного расстояния 2,88 Å для высокотемпературной фазы. В низкотемпературной фазе  $VO_2$  является полупроводником и при переходе разрыв непрерывности в проводимости достигает величины  $10^4$ . Наклон кривой  $\ln \sigma$  как функции  $1/T$  сразу ниже температуры перехода даст энергию активации для проводимости  $\approx 0,5$  эВ. Фэн (1972) показал, что коэффициент отражения не растет для энергий ниже 1 эВ (см. также Лэдд и Поль, 1969). Роузвир и Поль (1973) нашли, что холловская подвижность равна  $0,5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  (очень близкое к нему значение  $\mu_H$  для металлической фазы должно быть случайностью). Гудинаф дает для этих величин оценки порядка  $0,1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Мы почти не сомневаемся в том, что носители являются тяжелыми поляронами, хотя они могут и не обнаруживать активированных перескоков.

Низкотемпературная фаза не антиферромагнитна. Спаривание ионов  $V$  расщепляет  $t_{\parallel}$ -полосу на две подполосы, каждая из которых способна разместить один электрон на катион. Поэтому с формальной точки зрения изолятор можно описать с помощью обычной зонной теории, как это успешно сделали Карузерс и Клейнман (1973). Мы считаем, что более удачное приближение должно было бы исходить из существования пар  $V_2$ , описываемых моделью Лондона — Гайтлера для молекулы водорода. Такое приближение рассмотрели Мотт и Фридман (1974). Волновая функция пары имеет вид

$$a(1)b(2) + a(2)b(1),$$

где орбитали  $a$ ,  $b$  относятся к двум узлам. Имеется еще и возбужденное состояние:

$$a(1)b(2) - a(2)b(1),$$

энергия которого выше энергии основного состояния на  $\Delta E$ ; частота  $\Delta E/\hbar$  лежит, вероятно, в далекой инфракрасной области.  $\Delta E$  — это возрастающая функция смещения  $\epsilon$  ионов от их положений в низкотемпературной фазе. Сила осциллятора для перехода триплет — синглет будет мала, но в далекой инфракрасной области ожидается появление слабой линии поглощения, соответствующей

экситону Френкеля. Энергия, необходимая для возбуждения электрона в верхнюю полосу, равна

$$U + \Delta E - 2B,$$

и мы должны предположить, следуя рассуждениям § 4.9, что по мере возрастания  $\epsilon$  будет происходить скачкообразное изменение числа носителей от нуля до некоторого значения. Тогда кривая зависимости свободной энергии от  $\epsilon$  должна иметь «зубчик», как на рис. 4.15, б, с двумя минимумами, причем один из них для фазы со структурой рутила; свободная энергия этой фазы будет падать с ростом температуры пока величины свободной энергии для обеих фаз не станут идентичны. Тогда будет иметь место переход первого рода. Сомнительно, можно ли приписать всю энтропию электронному газу металла; Поль (1970) и Хирн (1972а, б) привели доказательства в пользу предположения, что большая часть энтропии поступает от мягких мод фазы рутила, когда ионы V колеблются вдоль оси  $c$ .

### 5.7.3. Эффект сплавления.

Добавка 2,5%  $\text{CrO}_2$  создает при промежуточной температуре фазу, в которой только половина ионов V объединена в пары; остальные образуют зигзагообразную цепочку (Марезио, Мак Ван, Ремсйка и Дерьне, 1972; Пуже и др., 1974). При низких температурах имеет место образование пар, а при более высоких температурах происходит обычный переход к металлической фазе со структурой рутила. Эта промежуточная фаза имеет высокую восприимчивость, и зигзагообразные цепочки интерпретируются как одномерные изоляторы Мотта — Хаббарда выше температуры Нельса. Температура перехода изменяется мало, что указывает на то, что  $U$  является наиболее важной величиной, определяющей щель.

Систему  $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  исследовали Вилленев и др. (1972), Пуже и др. (1972), Ледерер и др. (1972). Эти авторы показали, что для значения  $x$  ниже 0,15 продолжает сохраняться низкотемпературная структура  $\text{VO}_2$  со спаренными ионами V. Nb передает свой электрон соседнему узлу V, образуя пары  $\text{V}^{3+} - \text{Nb}^{5+}$ . Такая пара действует как свободный спин, создавая при низких температурах восприимчивость Кюри. (рис. 5.18). Для  $x > 0,15$  все спины свободны при высоких  $T$ , и восприимчивость меняется приблизительно

по закону Кюри. Хотя структура теперь повсюду является структурой рутила (без спаривания), но следы «перехода» все же наблюдаются, особенно на термо-э.д.с. (рис. 5.20). Особенно удивительно то, что термо-э.д.с. сохраняет металлическое поведение, когда энергия активации для проводимости еще не исчезла (рис. 5.21).

Наша интерпретация несколько отличается от той, которую дали авторы цитированных работ. Мы полагаем, что имеется некоторое спаривание катионов ( $V - V$ -пары), но разрыв цепочек атомами Nb препятствует любым изменениям структуры. Особенно интересен результат, полученный при высоких температурах (или при больших  $x$ , когда переход едва заметен): восприимчивость следует закону Кюри. Это означает, что моменты ( $V^{4+}$ ,  $V^{3+}$ ) очень слабо связаны друг с другом. Заметим (рис. 5.7), что в  $V_2O_3$ , стабилизированном с помощью  $Cr_2O_3$  в АФИ фазе, кривая  $1/\chi$  как функция  $T$  не похожа на прямую линию закона Кюри; антиферромагнитное взаимодействие должно быть слабее в обсуждаемых здесь окислах  $V - Nb$ .

Связь, которая в чистом  $VO_2$  препятствует возникновению большой парамагнитной восприимчивости, безусловно является следствием этого движения состояний  $V^{3+}$  и  $V^{5+}$ , происходящего потому, что  $VO_2$  со структурой рутила является металлом. Это сокращает время жизни моментов. В смешанных окислах  $V$  и  $Nb$ , одновременное появление парамагнетизма Кюри и полупроводникового поведения показывает, что это движение сильно подавлено. Следуя Вилленсу и др. (1972), мы полагаем, что это обусловлено андерсоповской локализацией, являющейся следствием кристаллографического беспорядка (возможно, что одномерная природа движения вдоль цепочек способствует этому). И почти наверняка, если уж андерсоповская локализация существует, образование полярона усиливает локализацию. Таким образом, носители становятся стационарными, и время жизни моментов удлиняется.

Теплоемкости некоторых других окислов ванадия исследовали Мак Ван, Ремейка, Майта, Окинака, Косуге и Качи (1973).  $V_7O_{13}$  интересен тем, что он антиферромагнитен и сохраняет металлические свойства вплоть до гелиевых температур. Коэффициент  $\gamma$  — большая величина, равная примерно половине от его значения для металлического  $V_2O_3$ ; это подтверждает наше предположение (§ 4.3)

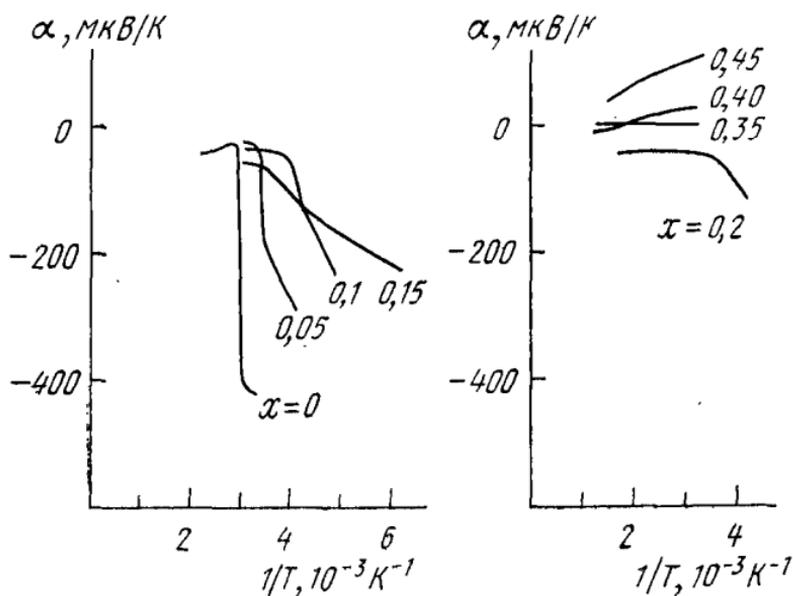


Рис. 5.20. Термо-э.д.с.  $\alpha$  в образцах  $V_{1-x}Nb_xO_5$  (Вилленев и др. 1972).

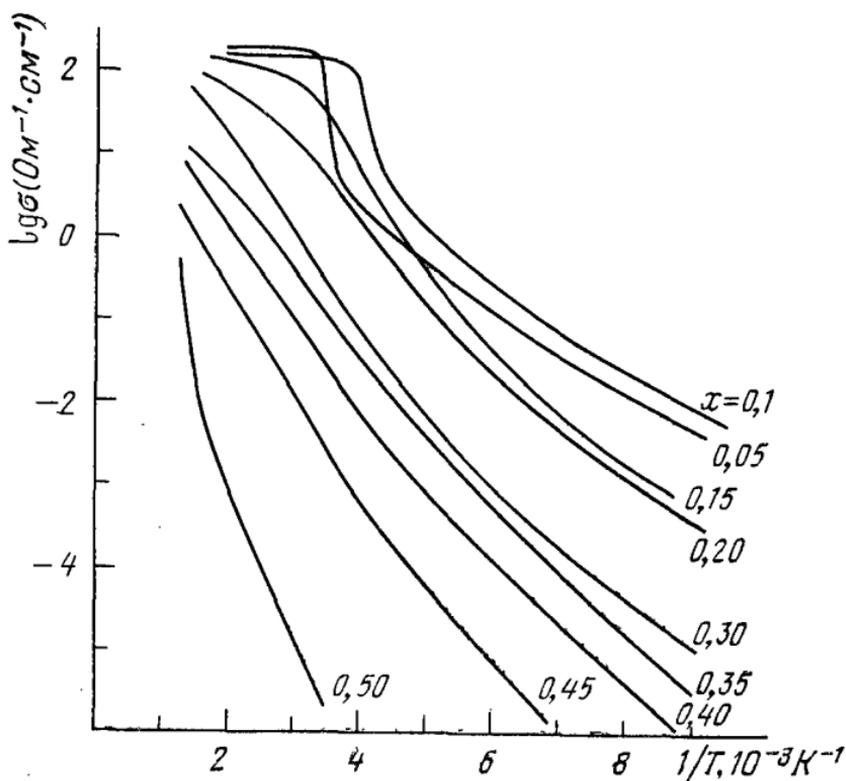


Рис. 5.21. Проводимость образцов  $V_{1-x}Nb_xO_5$  (Вилленев и др., 1972).

о том, что для таких веществ должно существовать увеличение массы.  $V_{0,86}W_{0,14}O_2$  также остается металлическим вплоть до гелиевых температур, сохраняя структуру рутила и имея большую величину  $\gamma$  (около 2/3 от значения  $\gamma$  для  $V_2O_3$ ). Мы полагаем, что это можно объяснить следующим образом. Соединение могло быть антиферромагнитным изолятором, если бы не было лишнего электрона в ионе  $W^{4+}$  по сравнению с  $V^{4+}$ . Эти электроны понижают энергию металлической фазы, приводя в конце концов при нулевой температуре к переходу металл — изолятор с ростом  $x$ . Вблизи этого перехода электронный газ должен быть сильно коррелирован и температурный коэффициент теплоемкости  $\gamma$  должен быть велик.

$Ti_4O_7$ , согласно Шленкеру и др. (1974), выше 150 К является металлом. Ионы  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  распределены хаотически, но ниже 150 К все ионы  $Ti^{3+}$  образуют диамагнитные пары с активированной подвижностью полярного типа. При 130 К они упорядочиваются, давая ферреевский переход.

### § 5.8. Сульфид никеля (NiS)

Это вещество имеет никель-арсенидную структуру; при повышении  $T$  в нем наблюдается переход первого рода, сопровождающийся скачком проводимости примерно в 40 раз при 260 К. Низкотемпературная фаза представляет собой антиферромагнетик с моментом около  $1,7\mu_B$ ; в высокотемпературной фазе наблюдается парамагнетизм. При переходе происходит уменьшение объема, но, насколько известно, без изменения структуры. Температура перехода падает с давлением, как показано на рис. 5.22, взятом из работы Мак Вана, Марезио, Ремейки и Дерьне (1972); высокотемпературная фаза может быть стабилизирована при давлениях выше 20 кбар, и сопротивление тогда имеет нормальную температурную зависимость во всей области температур. Это интерпретируют как показатель того, что ферро- или антиферромагнитное упорядочение отсутствует.

В настоящее время установлено, что температура 260 К, при которой исчезают моменты, — это не температура Нееля; магнитные и месбауэровские измерения дали более высокую температуру Нееля, выше 1000 К (Уайт и Мотт,

1971; Лауде и др., 1973) из температурной зависимости  $\chi$ . Тогда член  $I^2/U$ , описывающий антиферромагнитную связь, вероятно, должен быть больше, чем у NiO. Так как  $I$  у NiS, по-видимому, должно быть больше, чем у NiO, а  $U$  в этих соединениях сравнимы, то это и неудивительно.

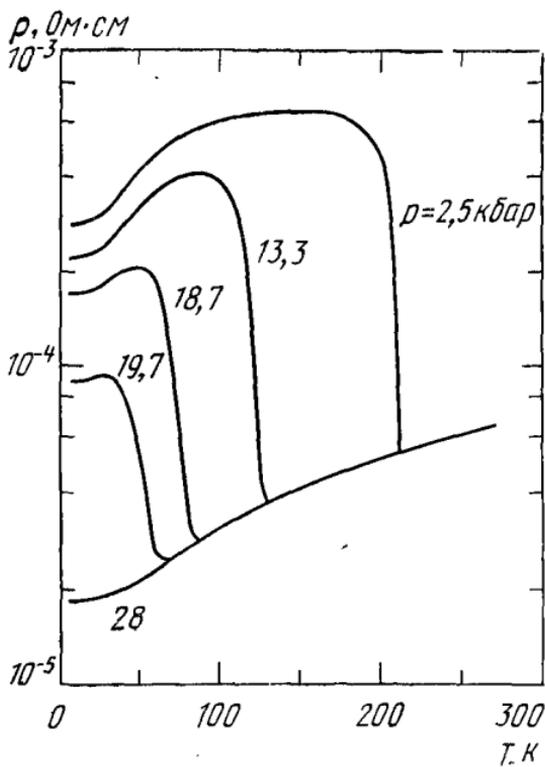


Рис. 5.22. Температурная зависимость удельного сопротивления в NiS для различных давлений (Мак Ван и др., 1972).

Большое перекрытие между орбиталями с антипараллельными спинами может быть ответственно за величину  $1,7\mu\text{В}$ , которая ниже, чем момент для иона  $\text{Ni}^{2+}$  ( $2\mu\text{В}$ ). Изменение восприимчивости при переходе совсем маленькое, как показано на рис. 5.23. Что касается электрических свойств низкотемпературной фазы, то NiS остается проводником вплоть до гелиевых температур с высокоанизотропной проводимостью ( $\approx 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), не зависящей от температуры. «Металлическое» поведение видно также из температурной зависимости термо-э.д.с.  $\alpha$ , причем  $\alpha$  возрастает с  $T$ ; на рис. 5.24 воспроизведены результаты Тоунсенда и др. (1971). В настоящее время нельзя с определенностью сказать, обусловлен ли ток носителями, расположенными в вырожденной примесной полосе, возникшей за счет избыточных атомов пикеля, или малым перекрытием двух хаббардовских полос, на которые антиферромагнитная решетка будет, несомненно, расщеплять полосу  $e_\alpha$ , содержащую электроны проводимости. Уайт и Мотт (1971) привели доводы в пользу последней ситуации и в результа-

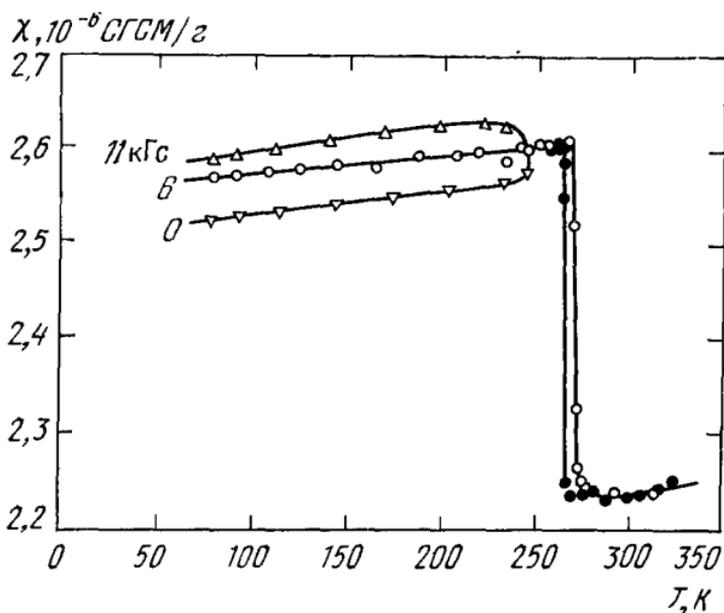


Рис. 5.23. Магнитная восприимчивость порошка NiS (Спаркс и Комото, 1968).

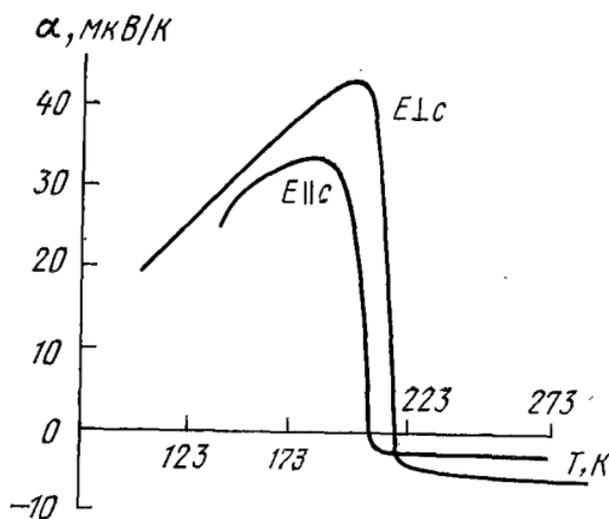


Рис. 5.24. Температурная зависимость термо-э.д.с. NiS (Тоунсенд и др., 1971).

тах Мак Вана и др. (1972), приведенных на рис. 5.22, содержится убедительное доказательство в ее защиту; низкотемпературная фаза под давлением обнаруживает довольно высокую проводимость, что и следует ожидать при возрастающем перекрытии двух хаббардовских полос.

Тогда, если низкотемпературная фаза является полуметаллом, мы не можем интерпретировать изменение первого рода при 260 К как «моттовский» переход, обусловленный скачкообразным изменением числа  $n$  носителей тока; теория моттовского перехода предсказывает скачкообразное изменение  $n$  от нуля до некоторой конечной величины, а не от одной конечной величины до другой. Мы считаем, что правильным при трактовке свойств NiS было бы постулировать скачкообразное изменение момента (от 1,7  $\mu_B$  до нуля), а изменение проводимости считать следствием этого. Мы видели в гл. 3 (рис. 3.9), что кривая зависимости энергии от момента может иметь два минимума, и мы думаем, что как раз это и происходит в NiS. Другой пример ( $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ ) мы обсудим в следующем параграфе. Как это может произойти, можно понять в свете структуры полос, впервые предложенной Уайтом и Моттом (1971) и в принципе подтвержденной расчетами Касовского (1973):  $3p$ -полоса иона  $\text{S}^{2-}$  перекрывается с полосой проводимости, образованной никелем в состоянии  $3d^8 (e_g)$ . Результаты Трахана (1972) (рис. 5.25), обнаруживающие край полосы поглощения при  $\approx 0,4$  эВ, объясняются, с нашей точки зрения, переходом из этой  $3p$ -полосы на границу Ферми \*). Существование моментов будет зависеть от того, насколько сильно  $3p$ -орбитали (сера) гибридизируются с  $3d$ -орбиталями (никель). Если мы запишем эти гибридизованные функции в виде

$$\psi_{3d} + A\psi_{3p},$$

то вполне вероятно, что два минимума энергии являются функцией  $A$ . В одном случае  $A$  велико,  $U$  соответственно мало из-за возросшего радиуса орбитали, и вещество является обычным металлом; в другом случае  $A$  мало, энергия  $U$  велика, и моменты образуются на ионах никеля.

\*) Сравните это с краем полосы поглощения металлической меди или серебра, обусловленным переходами из заполненной  $d$ -полосы на границу Ферми.

Для сравнения: FeS и CoS являются антиферромагнитными металлами при всех температурах. Замещение серы селеном и особенно теллуром увеличивает гибридизацию и тем самым стабилизирует немагнитную металлическую форму.

Трахан и Гудрич (1972) нашли, что при переходе энтропия NiS изменяется на 5,03 Дж/(моль·К). С другой

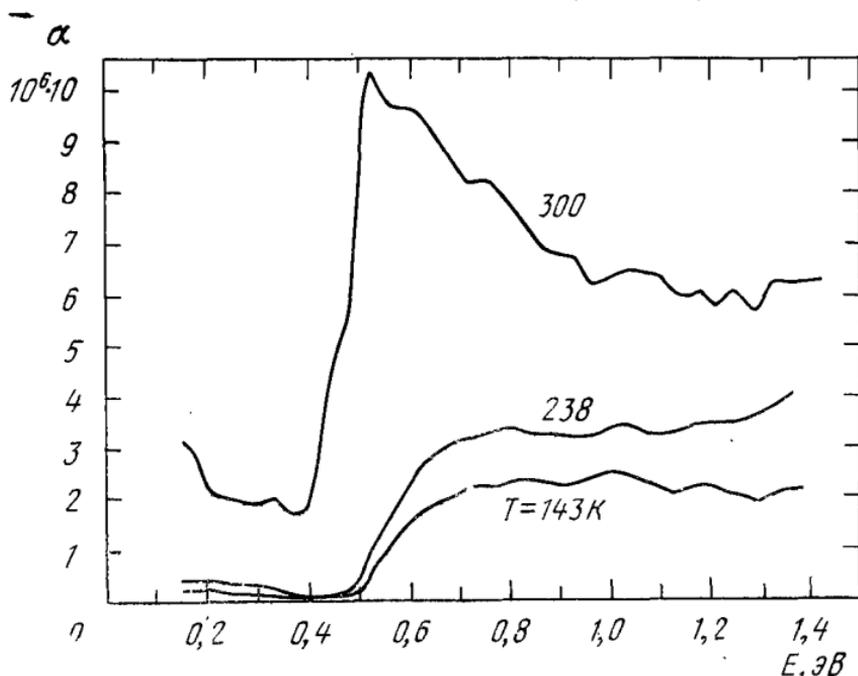


Рис. 5.25. Коэффициент поглощения в инфракрасной части спектра поглощения NiS (Трахан, 1972).

стороны, они нашли небольшое изменение теплоемкости при переходе (как в  $\text{VO}_2$ , рис. 5.19) и оценили, что она возрастает только на 0,61 Дж/(моль·К). Если это правильно, то энтропия в металлической фазе должна быть обусловлена фононами как в  $\text{VO}_2$ . Это подтверждается работой Кой и др. (1974), которые нашли линейную теплоемкость в низкотемпературной фазе с  $\gamma = 2 \cdot 10^{-4}$  кал/(моль·К<sup>2</sup>) = 0,9 мДж/(моль·К<sup>2</sup>), а в металлической фазе, стабилизированной ее отклонением от стехиометрического состава, — с  $\gamma = 17 \cdot 10^{-4}$  кал/(моль·К<sup>2</sup>). Это подтверждает полуметаллическую природу низкотемпературной фазы. Не более 25% энтропии при переходе имеет электронное

происхождение. Остальные 75% обусловлены фононами. Восприимчивость металлической фазы равна примерно  $2 \cdot 10^{-4}$  СГСМ/моль; сравните это с величиной  $2 \cdot 10^{-3}$  СГСМ/моль для  $V_2O_3$ , и вы увидите, что отношение у этих значений почти то же самое, что и у значений  $\gamma^*$ ). Увеличение восприимчивости, хотя и не столь большое, должно поэтому быть скорее типа Бринкмана — Райса, чем стонеровского типа, как это можно было ожидать для наполовину заполненной  $e_g$ -полосы.

Низкотемпературный NiS иногда называют антиферромагнетиком коллективизированных электронов. Мы предпочитаем рассматривать две слабоперекрывающиеся хаббардовские полосы, так что носители тока, образуя спиновые поляроны, будут сильно уменьшать средний момент на каждом ионе. Число таких носителей будет возрастать с температурой. Мы считаем, что это является причиной уменьшения измеренных моментов с ростом температуры, которое наблюдали Госселин и др. (1973) и которое иногда связывают с наличием температуры Нееля, равной 400 К.

## § 5.9. Некоторые металлические соединения переходных металлов с ферро- и антиферромагнитным упорядочением

### 5.9.1. Двухокись хрома ( $CrO_2$ ).

Это вещество имеет структуру рутила и является металлом; его сопротивление при низких температурах меняется как  $T^2$  (Родбелл, Ломмель и Де Ври, 1966). Двухокись хрома ферромагнитна с моментом насыщения  $2\mu_B$  на атом Cr; это максимально возможное значение магнитного момента для  $3d^2$ -состояния без орбитального момента.

Отношение  $c/a$  больше, чем для  $VO_2$ ; это означает, что  $\pi^*$ -полоса (т. е. полоса с лепестками  $d$ -орбиталей в базисной плоскости) более заполнена, чем в  $VO_2$  (Гудинаф, 1971). Но мы полагаем, что если бы вещество не было ферромагнетиком, то  $\pi^*$ -полоса (в противоположность  $VO_2$ )

---

\*) Возьмем для примера металлический Pd, для которого температура вырождения, выведенная из  $c_V$ , равна 1750 К, а из паулиевской восприимчивости — 500 К.

лежала бы целиком выше энергии Ферми. Однако, хаббардовский корреляционный член  $U$ , как мы объясняли в гл. 3, создает локализованные моменты для  $3d^2$ -состояний, и они, если они ориентированы ферромагнитно, будут как раз заполнять полосу  $t_{\parallel}$ . Заполненная полоса (для электронов со спинами, направленными вверх) будет теперь перекрываться с  $\pi^*$ -полосой, допуская ферромагнитное взаимодействие зинеровского или РККИ типа между  $d^2$ -моментами, как это описано в гл. 3. Присутствие в сопротивлении члена, пропорционального  $T^2$ , можно объяснить как в § 2.4. Другими примерами ферромагнитных металлических соединений могут служить  $\text{CoS}_2$  и  $\text{FeS}$  (высокоспиновое  $d^6$ -состояние). В них также значение момента, по-видимому, близко к величине, характерной для свободного иона (Вильсон, 1972).

*5.9.2. Селениды и сульфиды переходных металлов типа  $\text{MS}_2$  и  $\text{MSe}_2$  со структурой пирита.*

В этой структуре пара  $\text{S}_2$  или  $\text{Se}_2$  акцептирует два электрона, и образуется металлический ион типа  $\text{M}^{2+}$ . Наблюдается широкое разнообразие физических свойств таких веществ. Так,  $\text{FeS}_2$  представляет собой полупроводник с шириной запрещенной полосы, равной 0,9 эВ;  $3d^6$ -ион  $\text{Fe}^{2+}$  находится в низкоспиновом состоянии, а шесть электронов заполняют  $t_{2g}$ -полосу. Добавление  $\text{CoS}_2$  впрыскивает доноры, всего  $\approx 3\%$  ионов  $\text{Co}$  уже создают вырожденный электронный газ с проводимостью  $\approx 250 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при низких температурах, *убывающей* по мере возрастания температуры (Джерретт и др., 1968).

$\text{CoS}_2$  с *одним* электроном в  $e_g$ -полосе — металл и ферромагнетик. Ваки и Огава (1972) сообщили, что величина момента несколько меньше  $1\mu_B$ , в то время как Джерретт и др. показали, что момент равномерно возрастает от нуля до  $\approx 1\mu_B$  в ряду соединений  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ . Ваки и Огава (1972) нашли большую электронную липейную теплоемкость ( $\gamma = 9,5 \text{ мДж/К}^2$ ), которая соответствует ширине полосы 0,5 эВ. Мы имеем здесь металлический коррелированный электронный газ, заполняющий менее половины  $d$ -полосы ( $e_g$ ), и мы уже видели, что это благоприятствует ферромагнетизму. Доводы Бриггмана — Райса, касающиеся увеличенной теплоемкости, также применимы.

Физические свойства  $\text{NiS}_2$  под давлением обсуждали Вильсон и Питт (1971). Это вещество имеет два электрона,

которые *наполовину* заполняют  $e_g$ -полосу, и потому оно должно вести себя подобно  $V_2O_3$ .  $NiS_2$  — антиферромагнитный полупроводник, но у него наблюдается переход металл — изолятор при давлении 46 кбар (Мори, Мицуи и Иомо, 1973). Переход сопровождается уменьшением объема примерно на 0,4% без изменения кристаллической структуры (Эндо, Мицуи, Мийядаи, 1973).  $NiS_2$  также становится металлическим при сплавлении с  $Ni_2Se$ ; поведение этой системы обсуждается ниже в этом параграфе.

Особый интерес представляет система  $Co(S_xSe_{1-x})_2$ , магнитное поведение которой показано на рис. 5.26, по данным Адачи, Сато, Мацуура и Охашпи (1970). Вся система является металлической. С нашей точки зрения, ее следует рассматривать (со стороны, богатой серой), как сильно коррелированный газ с одним электроном на атом в  $e_g$ -полосе. Условия для возникновения ферромагнетизма, по-видимому, должны выполняться, когда вырожденная полоса заполнена меньше, чем наполовину. Переход к парамагнетизму несомненно связан с уширением полосы за счет гибридизации с  $4p$ -орбиталями Se. Момент, очевидно, изменяется скачком, а не по закону  $(x - x_0)^{1/2}$ . Мы думаем, что это может быть примером эффекта, описанного в гл. 3 (рис. 3.9) и заключающегося в том, что кривая зависимости энергии от момента имеет два минимума: один — при  $M = 0$  и другой — вблизи  $M = 1\mu_B$ . Это могло произойти потому, что гибридизация с орбиталями  $4p$ , необходимая для минимизации энергии, будет малой в ферромагнитном состоянии (требуется минимизировать  $V$ ), и большой в парамагнитном состоянии (теперь требуется минимизировать  $U$ ). Это такое же рассуждение, как и для  $NiS$  (§ 5.8). Эффект хорошо виден из зависимости  $M$  от  $H$ , полученной Адачи и др. (1970) и показанной на рис. 5.27. Резкий рост  $M$  с полем должен быть обусловлен видом кривой энергия — поле (рис. 3.9).

Возможно, более удивительным является образование антиферромагнитной фазы для сплавов, богатых Se; для них ширина полосы должна быть большой и энергия  $U$ , если она вообще есть, уменьшается. Мы считаем, что расщепление, вызванное кристаллическим полем, здесь мало по сравнению с шириной полосы  $B$ , так что происходит постепенный переход к высокоспиновому состоянию, что увеличивает тенденцию к антиферромагнетизму.

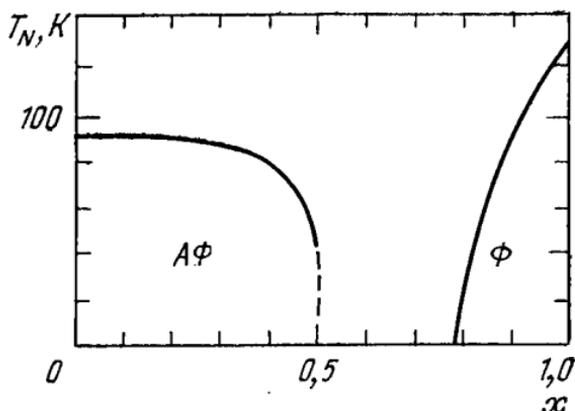


Рис. 5.26. Магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{Co}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  (Адачи и др., 1970).

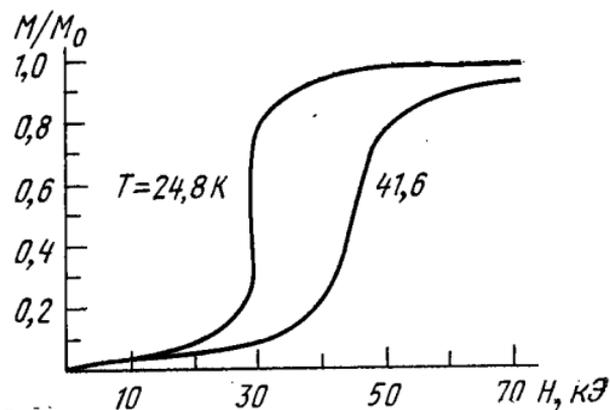


Рис. 5.27. Зависимость магнитного момента  $M$  системы  $\text{Co}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  в парамагнитной области от напряжения поля  $H$  (рассчитано на основании данных, приведенных в работе Адачи и др., 1970).  $M_0$  — экстраполированные значения магнитного момента насыщения при  $T = 0$  К.

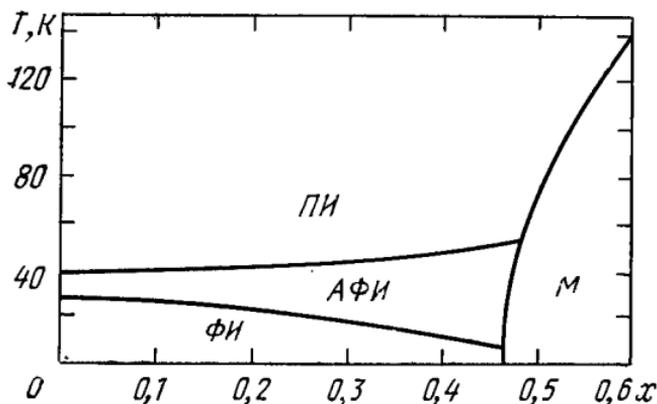


Рис. 5.28. Фазовая диаграмма металл — полупроводник для  $\text{Ni}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$ .

Систему  $Ni(S_{1-x}Se_x)_2$  исследовали Джерретт и др. (1973); фазовая диаграмма показана на рис. 5.28. Так как здесь мы имеем переход металл — изолятор (в отличие от  $NiS$ ), то, вероятно, уже дело вкуса, считать ли, что происходит скачкообразное изменение момента примерно от  $2\mu_B$  до нуля, или скачкообразное изменение числа носителей, как в  $V_2O_3$ . В любом случае, как мы установили в § 4.9, должен существовать переход первого рода, а следовательно, и двухфазная область вблизи перехода. Это делает особенно интересными кривые температурной зависимости сопротивления, воспроизведенные на рис. 5.29 из работы Бушара, Гиллсона и Джерретта (1973). Для концентрации  $x = 0,45$ , что должно соответствовать полупроводниковой области,  $\rho$  стремится к постоянной величине ( $\approx 10^{-1}$  Ом·см), лежащей значительно ниже нашего «минимума металлической проводимости» (§ 1.7). Мы полагаем весьма вероятным, что это есть след-

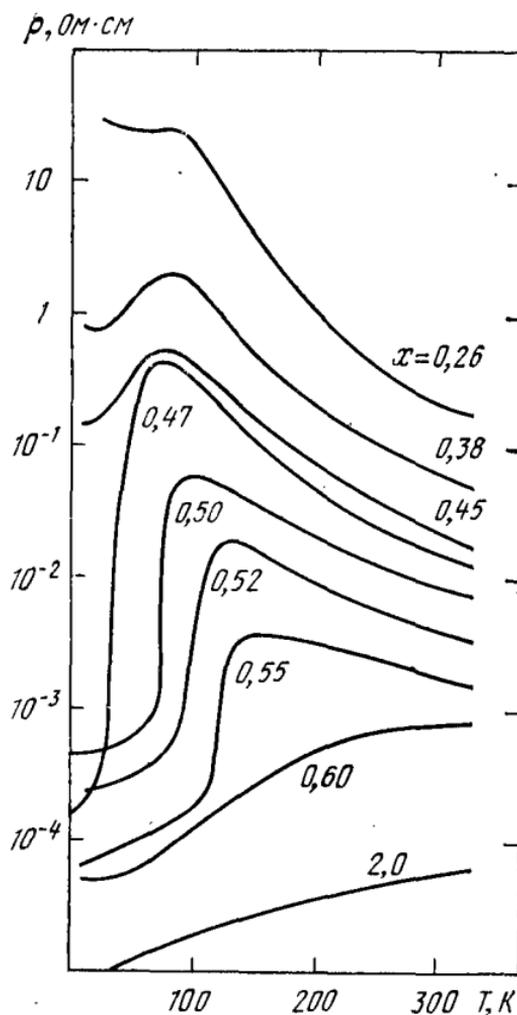


Рис. 5.29. Температурная зависимость удельного сопротивления для монокристаллов  $Ni(S_{1-x}Se_x)_2$  (Бушар и др., 1973).

ствие близости двухфазной области, и что существуют флуктуации состава, так что может быть применена теория просачивания (§ 1.8). Этой проблеме следует посвятить дальнейшие исследования.

## ПЕРЕХОДЫ МЕТАЛЛ — ИЗОЛЯТОР В ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ДРУГИХ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ

---

### § 6.1. Легированные полупроводники

Одним из наиболее известных примеров перехода металл — изолятор, обусловленного корреляцией, является переход в легированных полупроводниках при низких температурах, когда изменяется концентрация доноров или акцепторов. Для проверки теорий эта система имеет то преимущество, что распределение доноров в пространстве не будет меняться при переходе, и, во всяком случае для мелких центров, таких как фосфор в кремнии и германии, картина не будет усложняться из-за каких-либо заметных искажений решетки посетителями, поскольку их орбиты достаточно велики. С другой стороны, центры распределены в пространстве хаотически. Поэтому мы должны изменить наши рассуждения об эффектах корреляции, приведенные в гл. 4, чтобы учесть влияние этого беспорядка. Следовательно, необходимо объединить теорию, изложенную в § 1.7, в которой обсуждалась андерсоновская локализация, с рассмотрением эффекта корреляции.

Состояние эксперимента относительно легированных полупроводников выглядит следующим образом. Мы обсудим полупроводники *n*-типа, а именно, кремний или германий, содержащие фосфор (Si:P и Ge:P), которые были тщательно исследованы. При низкой концентрации доноров, последние пренебрежимо слабо взаимодействуют друг с другом; каждый из них представляет собой парамагнитный центр, дающий вклад в восприимчивость, равный  $\mu^2/k_B T$ . Для возбуждения электрона в полосу проводимости необходима энергия, которую мы обозначим через  $\varepsilon_1$ . Пользуясь водородной моделью, получим

$$\varepsilon_1 = \frac{m^* e^4}{2 \hbar^2 \kappa^2},$$

а радиус орбиты  $a_H$  описывается формулой

$$a_H = \frac{\hbar^2 \kappa}{m^* \epsilon^2},$$

где  $m^*$  — эффективная масса, а  $\kappa$  — диэлектрическая проницаемость\*). Именно большая величина радиуса  $a_H$  (порядка 30 Å), заставляет предположить, что электрон очень мало искажает решетку. В § 6.4 мы сопоставим это с противоположной ситуацией в окислах переходных металлов.

Если концентрация доноров  $s$  возрастает, возникают три новых явления. Первое из них — это примесная проводимость, которая определяет механизм проводимости при низких температурах; природу его впервые установили Хунг и Глейссман (1950). При низких концентрациях примесная проводимость имеет место только если образец «скомпенсирован»\*\*) — иными словами, если он содержит, кроме доноров, некоторое количество акцепторов, так что не все донорные центры заняты даже при нулевой температуре. Примесная проводимость — это процесс, при котором электрон туннелирует от заполненного донора к пустому. Если бы все доноры были заполнены, то они не могли бы делать этого, по причинам, которые объяснены в гл. 4. Однако, в той же главе мы объясняли, что кристаллическая решетка из одноэлектронных атомов будет всегда металлической, если число электронов нецелое. Тот же вывод справедлив и для легированных и скомпенсированных полупроводников там, где нет андерсоновской локализации, обусловленной неупорядоченным характером потенциальной энергии, создаваемым как хаотическим расположением примесных центров, так и хаотическим полем заряженных акцепторов. Если же андерсоновская локализация наступает вследствие одной или обеих причин, то проводимость связана с термически активированными перескоками, как мы описывали это в § 1.7.

Первое описание проводимости с этой точки зрения дали Миллер и Абрахамс (1960). Вероятность перескоков имеет

---

\*) Для модификации этих формул, учитывающих истинную зонную структуру, см. Кош, Латтинжер (1955) и Лэмперт (1955).

\*\*) Как мы покажем ниже, при высоких концентрациях в «примеснужоной» области, она не зависит от концентрации.

вид

$$v_{\text{фон}} \exp\left(-2\alpha R - \frac{\epsilon_3}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $\alpha = 1/a_H$ ,  $v_{\text{фон}}$  — зависит от электрон-фононного взаимодействия, а  $\epsilon_3$  — некий средний энергетический интервал между ближайшими соседними узлами. При очень низких температурах, для которых типичный процесс перескока происходит не в ближайший соседний узел, можно ожидать появления перескоков с переменной длиной пробега, где  $\sigma$  зависит от температуры как  $T^{1/4}$  (§ 1.7).

Второе явление, наблюдающееся при росте концентрации, заключается в том, что становится заметным обменное взаимодействие между моментами на центрах, так что моменты ориентируются, как в аморфном антиферромагнетике. В § 3.10 обсуждены некоторые магнитные и тепловые эффекты, появления которых следует ожидать в этом случае, а наблюдаемый ЭПР-спектр описан в следующем параграфе.

Третий эффект состоит в появлении другого вида проводимости, плюс к тем ее видам, энергии активации которых равны  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_3$ . Этот новый вид проводимости имеет энергию активации, которую мы обозначим через  $\epsilon_2$ ; это энергия, необходимая для возбуждения электрона не в полосу проводимости, а на удаленный донор, который уже занят. Затем электрон может перемещаться от одного занятого донора к другому. Мы рассматриваем такой электрон, как электрон, движущийся в верхней хаббардовской полосе, используя обозначения гл. 4. Позже мы обсудим, будет ли это движение иметь характер перескоков или движения внутри полосы. Имеются лишь определенные области составов, где  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  достаточно отличаются, чтобы их можно было разделить экспериментально (Фрицше, 1960; Дэвис, Комптон, 1965), но вблизи перехода металл — изолятор это всегда так.

На рис. 6.1 показана зависимость этих трех величин (Дэвис и Комптон, 1965) для случая малых компенсаций от среднего расстояния  $a$  между донорами.  $\epsilon_1$  падает с ростом концентрации, поскольку эффективная диэлектрическая проницаемость должна увеличиваться из-за присутствия других доноров (см. формулу для  $\epsilon_1$  в начале

параграфа \*)). Как будет показано,  $\epsilon_2$  плавно падает до нуля; переход металл — изолятор происходит, когда  $\epsilon_2$  исчезает. Для обсуждения поведения  $\epsilon_3$ , энергии активации

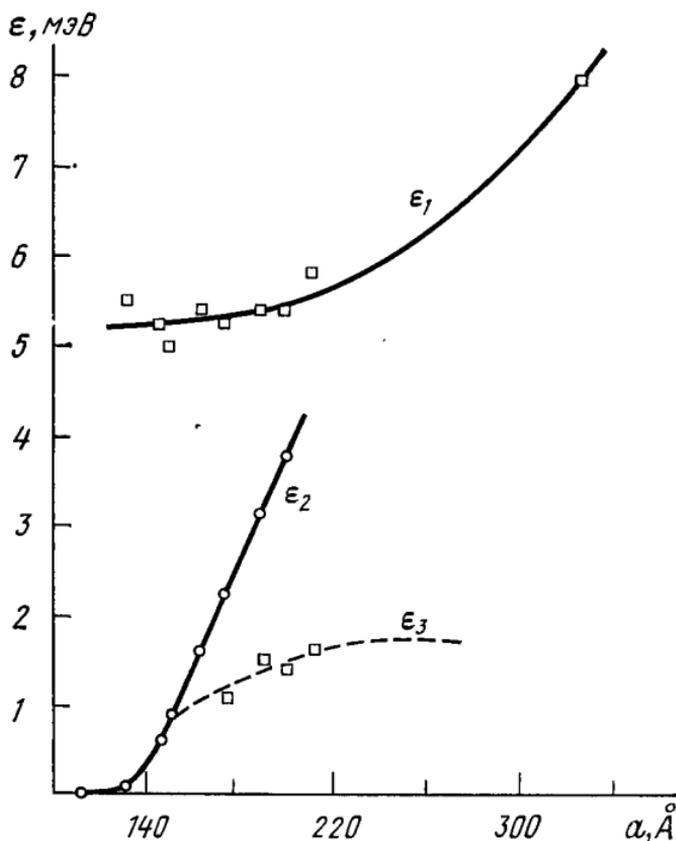


Рис. 6.1. Зависимость энергий активации  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_3$  от расстояния  $a$  между донорами в германии  $n$ -типа (Дэвис и Комптон, 1965). Для  $\epsilon_3$  пунктирная линия показывает проводимость, рассчитанную по механизму Миллера и Абрахамса (1960).

примесной проводимости, см., например, Мотт и Дэвис (1971, гл. 6).

При любом переходе металл — изолятор, обусловленном корреляцией, должен возникнуть вопрос, поднятый

\*) На это впервые указали Кастеллан и Зейтц (1951) и обсудили также Дсбай и Копвелл (1954). В более поздней статье Ноймарка (1972), в которой взаимодействие электрона с центрами рассматривается в приближении многих тел, сделано предположение, что представление вещества, содержащего доноры, как однородного

в § 4.9: происходит ли при переходе скачкообразное изменение числа носителей тока, и, тем самым, пужна ли энергия активации  $\epsilon_2$  для создания электрона и дырки? Из рис. 6.1 видно, что для легированного Si или Ge это не так. Причина этого будет обсуждена позже, но отсутствие скачка  $n$  сразу же заставляет предположить применимость модели Хаббарда к этим системам, так что в обозначениях гл. 4, можно записать

$$\epsilon_2 \approx U - B,$$

а условием перехода является  $U \approx B$ . Мы уже видели в гл. 4, что, в пренебрежении беспорядочным распределением центров, это приводит к формуле (гл. 4, формула (11))

$$n^{1/2} a_{II} \approx 0,2. \quad (2)$$

Формула (2) хорошо согласуется с экспериментом, особенно если ее видоизменить так, чтобы учесть истинную форму полосы проводимости в кремнии и германии (Бергрэн, 1973). Это показано в табл. 6.1, где приведены наблюдаемые и вычисленные значения  $n$ . Более того, мы

Таблица 6.1 (Бергрэн, 1973)

Матрица	Допор	$\epsilon_1$ (эВ)	$n$ (расч.), $10^{18}$ см $^{-3}$	$n$ (экспер.), $10^{18}$ см $^{-3}$
Si	Li	0,033	2,4	—
	Sb	0,039	3,2	—
	P	0,044	3,9	3,0
	As	0,049	4,6	5,0
	Bi	0,069	8,0	—
Ge	Sb	0,0096	0,090	0,095
	P	0,0120	0,13	0,25
	As	0,0127	0,14	0,35

диэлектрика не может быть хорошим приближением. Кроме того, автор считает, что может произойти резкое падение энергии ионизации с ростом температуры, потому что свободные электроны до некоторой степени экранируют центры. Здесь есть некоторое сходство с теорией перехода металл — изолятор Фаликова и Кимбалла (1969), которую мы обсуждали в гл. 1. Что касается эксперимента, то область температур, для которых можно наблюдать  $\epsilon_1$ , заметно снижается с ростом концентрации центров, а спад этой величины к нулю не установлен.

должны ожидать из данной модели линейного падения  $\epsilon_2$ , когда две хаббардовские полосы одновременно движутся и в конце концов перекрываются. «Хвост», показанный вблизи перехода металл — изолятор, как мы полагаем, обусловлен другим процессом, а именно перескоками между андерсоновскими

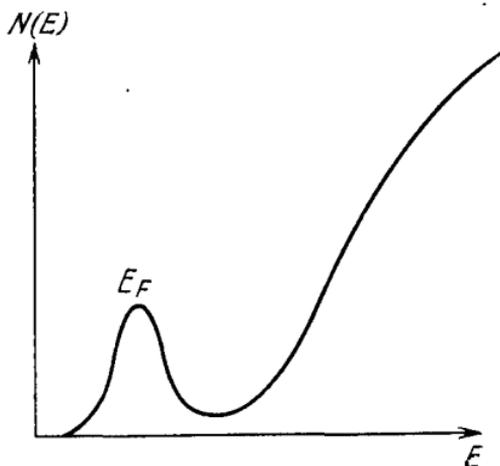


Рис. 6.2. Схематическое изображение примесной полосы, отделенной от полосы проводимости; впервые такую схему предложили Мотт и Твоуз (1961).

локализованными состояниями, по существу такими же, которые ответственны за  $\epsilon_3$ , о чем будет речь ниже.

При рассмотрении перехода металл — изолятор предполагается, что примесная полоса отделена от полосы проводимости (рис. 6.2) и сливается с ней при концентрациях, примерно в десять раз более высоких (Мотт, Твоуз, 1961; Александер, Холкомб, 1968; Мотт, 1972б; Бергрэн, 1973). Поэтому с нашей точки зрения пе-

реход металл — изолятор в этих системах осуществляется полностью внутри примесной полосы, и его следует обсуждать в терминах двухполосной модели или модели локализованных состояний, расположенных непосредственно под полосой проводимости.

Переходы металл — изолятор можно наблюдать в легированных полупроводниках не только при изменении концентрации, но также и при: 1) одноосном напряжении, которое изменяет радиус орбиты (Фрицше, Куевас, 1960; Мора, Бермон, Поллак, 1972); 2) внесении в магнитное поле, которое создает тот же эффект (Штрауб и др., 1968). Адамс, Лук, Браун и Локер (1971) нашли таким способом, что переход в CdS, легированном кадмием, осуществляется в области концентраций  $5 \cdot 10^{17}$ — $1,6 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и что полосы сливаются при  $2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

Другие примеры для обоих случаев будут приведены в последующих обсуждениях.

### § 6.2. Модель перехода металл — изолятор в легированных полупроводниках

Начнем с рассмотрения случая малых концентраций доноров, когда система далека от перехода металл — изолятор. На рис. 6.3 показана плотность состояний в двух хаббардовских полосах; нижняя представляет собой спектр энергий «дырки», когда электрон удален с одного

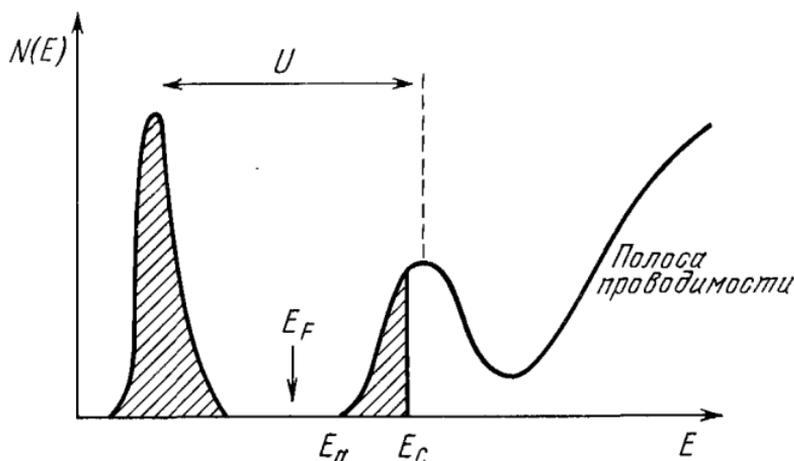


Рис. 6.3. Плотность состояний в двух хаббардовских полосах, когда энергия  $U$  расщепила примесную полосу, показанную на рис. 6.2. Заштрихованы андерсоновские локализованные состояния.  $E_F$  — энергия Ферми,  $E_c$  — край подвижности.

из доноров. В нескомпенсированном образце ширина полосы будет определяться интегралом перекрытия  $I$  и локализацией за счет изменения  $I$  с расстоянием между центрами (§ 1.7)\*); для сильно скомпенсированных образцов хаотическое поле  $\approx e^2/\kappa R$  будет играть основную роль. Мы можем предположить, что все состояния в нижней полосе будут локализованы в андерсоновском смысле, и движение «дырок», существующее из-за компенсации, будет иметь для примесной проводимости энергию активации  $\epsilon_3$ . Верхняя хаббардовская полоса, изображающая спектр энергий избыточного электрона, движущегося от донора к донору, будет шире; в ее «хвосте» несомненно будет ан-

\*) И несомненно также хаотическими ориентациями моментов; эта задача еще не решена теоретически.

дерсоновская локализация, и, как в § 1.7, мы вводим энергию  $E_c$ , разделяющую локализованные и протяженные состояния. Следует ожидать, что энергия  $\epsilon_2$  при высоких температурах равна  $E_c - E_F$ , а при низких температурах равна  $E_a - E_F$ , точно также как для аморфного кремния, описанного в § 1.9. При низких температурах носителями тока будут электроны, возбужденные до энергий  $E_a$

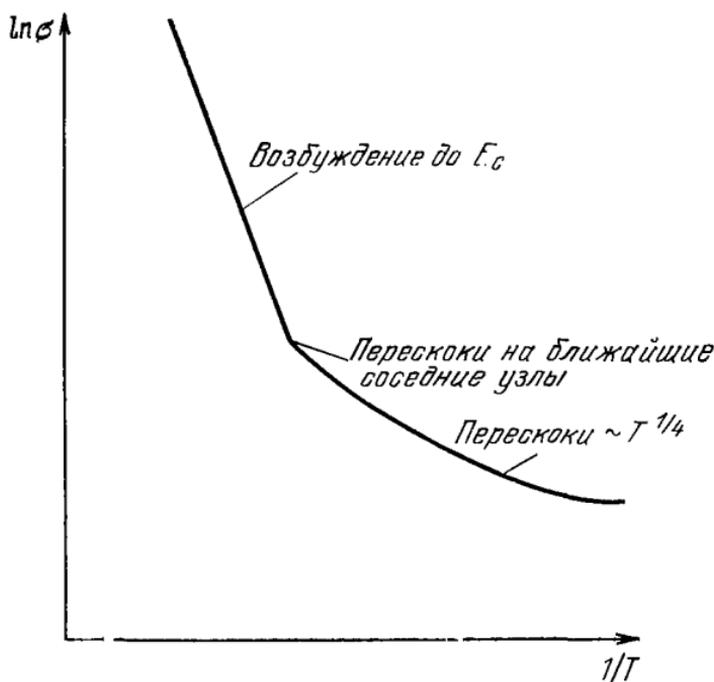


Рис. 6.4. Излом на кривой зависимости  $\ln \sigma$  от  $1/T$ , ожидаемый для плотности состояний, показанной на рис. 6.3.

(рис. 6.3), так что на кривой зависимости  $\ln \sigma$  от  $1/T$  должен наблюдаться такого же рода излом, как и для некоторых аморфных полупроводников; это проиллюстрировано на рис. 6.4. Поллак (1964) воспользовался результатами Д'Алтроя и Фзна (1956), которые показали, что проводимость с энергией активации  $\epsilon_2$  не возрастала с частотой; он высказал предположение, что в исследованном интервале температур возбуждение происходит на край подвижности  $E_c$ , но это отнюдь не обязательно при всех условиях.

С ростом концентрации интегралы перекрытия  $I$  будут становиться больше, и, значит, две хаббардовские полосы

будут расширяться. Точно также в скомпенсированных образцах член  $e^2/\kappa R$ , который возможно, оказывает наиболее важное влияние на ширину хаббардовских полос, будет возрастать из-за уменьшения  $R$ . Следовательно, энергия  $\varepsilon_2$ , которую по-прежнему можно определить как  $|E_c - E_F|$ , будет уменьшаться.

Если концентрация продолжает возрастать, то две хаббардовские полосы будут перекрываться как на рис. 6.5.

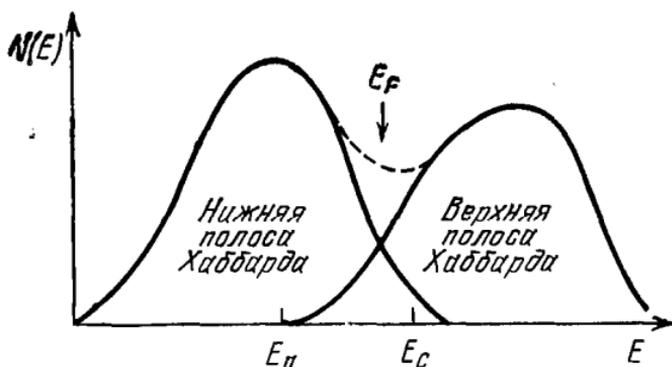


Рис. 6.5. Две перекрывающиеся хаббардовские полосы.  $E_a$  и  $E_c$  показаны для двух полос по отдельности.

Но это не означает, как в случае кристаллов, что имеет место переход металл — изолятор. «Хвосты» полос, где состояния локализованы в андерсоновском смысле, будут перекрываться в первую очередь, и, хотя плотность состояний  $N(E_F)$  тогда конечна, состояния с энергией, равной энергии Ферми, локализованы. Переход металл — изолятор происходит, когда состояния на уровне  $E_F$  уже не локализованы. Это означает, что в легированных полупроводниках переход металл — изолятор (моттовский) имеет все свойства андерсоновского перехода. Это утверждение справедливо независимо от того, скомпенсировано вещество или нет.

Когда две полосы перекрываются, как на рис. 6.5, но состояния на уровне  $E_F$  еще локализованы, система обладает различными интересными свойствами (Мотт, 1972б).

а) При достаточно низких температурах всегда ожидается существование проводимости, обусловленной пере-

скоками с переменной длиной свободного пробега, так что

$$\sigma = \text{const} \cdot \exp(-Q/T^{1/4}). \quad (3)$$

б) Если мы по-прежнему определим  $\varepsilon_2$  как

$$\varepsilon_2 = |E_c - E_F|,$$

то  $\varepsilon_2$  будет энергией активации для проводимости, не связанной с перескоками, и она должна *линейно* спадать к нулю при переходе металл — изолятор. На рис. 6.6 показан тот тип поведения  $\varepsilon_2$ , которого можно ожидать для этой величины.

в) Так как плотность состояний  $N(E_F)$  конечна, то вещество должно иметь паулиевскую восприимчивость, причем эта восприимчивость и  $N(E_F)$  должны плавно меняться при переходе. То, что это так, видно из ЭПР измерений восприимчивости, выполненных Уе и Маекава (1971) и воспроизведенных на рис. 6.7.

г) Хотя паулиевская восприимчивость изменяется непрерывно, сдвиг Пайта К падает скачком. Результаты Сасаки, Икехата и Кубайяши (1973) показаны на рис. 6.8. Объяснение этого явления такое же, какое было дано в гл. 1 (рис. 1.27) для любого андерсоновского перехода. Подобное поведение обнаружили Адамс и др. (1971) для сульфида кадмия.

д) В области, где две полосы перекрываются, Моригаки с сотрудниками наблюдали усиленную «ЭПР-проводимость» (Моригаки, Тойотоми, 1971а, б; Моригаки, Онда, 1972; Тойода, Хайяши, 1972). Область энергий, где это происходит, показана на рис. 6.9. Объяснение, данное Моттом (1972б), состоит в том, что спины, которые поглощают энергию радиочастотного поля, передают эту энергию электрону в состоянии, близком к  $E_F$ , давая ему возможность совершить перескок на какой-либо возможно удаленный узел, обладающий подходящей энергией. Для перескоков с переменной длиной свободного пробега особо следует подчеркнуть, что электрон может использовать поглощенную энергию любой величины для увеличения своей подвижности.

Если переход металл — изолятор является переходом андерсоновского типа, как описано выше, то можно спросить, почему формула (1) столь успешно предсказывает концентрацию. Причина заключается в том, что «поперечное

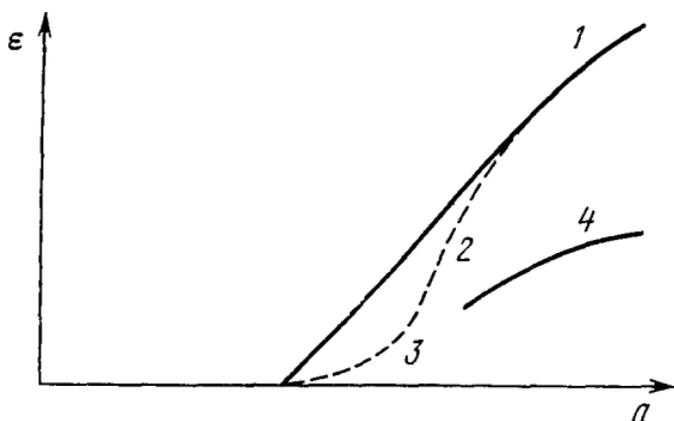


Рис. 6.6. Энергии активации: 1 —  $\epsilon_2$  (возбуждение на край подвижности), 2 —  $E_a - E_F$  (до перекрытия полос); 3, 4 — перескоки электронов на уровень Ферми. 3 соответствует случаю, когда полосы перекрываются, и процесс может идти без компенсации, 4 соответствует примесной проводимости, когда полосы не перекрываются; 3 и 4 представляют собой энергии активации, которые постоянны только в конечной области  $T$ , а затем зависят от температуры по закону  $T^{1/4}$ .

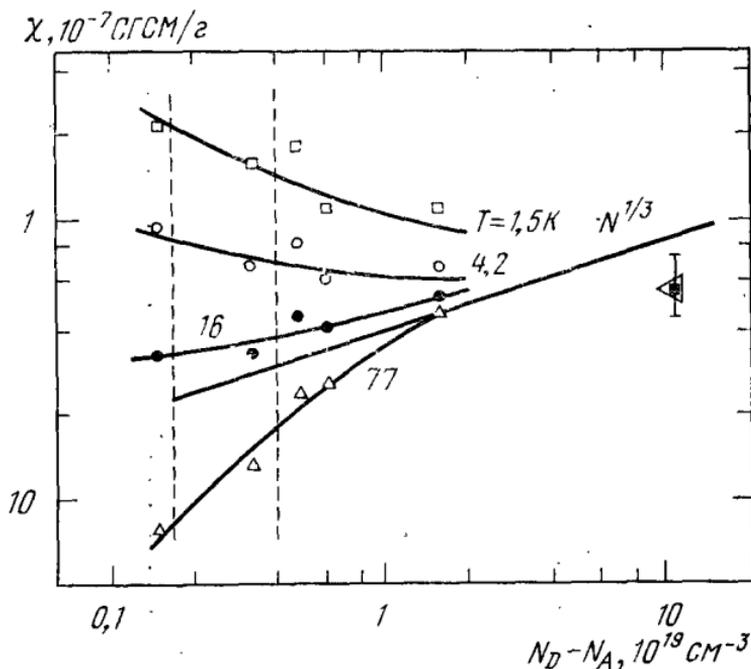


Рис. 6.7. Зависимость восприимчивости при различных температурах от разности концентраций доноров  $N_D$  и акцепторов  $N_A$  (Уе и Маэкава, 1971). Правая вертикальная линия показывает концентрацию при переходе металл — изолятор.

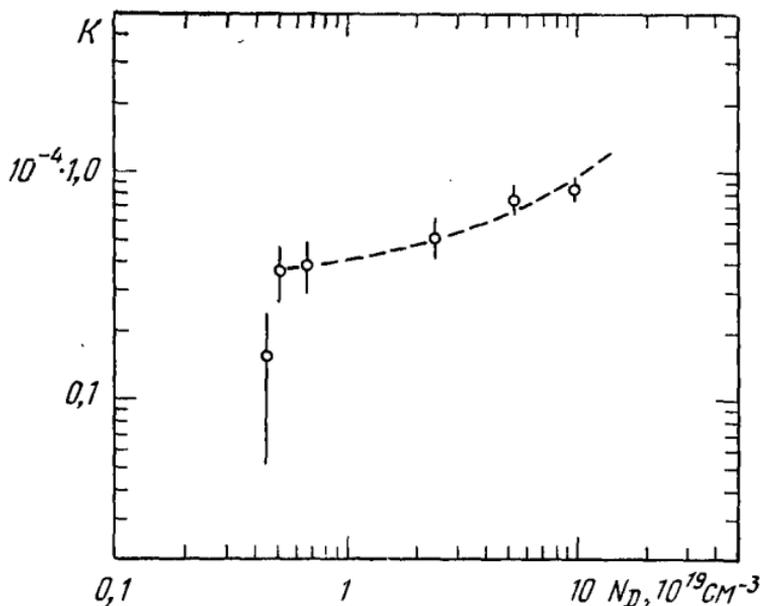


Рис. 6.8. Найтовский сдвиг  $K$  в соединении Si : P при переменной концентрации фосфора. Пунктирная линия указывает значения, выведенные из наблюдаемой восприимчивости при постоянной величине  $|\psi(0)|^2$  (Сакаи и др., 1973).

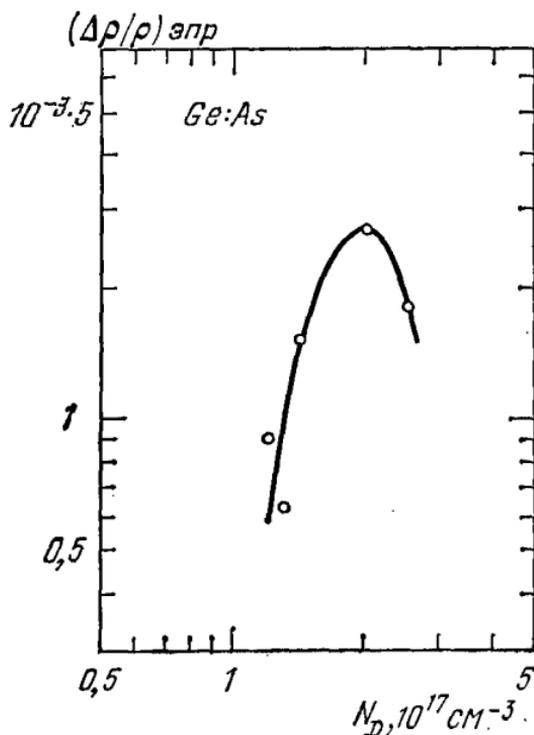


Рис. 6.9. Зависимость  $\Delta\rho/\rho$  для увеличенной ЭПР-проводимости от концентрации As в сплаве Ge : As (Моригаки и Онда, 1972).

разупорядочение», обусловленное хаотическим распределением центров, создает лишь малые «хвосты» (§ 1.7). На рис. 6.9 видно, что область концентраций, когда имеется перекрытие, но состояния еще локализованы, очень мала, вероятно, от  $10^{17}$  до  $3 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$  в Ge:As.

И наконец, обсудим существование магнитных моментов. Наиболее ясные доказательства в этом вопросе получены из ЭПР-сигналов; некоторые результаты Моригаки и Маекава (1972) для сплавов Si:P показаны на рис. 6.10. При низких концентрациях две линии, расщепленные сверхтонким взаимодействием с ядром фосфора, обусловлены электронами в изолированных центрах. При более высоких концентрациях обнаруживаются сигналы, обусловленные близкими парами (возбужденными температурой до триплетного состояния) и группировками из трех электронов. Затем мы попадаем в область концентраций (кривые б) и в)), когда вещество ведет себя как аморфный антиферромагнетик, описанный в § 3.10; наблюдается одна линия, но в нашем распоряжении нет теоретического анализа возбуждений аморфных антиферромагнетиков, что не позволяет интерпретировать ширину линии. Если аморфный антиферромагнетик имеет температуру Нееля  $T_N$  (сравните с рис. 3.21), то следует ожидать быстрого падения интенсивности (т. е. восприимчивости) выше  $T_N$ ; измерения Уе и Маекава (1971) действительно обнаруживают быстрое падение интенсивности выше 1,4 К. Измерения при очень низких температурах (ниже точки

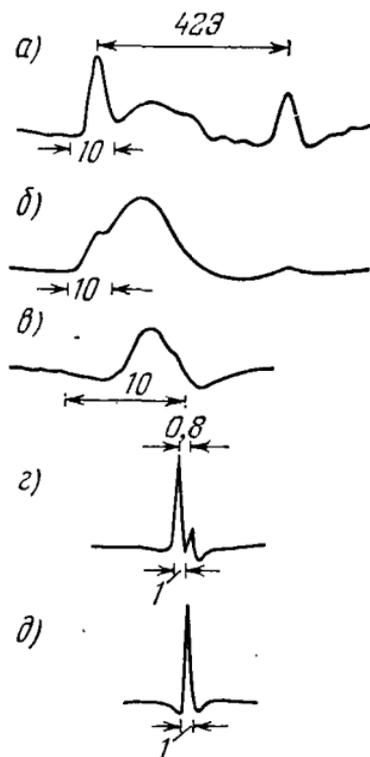


Рис. 6.10. Спектры ЭПР, полученные на нескомпенсированном Si:P, при 1,5 К и 46 ГГц. Цифры указывают ширину линий в эрстедах (Моригаки и Маекава, 1972). Концентрации в  $10^{17}$  см $^{-3}$ : а) 2,46; б) 4,74; в) 6,26; г) 1,74; д) 21,0.

Нееля) должны обнаружить падение восприимчивости с *понижением*  $T$ . Кривая  $г$ ) соответствует области концентраций, где полосы перекрываются, так что можно ожидать появления линий ЭПР за счет паулиевского парамагнетизма; ее расщепление, наблюдавшееся только в сильных полях, не объяснено\*). Кривая  $д$ ) дает паулиевскую линию, когда вещество является почти металлическим.

Можно ожидать, что металлическое состояние вблизи перехода будет сильно коррелированным. Этим объясняется (если воспользоваться теорией Бринкмана — Райса, гл. 4) рост в ЭПР (паулиевской) восприимчивости с уменьшением концентрации в сторону перехода\*\*), а также в области, где полосы перекрыты, но состояния локализованы (рис. 6.7). Уе и Маекава обсудили сильную зависимость восприимчивости от  $T$  в этой области концентраций и приписали ее свободным моментам. Поскольку мы утверждаем, что свободные моменты не могут существовать в металле, и, возможно, они также отсутствуют и в том случае, когда  $N(E_F)$  конечна, то модель Бринкмана — Райса для сильно коррелированной хаотической совокупности центров будет отличаться от этой модели для кристалла в том отношении, что резонансная частота  $\omega_K$  моментов должна меняться от одного центра к другому; она, естественно, будет ниже, если центр относительно изолирован. Хотя свободные моменты не могут существовать в металле, но возможен широкий набор величин  $\omega_K$ , так что при конечных температурах электронный газ ведет себя, как если бы он имел почти свободные моменты, что и нашли Уе и Маекава (1971).

Если плотность состояний  $N(E_F)$  конечна и состояния локализованы в андерсоновском смысле, то, как мы показали в § 2.8, всегда будут присутствовать волны спиновой плотности, которые могут привести к уширению линий ЯМР или ЭПР. Нам неизвестен какой-либо теоретический анализ влияния этих волн.

Подытожим теперь имеющийся экспериментальный

\*) Возможно, что здесь магнетизм Паули и антиферромагнитные моменты оба дают ЭПР-поглощение с различными значениями  $g$ .

\*\*) С другой стороны, Бриант и Кизом (1961) не нашли для  $Ge : Sb$  увеличения электронной теплоемкости при концентрации  $4,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

материал относительно поведения проводимости при переходе металл — изолятор. Впервые изменение  $\sigma$  по закону

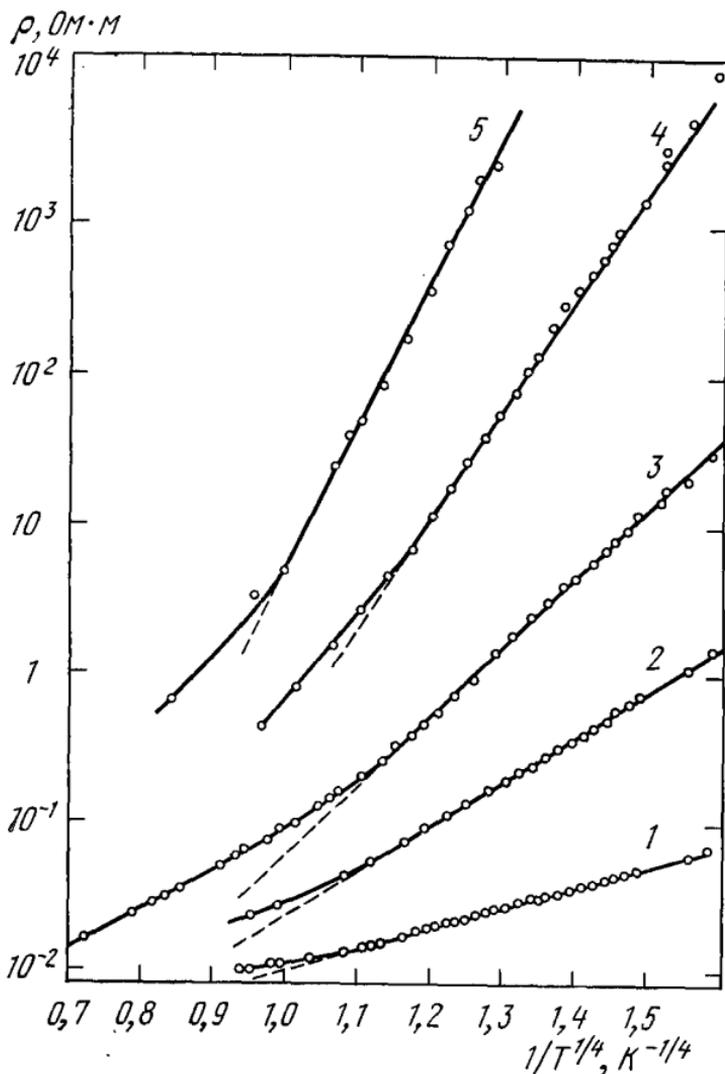


Рис. 6.11. Зависимость  $\rho$  от  $1/T^{1/4}$  для различных концентраций донора в германии n-типа (Аллен и Адкинс, 1972). Компенсация наступает в области от 0,12 до 0,28. Концентрация донора в  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>: 1 — 4,7; 2 — 3,5; 3 — 1,5; 4 — 2,2; 5 — 1,8.

$T^{1/4}$  в легированных полупроводниках наблюдали Аллен и Адкинс (1972); они изучали легированный и *скомпенсированный* германий непосредственно вблизи перехода

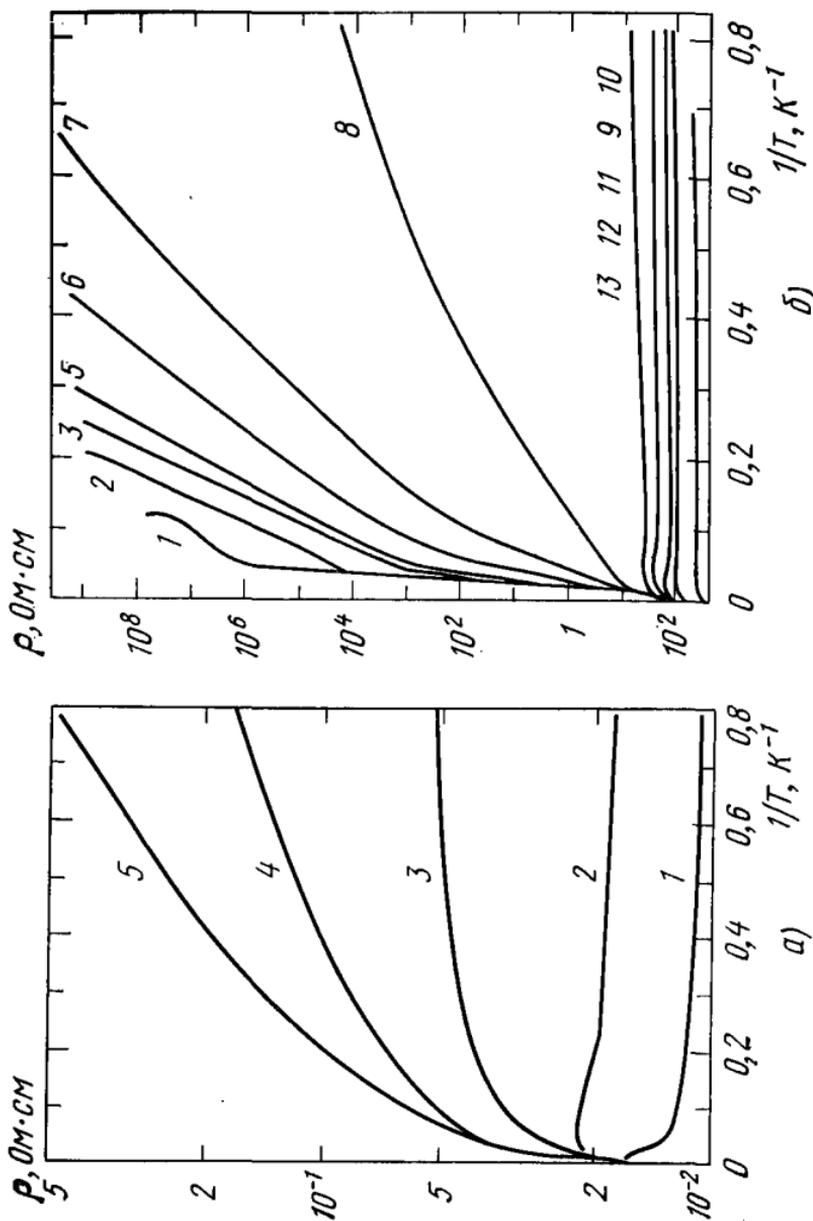


Рис. 6.12. а) Удельное сопротивление Si : В полупроводника р-типа ( $N_A = 8,05 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) как функция  $1/T$  для различных относительных растяжений (Мора и др., 1972). Напряжения ( $\cdot 10^9$  дин/см $^2$ ): 1 — 0; 2 — 16,1; 3 — 3,86; 4 — 9,00; 5 — 6,45. б) Удельное сопротивление Si : В, как функция  $1/T$  (Стаунтон, 1970).  $N_A \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-3}$ : 1 — 0,109; 2 — 0,278; 3 — 1,10; 5 — 1,71; 6 — 2,46; 7 — 3,31; 8 — 4,28; 9 — 5,82; 10 — 6,69; 11 — 8,05; 12 — 10,0; 13 — 22,6.

со стороны изолятора вплоть до температур 0,05 К (см. также Аллен, Валлис, Адкинс, 1974). Некоторые их результаты показаны на рис. 6.11. Скомпенсированный германий был выбран для получения «чистого» андерсоновского перехода при условиях, где хаббардовская энергия  $U$  не даст качественного эффекта. Лишь позднее поняли, что закона  $T^{1/4}$  следует ожидать в отсутствие компенсации, и это было показано, по крайней мере качественно, в классической работе Яманучи, Мицугучи и Сасаки (1967). С такой точки зрения обзор этой работы дан у Мотта (1972б). Явление видно яснее на поведении Si:V при одноосном растяжении. На рис. 6.12, а показаны результаты Мора, Бермона и Поллака (1972), из которых видно, что вещество претерпевает переход металл — изолятор, причем со стороны изолятора наблюдается нечто похожее на зависимость от  $T^{1/4}$ . На рис. 6.12, б показано сопротивление того же вещества при различных составах, и опять оно обнаруживает переход металл — изолятор и качественно поведение  $T^{1/4}$ .

Интересно было найти аналогичное поведение в совсем иных веществах. Автор настоящей монографии (1972б) интерпретировал результаты Думаса (Думас, 1972; Думас, Шленкер, 1974), полученные им на системе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Se}$ , как переход этого типа, причем трехвалентный ион  $\text{Nd}^{3+}$  создает глубокий донорный уровень при примерно 0,4 эВ и переход металл — изолятор наблюдается при  $x \approx 0,1$ ; некоторые результаты, иллюстрирующие это поведение, показаны на рис. 6.13 и 6.14.

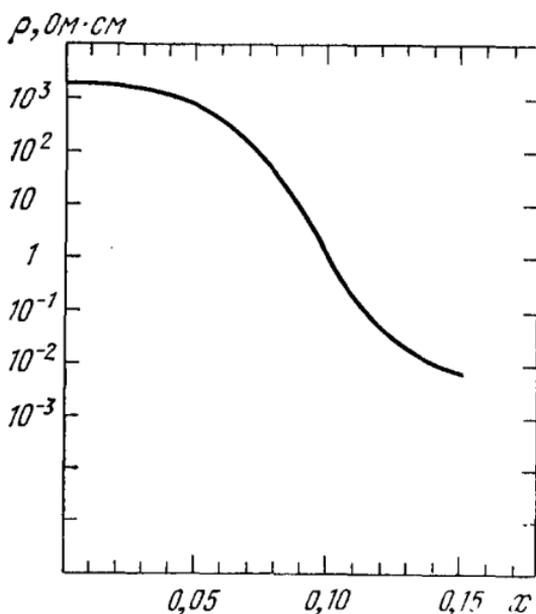


Рис. 6.13. Зависимость удельного сопротивления  $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Se}$  при 300 К от  $x$  (Думас, 1972).

Что касается постоянной Холла  $R_H$ , то у нас нет теории для меняющейся области применимости закона  $T^{1/4}$ , но, вероятно, энергия активации для холловской подвижности должна быть малой. На рис. 6.15 показана  $R_H$  для Si:P, измеренная в работе Ямаучи и др. (1967). Видно, что  $R_H$  следует классической формуле

$$R_H = \frac{1}{nes} \quad (4)$$

в металлической области; отклонения от нее происходят, когда начинаются перескоки, и, следовательно, при переходе металл — изолятор. Если металлический газ сильно коррелирован, то этот переход очевидно не влияет на постоянную Холла.

Наличие компенсации ставит различные проблемы. Для сильно скомпенсированных образцов энергия активации  $\epsilon_2$  не исчезает полностью при переходе (Мотт, Дэвис, 1971, гл. 6). Это впервые интерпретировали Мотт и Дэвис (1968), как следствие андерсоновской локализации, возникающей за счет хаотического поля акцепторов. Однако экспериментально наблюдаемый факт, что величина  $N_D$  для перехода металл — изолятор мало зависит от концентрации  $N_A$  неосновных носителей, никак явно не следует из приведенных до сих пор рассмотрений. Мотт и Дэвис (1968) объяснили этот факт с помощью формулы (2), предположив, что отталкивающее поле заряженных акцепторов «изгоняет» металлические электроны из их объема, так что  $n$  в формуле (2) (число электронов в единице доступного им объема) равно  $N_D$  и не зависит от  $N_A$ . Моригаки и Тойотоми (1971а, б), сравнивая смещения ЭПР-пигов для сильно скомпенсированных и некомпенсированных образцов, пришли к тому же выводу, а именно, что средняя локальная плотность доноров, принимающих участие в резонансе, не зависит от  $N_A^*$ .

---

\*) В обзоре Шкловского и Эфроса (1975) по «теории протекания и проводимости сильно неоднородных сред» помимо цитированных в данной книге в § 6.2 работ, имеются ссылки на ряд других советских и зарубежных статей, посвященных проблеме перехода металл — диэлектрик перколяционного типа в неупорядоченных системах, подобной системе примесей в легированном полупроводнике (или бронзам). (Прим. ред.)

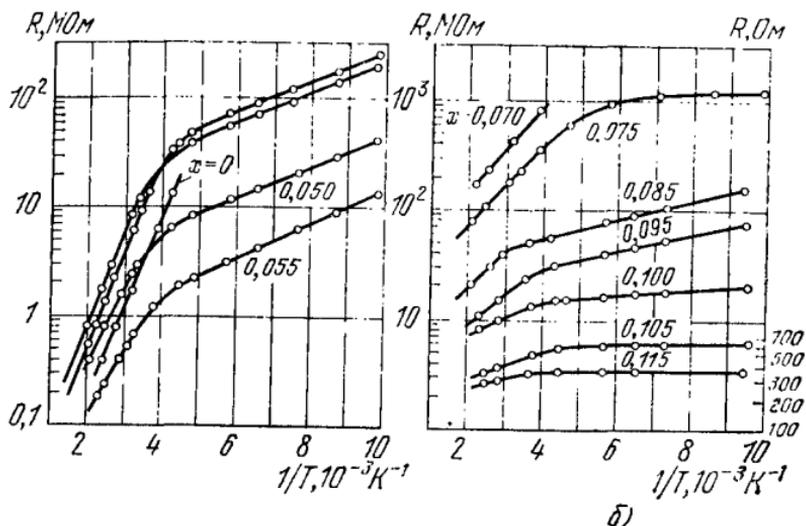


Рис. 6.14. Зависимость сопротивления пленок  $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Se}$  от  $1/T$  для различных значений  $x$ .

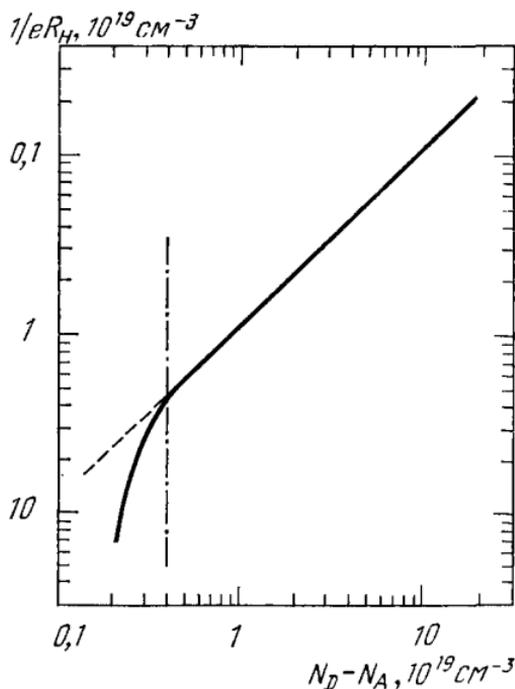


Рис. 6.15. Зависимость холловской электронной концентрации от разности концентраций  $N_D - N_A$  для различных составов Si : P при 4,2 К (Яманучи и др., 1967).

### § 6.3. Металлическая примесная полоса

Согласно приближению сильной связи ожидается, что на металлической стороне от перехода существует примесная полоса, отделенная от полосы проводимости. Возвращаясь к рис. 6.5, мы видим две перекрывающиеся хаббардовские полосы, дающие минимум на кривой плотности состояний для носителей тока. Как и в § 1.6 (формула (44)), введем множитель  $g$ , определяемый выражением

$$g = N(E_F)/N(E_F)_{св.}$$

Теперь первый вопрос, который мы должны задать относительно металлического Si:P вблизи перехода: являются ли атомы фосфора носителями фиксированных моментов, так что вещество представляет собой металлический аморфный антиферромагнетик (подобно спиновому стеклу, § 3.10), или они создают сильно коррелированный электронный газ. Но не существует никаких доказательств наличия фиксированных моментов. Косвенное доказательство их отсутствия можно увидеть на рис. 6.15. Если полоса расщеплена фиксированными моментами, то мы считаем, что для постоянной Холла  $R_H$  в металлической области должна была бы быть справедлива формула Фридмана  $R_H = \text{const}/necg$ , в то время как в действительности  $R_H = 1/nec$ . Будем полагать, что фиксированных моментов нет, но для носителей тока существует псевдощель, хотя полная плотность состояний, а следовательно, и электронная теплоемкость и паулиевская восприимчивость увеличиваются.

Наиболее поразительное доказательство наличия псевдощели для носителей тока дали, несомненно, Вольф, Лоузи, Куллен и Комптон (1971), а также Мора, Бермон и Поллак (1972), которые использовали метод барьерного туннелирования для впрыскивания носителей в кремний и таким образом измерили плотность состояний. У нее наблюдается минимум при нулевом смещении, который становится более заметным, когда концентрация уменьшается в направлении к переходу; во второй ссылке указано, что этот эффект создается одноосным натяжением. В работе Фридмана и Мотта (1972) обсуждены аналогич-

ные результаты, полученные Мора, Бермоном и Лоферски (1971) на  $p$ -GaAs \*).

Что касается проводимости, то она, с нашей точки зрения, должна подчиняться формуле

$$\sigma = \frac{S_F e^2 g^2 a}{12\pi^3 \hbar},$$

где  $g$  — глубина псевдощели, а  $a$  — расстояние между центрами. «Минимум металлической проводимости» при

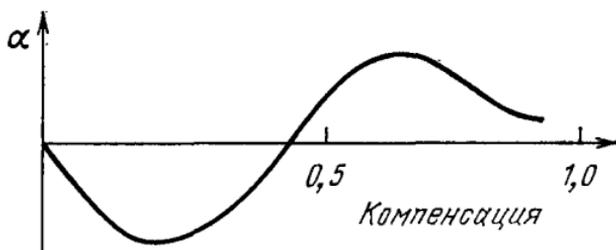


Рис. 6.16. Термо-э.д.с. вещества с перекрывающимися хаббардовскими полосами как функция компенсации (схематически).

переходе, выведенный из результатов Яманучи, Мицугучи и Сасаки (1967), по-видимому, примерно в три раза выше для нескомпенсированных, чем для сильно скомпенсированных образцов (Мотт, 19726). Причиной этого, как мы полагаем, является разница между «вертикальным» и «поперечным» разупорядочением, которая обсуждалась в § 1.7.

Измерения термо-э.д.с.  $\alpha$  должны дать самое ясное доказательство справедливости модели псевдощели;  $\alpha$  должна исчезать для нескомпенсированного образца, возрастать до максимума ( $p$ -подобного), а затем становиться  $n$ -подобной по мере роста компенсации (рис. 6.16). Зависимость такого типа наблюдается у  $VO_x$  (§ 6.5).

\*) В этой статье Фридмана и Мотта обсуждены также измерения постоянной Холла, выполненные Штраубом и др. (1968) на «металлических» образцах вблизи перехода в сильных магнитных полях. Фридман и Мотт полагали, что поле сжимает орбиты, попирая псевдощель. Сейчас мы считаем, что так как наблюдается аномалия эффекта Холла, должен происходить переход металл — изолятор, приводящий к отклонениям постоянной Холла от формулы (4).

Вернемся теперь к магнитным свойствам. Мы уже убедились, что за увеличенную восприимчивость вблизи перехода, которую наблюдали Уе и Маекава (1971) (она показана на рис. 6.7) ответственно усиление типа Бринкмана — Райса, обсуждавшееся в гл. 4. На рис. 6.17 показано изменение восприимчивости Si:P с температурой по Квирту и Марко (1973). Эта зависимость имеет обычный вид, ожидаемый для сильно коррелированного газа (рис. 4.10). Нам не кажется, что это следует обязательно интерпретировать в терминах свободных моментов. В предыдущем параграфе мы доказали, что, поскольку при нулевой температуре свободные моменты не могут существовать в металле, то частота  $\omega_K$ , с которой меняется направление момента, может изменяться от узла к узлу. Для относительно изолированных узлов частота  $\omega_K$  будет малой и всегда возможно, что существуют особые конфигурации, для которых следует пользоваться формулой Кондо ( $\omega_K \approx \omega_0 \exp\left(-\frac{E}{1/2\Delta}\right)$ ). В § 6.5 мы делаем аналогичное предположение для  $\text{VO}_x$ . Если такие узлы существуют, то, за исключением самых низких температур, они будут создавать восприимчивость типа Кюри. На проводимость они, вероятно, не оказывают серьезного влияния. Однако, возможно, они существенны для отрицательного магнитосопротивления, которое наблюдается в сильно легированных веществах (рис. 6.18). При объяснении этого явления возникает некоторая неопределенность. Вблизи перехода ожидается положительное магнитное сопротивление, пропорциональное  $H^2$  и обусловленное сжатием орбит. Мотт и Зинамон (1970) подчеркнули, что отрицательный член, также пропорциональный  $H^2$ , возникает следующим образом. Если  $\sigma \propto \{N(E_F)\}^2$  и псевдощель существует, то мы можем записать

$$\sigma(H) = \sigma(0) + \frac{1}{2}(\mu H)^2 \sigma'' + \dots,$$

и  $\sigma''$  будет положительной величиной. Однако, работа Косла и Фишера (1970), выполненная на вырожденном CdS, так же как и более ранняя работа Сасаки (1965) на Ge, показывают, что отрицательный член часто почти линеен по  $H$ . В настоящее время мы считаем, что сжатие орбиты может быть важнее, чем эффект псевдощели, так что в

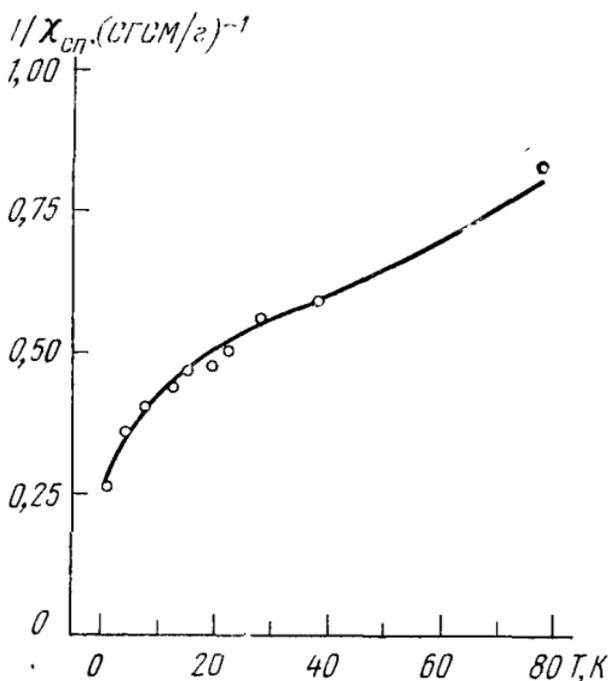


Рис. 6.17. ЭПР спиновая восприимчивость Si : P ( $5,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) (Квирт и Маро, 1973).

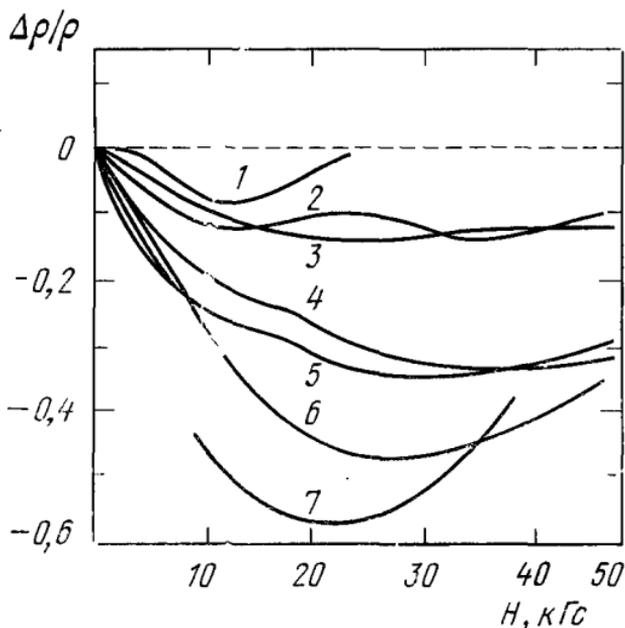


Рис. 6.18. Магнитосопротивление образцов Si : P для различных составов в металлической области (Александр и Холломб, 1968): 1 — 4,2 К,  $n = 4,43 \cdot 10^{18}$ ; 2 — 1,3 К,  $n = 2,42 \cdot 10^{20}$ ; 3 — 4,2 К,  $n = 2,42 \cdot 10^{20}$ ; 4 — 4,2 К,  $n = 2,422 \cdot 10^{18}$ ; 5 — 1,2 К,  $n = 2,422 \cdot 10^{18}$ ; 6 — 4,2 К,  $n = 8,02 \cdot 10^{18}$ ; 7 — 1,3 К,  $n = 8,02 \cdot 10^{18}$ .  $n = n_D - n_A$  в  $\text{см}^{-3}$ .

результате получается положительное магнитосопротивление, изменяющееся как  $H^2$ , и что отрицательное магнитосопротивление, как впервые предположил Тойозава (1962), обусловлено этими почти свободными моментами, т. е. моментами с низкой резонансной температурой (температурой Кондо)  $T_K$ . Линейный член, как мы полагаем, появляется вследствие беспорядочного изменения  $T_K$  следующим образом. При  $T = 0$  магнитосопротивление, обусловленное данным центром, насыщается в поле  $H$ , удовлетворяющем условию  $H\mu \approx k_B T_K$ . Если при насыщении имеет место увеличение сопротивления на  $c\Delta\rho$  (для концентрации  $c$ ), то магнитосопротивление будет пропорционально числу центров, которые испытали насыщение и, следовательно, будет пропорционально числу центров, для которых  $T_K < H\mu/k_B$ . Если мы сделаем предположение, что величины  $T_K$  распределены однородно, то отсюда будет следовать, что величина  $\Delta\rho$  отрицательна и линейна по  $H$ .

И наконец, возникает вопрос, происходит ли скачкообразное изменение  $n$  при изменении концентрации доноров. Из рис. 6.1 ясно, что у энергии активации  $\varepsilon_2$  не наблюдается скачка, а он должен был бы наблюдаться, если бы концентрация  $n$  менялась скачкообразно. Рассмотрим задачу следующим образом. По мере уменьшения концентрации возникает три возможности:

а) Вещество может стать аморфным металлическим антиферромагнетиком.

б) Число свободных носителей может скачком упасть до нуля.

в) На уровне Ферми может наступить андерсоновская локализация.

Мы полагаем, что в легированных полупроводниках в первую очередь должен осуществляться случай в) \*). А если это так, то мы докажем, что нет больше причины ожидать скачкообразного изменения  $n$ . Как только наступает андерсоновская локализация, появляются маленькие

---

\*) То же самое должно быть справедливо для систем типа жидкой ртути (§ 1.9), где переход является переходом андерсоновского типа. Здесь диэлектрическая проницаемость основной матрицы, обусловленная  $s - p$ -переходами, должна быть большой, так что любой скачок числа носителей будет малым; прежде чем он наступит, разупорядочение локализует носители.

по величине, но сильно взаимодействующие магнитные моменты (§§ 1.7 и 2.8), и по мере дальнейшего уменьшения концентрации будет происходить постепенный переход к обычному аморфному антиферромагнитному состоянию.

С другой стороны, для меньшей степени беспорядка всегда возможно, что  $n$  изменится скачком до наступления

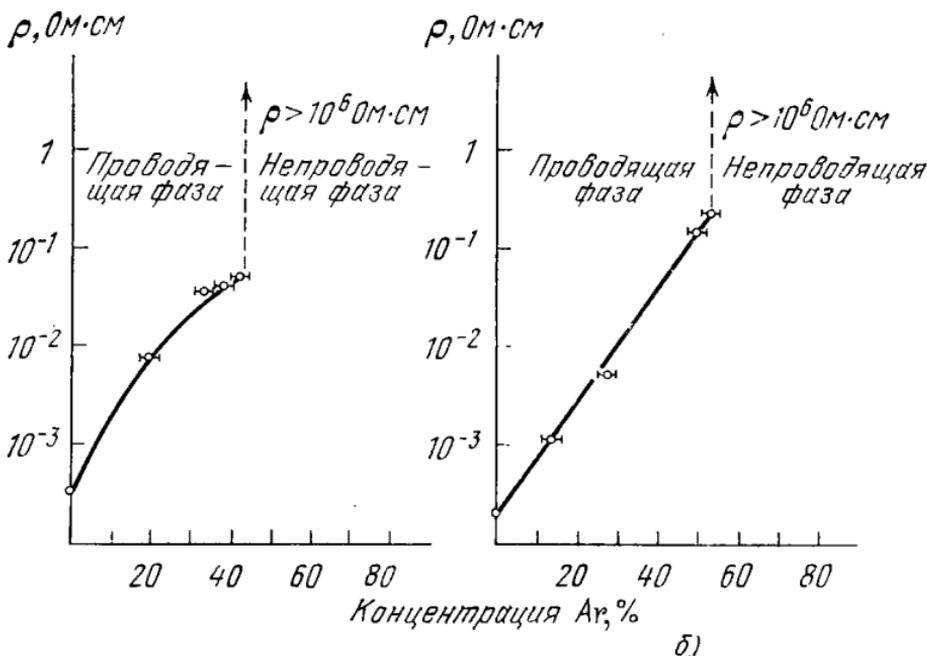


Рис. 6.19. Зависимость удельного сопротивления Cu — Ag-пленок (а) и Pb — Ag-пленок (б) при 4 К от состава (Эндо и др., 1973).

андерсоновской локализации. Так, по-видимому, и происходит в случае напыленных пленок Cu — Ag и Pb — Ag, которые исследовали Эндо, Итах, Райт и Кусак (1973). Их результаты показаны на рис. 6.19. При увеличении концентрации аргона проводимость внезапно падает от примерно  $20 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  до величины слишком малой, чтобы ее можно было измерить; измерения фотопроводимости указывают на наличие значительной щели ( $\approx 2$  эВ).

Такая интерпретация встречает затруднения при обсуждении величины металлической проводимости непосредственно перед переходом. Если электронный газ сильно коррелирован, то можно ожидать, что  $\sigma$  при переходе будет примерно равна  $S_{Fe^2} ag^2 / 12 \pi^3 \hbar$  с  $g^2$  не меньше, чем

0,1; и тогда  $\sigma \gtrsim 200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Наблюдаемое значение на порядок меньше. Но в этой задаче имеется два интеграла переноса: первый относится к соседним атомам меди (его мы обозначим через  $I_1$ ), а второй,  $I_2$ , отвечает переносу через атом аргона  $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Cu}$ .  $I_2$  должен быть много меньше, чем  $I_1$ . Классическая теория протекания предсказывает, что переход наступает, когда непрерывных цепочек атомов меди, находящихся в контакте, более не существует в веществе. Тогда туннелирование через атомы аргона приводит к тому, что  $\sigma$  может сильно упасть, ниже величины, определяемой формулой для  $\sigma_{\min}$  ( $\approx 0,02e^2/\hbar a$ ) в однородной системе. Это было проиллюстрировано на рис. 1.25. Мы полагаем, что именно это может происходить здесь: переход металл — изолятор осуществляется, когда ширина полосы определяется интегралом  $I_2$ . С другой стороны, в работе Бергрена и Линделла (1973) указано, что переход осуществляется, когда выполняется соотношение (2).

#### § 6.4. Переходы металл — изолятор в легированных веществах с узкой полосой

Мы доказали, что в легированных кремнии и германии орбиты электронов в донорах столь велики, что любым искажением решетки посетителями можно пренебречь. Это, конечно, не подходит для веществ с узкой полосой, таких, как окислы переходных металлов, для которых следует воспользоваться концепцией полярона (§ 2.2). Структура полос тех веществ, которые мы сейчас имеем в виду, обсуждалась в предыдущей главе. Их можно подразделить на следующие группы:

1. Немагнитные вещества типа  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ , в которых  $d$ -полосы совершенно пусты и «присадка» — обычно это избыточный металл, обусловленный частичным восстановлением окисла — передает электроны в полосы проводимости  $d$ -типа.

2. Магнитные изоляторы типа  $\text{NiO}$ , в которых носители обычно представляют собой дырки в нижней хаббардовской полосе.

В каждом из этих случаев мы считаем, что носителем обычно является полярон в том смысле, который мы обсуждали в § 2.2. Это не обязательно означает, что будет

иметь место экспериментально наблюдаемая проводимость за счет термически активированных перескоков, но означает увеличение массы в 10 или более раз. И безусловно будет существенно для условия (2), описывающего переход металл — изолятор.

Как было установлено в гл. 2 и 5, в веществах с узкими полосами, донор может удержать свой электрон тремя путями.

1. Первый способ осуществляется для Cr в  $V_2O_3$ ; избыточный электрон Cr удерживается на ионе Cr в  $d$ -состоянии, ион Cr несет тот же заряд, что и ион V, и изменение концентрации Cr может изменять ширину полосы. Переходы металл — изолятор, обусловленные этим процессом, совершенно отличны от обсуждавшихся здесь переходов, зависящих (если они вообще происходят в основной матрице) от того, насколько в этой матрице условия перехода близки к реализации (гл. 5).

2. Электрон или дырка находятся в полосе проводимости или в валентной полосе (возможно, полосе Хаббарда). Это обязательно тот случай, когда примесь не является ионом переходного металла (например, ион  $Li^+$ , замещающий ион  $Ni^{2+}$  в NiO) или имеется восстановленный  $SrTiO_3$ . В таком случае имеются две возможности, о которых мы упомянули в § 2.2, а именно:

2.1) Носитель расположен на соседнем металлическом ионе ( $Ni^{3+}$  в NiO) и связан с ним энергией  $e^2/\kappa a$ , где  $\kappa$  — статическая диэлектрическая проницаемость.

2.2) Носитель движется по боровской орбите с радиусом  $\hbar^2\kappa/m_p e^2$  и имеет энергию связи

$$m_p e^4 / 2 \hbar^2 \kappa^2, \quad (5)$$

как для обычных полупроводников. Это может произойти только, если боровский радиус больше  $a$ , расстояния между ионами, и следовательно, если

$$\hbar^2 \kappa / m_p e^2 > a.$$

Если  $m_p/m \gtrsim 10$  и  $a = 4 \text{ \AA}$ , то  $\kappa > 80$ ; поэтому, такого рода поведения следует ожидать только в случае, когда статическая диэлектрическая проницаемость очень велика. Однако, если это выполняется, то для установления металлической проводимости, по-видимому, должна выполняться формула типа (2), а именно  $n^{1/3} a_H \approx 0,2$ .

Примерами такого поведения могут служить  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{KTaO}_3$ . Они представляют для нас большой интерес, так как показывают, что существуют вещества с металлическими свойствами при очень низкой концентрации электронов в  $d$ -полосе, которые можно описать лишь как вырожденный газ поляронов. Фредерикс, Тербер и Хослер (1964) исследовали  $\text{SrTiO}_3$ ; вырожденный газ с проводимостью, стремящейся к конечным значениям при низких температурах, образуется, если концентрация носителей больше, чем  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Комбинация коэффициента Холла, коэффициента Зеебека и проводимости дает эффективную массу приблизительно равную  $10m_e$ , указывая, с нашей точки зрения, на образование полярона с увеличением массы примерно в 10 раз. Статическая диэлектрическая проницаемость  $\kappa$  равна примерно 220, так что боровский радиус для полярона равен

$$0,54 \cdot \frac{220}{10} \approx 12 \text{ \AA},$$

т. е. он больше, чем межатомное расстояние. Таким образом, мы можем пользоваться формулой (5) для энергии связи и (2) для перехода металл — изолятор. Это дает

$$n = \left( \frac{0,2}{12 \text{ \AA}} \right)^3 \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3},$$

что хорошо согласуется с экспериментом. Подвижность электрона в сильно легированных образцах при низких температурах велика ( $\approx 1000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ), что соответствует средней длине свободного пробега  $\sim 500 \text{ \AA}$ . Это получается из-за очень слабого потенциала рассеяния ( $-e^2/\kappa r$ ) заряженных доноров.

Вемпл (1965) и Вемпл, Джайараман и ДиДоменико (1966) проделали аналогичные измерения на  $\text{KTaO}_3$  в области концентрации доноров от  $3 \cdot 10^{17}$  до  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Статическая диэлектрическая проницаемость примерно равна 4500 при низких температурах, а подвижности еще выше, чем в предыдущем случае ( $23\,000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при 4 К для наименьшей концентрации)\*).

\*) Есть несколько более поздних работ по структуре энергетических полос  $\text{SrTiO}_3$ , например, работа Соулса, Келли, Воута и Ричардсона (1972). Вольфрам (1972) подчеркнул двумерный характер  $d$ -полосы в Ti (полоса проводимости), который дает быстрый рост функции  $N(E)$  с  $E$ . Это будет облегчать образование поляронов.

Из этих результатов мы заключаем, что вырожденный газ малых поляронов является хорошим приближением, и воспользуемся им в применении к другим веществам, например, к соединениям переходных металлов смешанной валентности.

Вернемся теперь к веществам класса (2.1) и в качестве типичных рассмотрим NiO, содержащий  $\text{Li}_2\text{O}$ , и систему  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  (Дужье и Касало 1970). Оба соединения можно считать кристаллами, в которых присутствуют ионы двух валентностей; в первом — концентрация ионов  $\text{Ni}^{3+}$  равна концентрации  $\text{Li}^+$ , в последнем — отношение числа ионов  $\text{V}^{4+}$  к  $\text{V}^{3+}$  равно  $x$ . Мы можем рассматривать ионы  $\text{V}^{4+}$  как дырки в хаббардовской полосе. В NiO дырки будут привязаны к иону  $\text{Li}^+$ , который является отрицательно заряженным центром; в  $\text{LaVO}_3$  с малой добавкой Sr дырка будет привязана к иону  $\text{Sr}^{2+}$ , который опять-таки представляет собой отрицательно заряженный центр.

Изучение NiO установило, что связанная «дырка» (т. е. узел  $\text{Ni}^{3+}$ ) является значительно более тяжелым поляроном, чем свободный носитель, и, двигаясь между узлами, соседними с ионом  $\text{Li}^+$ , она ведет себя как малый полярон. Причина этого обсуждалась в § 2.2. Поэтому мы с уверенностью возьмем для энергии связи дырки с акцептором выражение

$$\epsilon_1 = e^2/\kappa a.$$

Опыт дает, что  $\epsilon_1$  падает с ростом концентрации Li. Этот факт впервые интерпретировали Остин и Мотт (1969); они считали, что причина его та же, что и уменьшение  $\epsilon_1$  в Si:P, а именно, рост диэлектрической проницаемости основной матрицы. В этом веществе не наблюдается перехода металл — изолятор.

Однако, в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  при возрастании  $x$  возникает переход металл — изолятор; это показано на рис. 6.20 и 6.21 (Дужье и Касало, 1970). Чтобы понять это, нам надо рассмотреть  $\epsilon_2$  — энергию, необходимую для того, чтобы поместить два носителя на один узел. Ее следует получить из выражения  $U = e^2/2\kappa a$ . Дырку, перескакивающую от одного из этих узлов к другому, нужно считать принадлежащей к верхней хаббардовской полосе. Для тяжелых поляронов можно, вероятно, пренебречь расширением полосы, обусловленным ростом  $I$  с концентрацией,

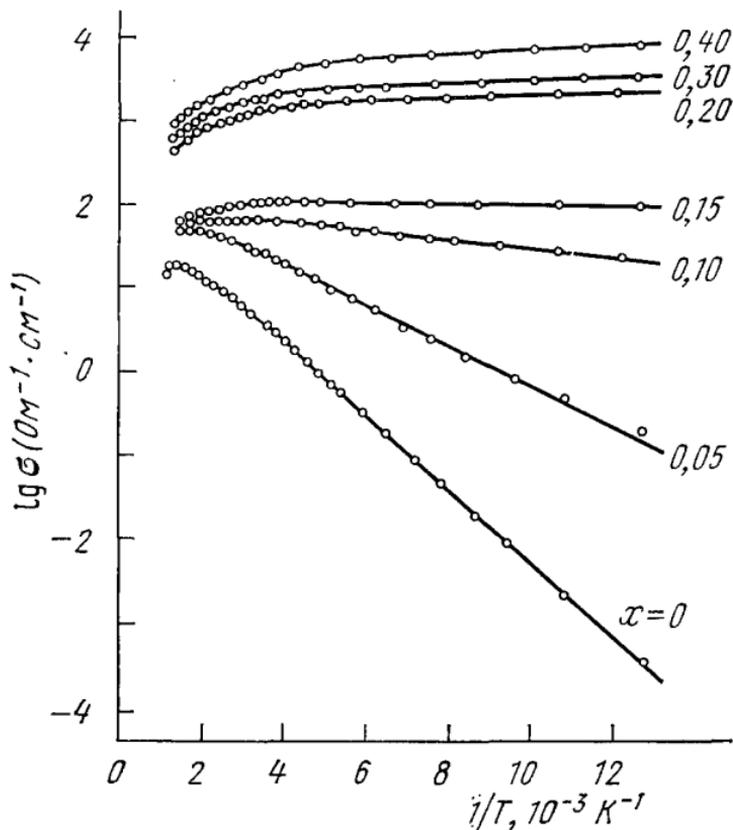


Рис. 6.20. Зависимость  $\lg \sigma$  от  $1/T$  для  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  (Дужье и Касало, 1970).

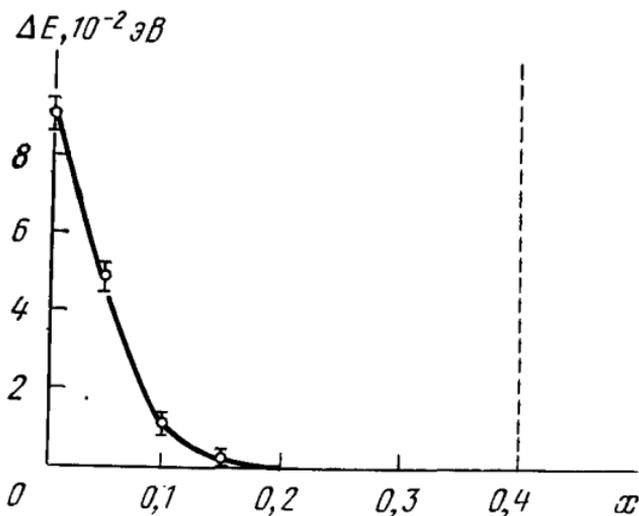


Рис. 6.21. Зависимость энергии активации от  $x$ , выведенная из результатов, показанных на рис. 6.20.

и две хаббардовские полосы начнут перекрываться, когда  $e^2/2\kappa a$  станет сравнимым с хаотическим полем  $e^2/\kappa R$ , где  $R$  — среднее расстояние между ионами Sr. Это должно произойти для довольно значительных величин  $x$ . Тогда вблизи перехода вещество будет содержать вырожденный газ тяжелых поляронов (ионы  $\text{V}^{4+}$ ), которые движутся в хаотическом поле ионов  $\text{Sr}^{2+}$ . Таким образом, переход здесь является переходом андерсоновского типа; кроме того, мы не допускаем, что хаотическое поле будет достаточно большим, чтобы создать андерсоновскую локализацию, если только полоса не будет сужена образованием тяжелых поляронов. Форма кривых на рис. 6.20 и 6.21 заставляет предположить, что проводимость вблизи перехода на стороне изолятора обусловлена скорее перескоками, чем возбуждением на границу подвижности; энергия активации должна, согласно формулам § 1.7, вести себя как  $(x - x_0)^{1,8}$ . При более низких температурах можно ожидать появления перескоков с переменной длиной свободного пробега.

### § 6.5. Моноокись ванадия ( $\text{VO}_x$ ) \*

Это вещество имеет простую кубическую структуру; при  $x = 1$  три электрона на ионе  $\text{V}^{2+}$  заполняют половину  $t_{2g}$ -полосы. Даже при стехиометрическом составе ( $x = 1$ ) вещество содержит обычно 15% вакансий обоих знаков. Оно не является антиферромагнетиком, но обнаруживает сильный паулиевский парамагнетизм. При изменении температуры переход металл — изолятор не наблюдается. Расчет структуры полос, произведенный Норвудом и Фраем (1970), показал, что энергия Ферми лежит в  $d$ -полосе, которая существенно ниже  $4s$ -полосы.

Мы включили рассмотрение  $\text{VO}_x$  в эту главу, а не в главу 5, потому что считаем, что это сильно коррелированный электронный газ и «посителю» ( $\text{V}^{3+}$  и  $\text{V}^{2+}$ ) имеют массу, увеличенную за счет образования поляронов, а беспорядок, который вносят 15% вакансий, может поэтому быть достаточным, чтобы допустить андерсоновскую локализацию. Кроме того, мы считаем, что металлические

\*) Экспериментальные данные, цитируемые в этом параграфе, взяты из работ Бануса, Рида (1970) и Гудинафа (1971, 1972).

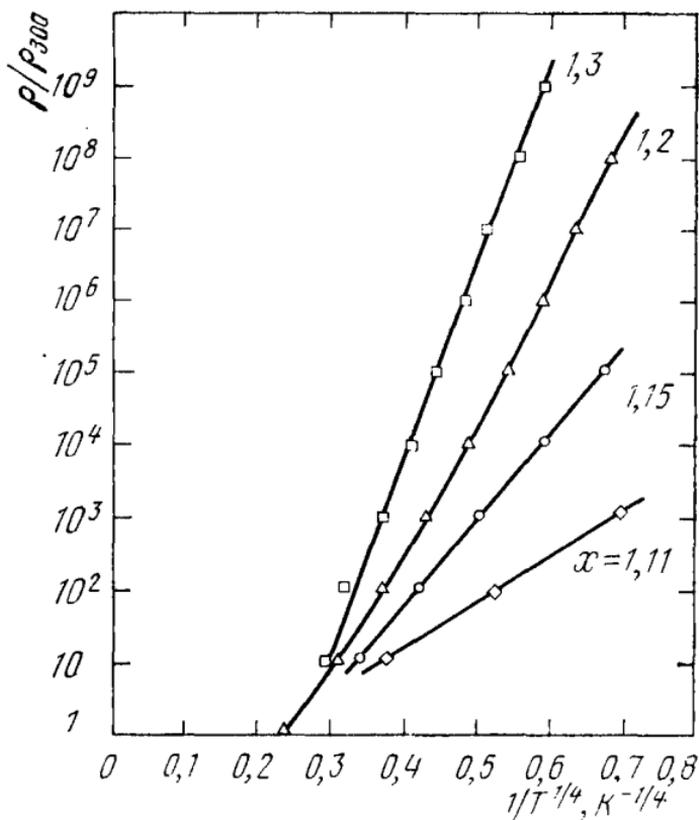


Рис. 6.22. Удельное сопротивление  $VO_x$  как функция  $1/T^{1/4}$  (Норвуд и Фрай, 1970) (полулогарифмическая зависимость).

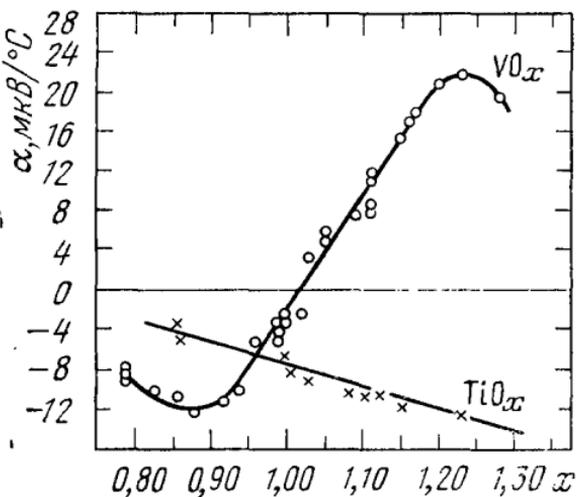


Рис. 6.23. Зависимость коэффициента Зеебека  $\alpha$  от  $x$  для  $VO_x$  и  $TiO_x$  при комнатной температуре (Банус и Рид, 1970).

вакансии по-видимому, более эффективны, чем кислородные вакансии, и по мере роста  $x$  свойства меняются от свойств металла с короткой средней длиной свободного пробега ( $L \approx a$ ) к свойствам «фермиевского стекла» с андерсоновской локализацией на уровне Ферми. Чтобы продемонстрировать это, на рис. 6.22 нарисована зависимость логарифма низкотемпературного сопротивления от  $1/T^{1/4}$  (по Мотту, 1971). Мы видим, что наблюдается обычное уменьшение наклона при изменении  $x$ . Для  $x \ll 1$  проводимость металлическая с  $\sigma \approx 1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . На рис. 6.23 показана зависимость коэффициента Зеебека  $\alpha$  от  $x$  при комнатной температуре; изменение знака вблизи  $x = 1$  кажется очень хорошим подтверждением справедливости модели «псевдощели», которую мы ввели в гл. 4 для сильно коррелированного газа. Так как  $\sigma \sim [N(E_F)]^2$  и мы пользуемся «металлической» формулой (65) из гл. 1, и кроме того,  $N(E_F)$  — это плотность состояний для носителей тока, то производная  $dN(E)/dE$  должна исчезать для  $x = 1$ .  $\text{TiO}$ , который также содержит большую долю вакантных узлов, не обнаруживает этого эффекта; мы полагаем, что газ не является сильно коррелированным, возможно, потому, что  $V/U$  значительно больше.

Интересны также магнитные свойства, показанные на рис. 6.24. Для сильно коррелированного газа следует ожидать сильного парамагнетизма Паули, независимо от того, являются ли состояния локализованными в андерсоновском смысле или нет. Вдобавок, здесь, по-видимому, имеется небольшое число свободных моментов (7—15%

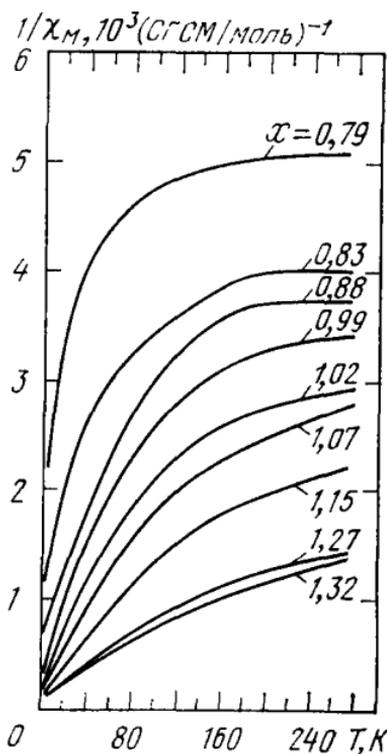


Рис. 6.24. Обратная величина магнитной восприимчивости в  $\text{VO}_x$  как функция  $T$  (Гулинаф, 1971).

узлов), которые приводят к возникновению парамагнетизма Кюри с очень низкой  $T_N$  (несколько градусов). Мы полагаем, что это явление должно быть явлением Кондо, и что когда два иона ванадия не разделены ионом кислорода, или в некоторых более сложных ситуациях,

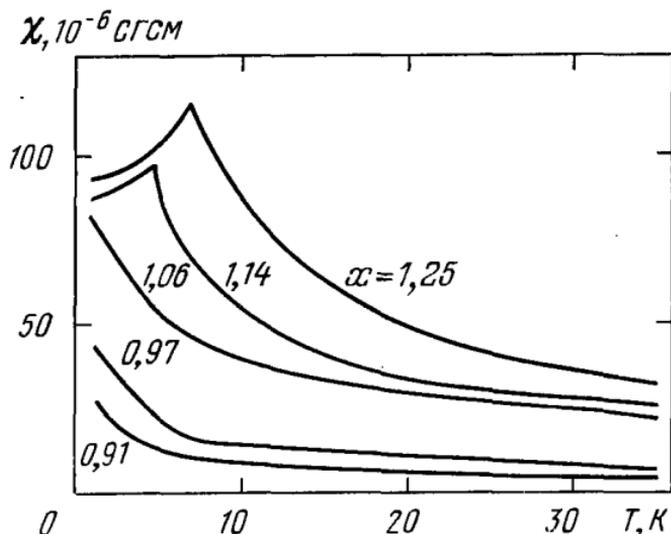


Рис. 6.25. Магнитная восприимчивость  $\text{VO}_x$  при низких температурах (Кавано и др., 1966).

образуется конфигурация с моментом, создающим большие величины энергии  $E_a$ , необходимой для введения электрона проводимости. Отношение  $E_a/\Delta$  должно быть большим; возможно,  $\Delta$  для сильно коррелированного газа мало. Согласно Кавано, Косуге и Качи (1966), на восприимчивости видна температура Нееля (рис. 6.25). Если это верно, то можно использовать этот факт как еще одно доказательство (помимо описанного в § 3.10) того, что хаотическая совокупность магнитных центров, взаимодействующих по типу РККИ или каким-либо другим образом, будет давать резкую температуру Нееля.

## § 6.6. Металл-аммиачные растворы

### 6.6.1. Введение.

Щелочные металлы могут свободно растворяться в жидком аммиаке, не вступая с ним в химическую реакцию. Полученные Вейлем в 1863 году растворы рассмат-

ривались и как научные курьезы, и как предмет серьезных исследований. Концентрированные растворы (в интервале концентраций 7—20 МПМ) \*) имеют цвет металлической бронзы и высокую электрическую проводимость, характерную для жидкого металла; разбавленные растворы имеют ярко-голубой цвет и для концентраций ниже  $10^{-3}$  МПМ ведут себя как идеальные электролиты с сольватированными ионами металла и сольватированными электронами как разновидностями ионов. Где-то в промежуточной области имеет место переход металл — изолятор; в данном параграфе обсуждается переход такого вида.

Как мы увидим ниже, в разбавленных растворах электрон не притягивается к иону щелочного металла, а оказывается захваченным в полость, вокруг которой аммиак поляризуется. Тогда задача перехода металл — изолятор превращается в задачу о неупорядоченной последовательности одноэлектронных центров, и в этом смысле раствор подобен Si : P. С другой стороны, в то время как расположение атомов фосфора в Si : P, по-видимому, совершенно неупорядоченно, сольватированные электроны в M—NH<sub>3</sub> будут взаимодействовать друг с другом и создавать нечто отличающееся от полного беспорядка. Далее, в Si : P мы видели, что ни  $\epsilon_2$ , ни число носителей не меняется скачком, и полагали следующее: беспорядок столь велик, что по мере убывания концентрации, андерсоновская локализация наступает раньше, чем переход. Однако наиболее удивительной чертой растворов M—NH<sub>3</sub> является несмешиваемость концентрированного и разбавленного растворов; типичная фазовая кривая показана на рис. 6.26 (Чие и Сиенко, 1970). Сразу возникает предположение, что в M—NH<sub>3</sub> *имеется* скачок в  $n$  (или вернее, он должен быть при нулевой температуре), что приводит к появлению на кривой зависимости свободной энергии от состава зубчика, как на рис. 4.15. Это впервые предположил Мотт (1961).

Металл-аммиачные растворы следует сравнивать с расплавленными растворами солей типа KI—K, в которых имеется двухфазная область (Бредиг, 1964), и с парами цезия. Этому сравнению особенное внимание уделил и Крумхансль (1965). В парах цезия Ренкерт, Хензел и

\*) МПМ — мольный процент металла. (Прим. ред.)

Франк (1971) обнаружили критическую точку при температуре 1750 К и давлении  $p = 110$  бар. При постоянном объеме в жидкости проводимость немного зависит от  $T$ , и в критической точке  $\sigma \approx 3 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  эта величина близка к нашему минимуму металлической проводимости (§ 1.7). Напротив, проводимость Hg в критической

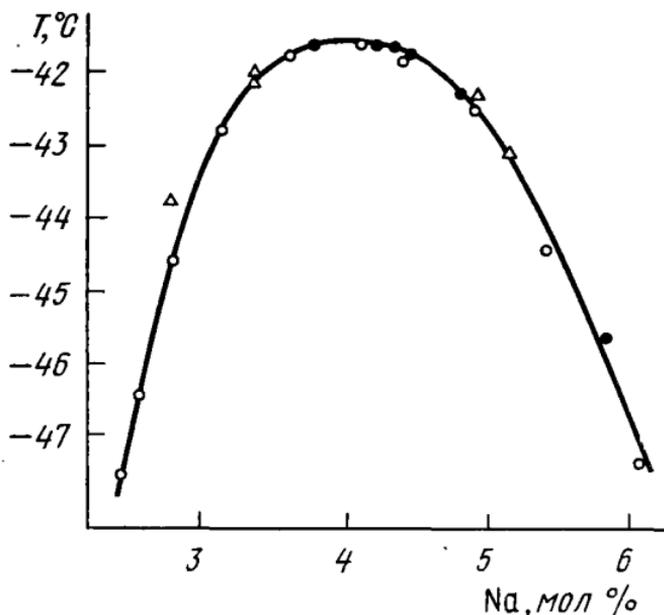


Рис. 6.26. Кривая сосуществования для Na — NH<sub>3</sub>. ● — данные Чие и Сиенко, 1970; ○ — данные Крауса, 1949; △ — данные Лефлера, 1949.

точке намного ниже и целиком лежит в полупроводниковой области ( $\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для плотности 5,5 г/см<sup>3</sup>; Хензел, 1971). С нашей точки зрения, происхождение критической точки в Cs совсем иное, чем происхождение ее в Hg; в первом случае она разделяет металлическую жидкость от неметаллической. В принципе нет никаких оснований исключать в таких системах существование другой двухфазной области при более низких плотностях, а именно, области сосуществования неметаллической жидкости и пара (хотя это и не наблюдалось на опыте), и эти две двухфазные области могут перекрываться.

Для металл-аммиачных растворов большинство экспериментальных работ выполнено при температурах выше

критической точки растворимости, и мы полагаем, что здесь систему можно рассматривать так же как  $Si : P$ , однако, с двумя отличиями:

а) Вблизи критической точки растворимости играют роль далекодействующие флуктуации плотности, обсуждавшиеся в § 1.10.

б) Имеются доказательства, что сольватированные электроны образуют пары, преимущественно, в ассоциации с катионом. Доказательством служит то, что паулиевская восприимчивость и сдвиг Найта падают по мере приближения к переходу с неметаллической стороны, а на неметаллической стороне восприимчивость Кюри меньше, чем она была бы, если бы все моменты были свободными во всех случаях, за исключением низких концентраций. Это делает переход более похожим на переход с пересекающимися полосами, чем на переход, с пересекающимися хаббардовскими полосами, для которого восприимчивость должна была бы *возрастать*, причем в данном случае полосы образуются из молекулярных орбиталей с положительной или отрицательной четностью (подобно полосам в жидком  $H_2$ ). Это никоим образом не меняет вывода о том, что двухфазная область обусловлена переходом металл — изолятор со скачком в числе носителей тока, пока сила осциллятора между двумя полосами мала, так что скачок в  $n$  большой. Мы считаем, что разделение полос определяется, главным образом, величиной хаббардовской энергии  $U$  и что ситуация аналогична той, которую мы описывали для  $VO_2$  и  $Ti_4O_7$  в § 5.7.

Вернемся теперь к более детальному обсуждению металл-аммиачных систем.

### 6.6.2. Сильно разбавленные растворы.

Жидкий аммиак становится проводящим при растворении в нем малых количеств щелочных или щелочноземельных металлов. Растворение обратимо; никаких химических реакций не происходит. Отсюда сразу же следует, что атомы металла диссоциируют на положительные ионы и электроны. Природа этих сольватированных электронов обсуждается в настоящем параграфе.

После растворения металла появляется широкая линия поглощения в оптическом спектре с максимумом, приходящимся на энергию 0,85 эВ, и с хвостом, распространяющимся в видимую часть спектра и создающим ха-

рактический голубой цвет (рис. 6.27). Поглощение *не зависит* от природы растворенного вещества, а это означает, что за поглощение ответственны сольватированные электроны, диссоциировавшие от катиона. Спектр поглощения почти не зависит от концентрации вплоть до примерно  $10^{-1}$  МММ.

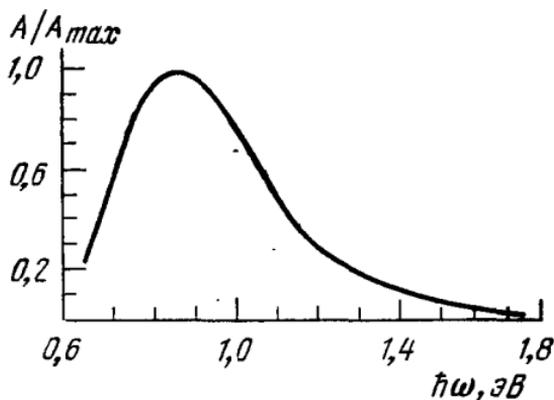


Рис. 6.27. Вид спектра поглощения сольватированного электрона в разбавленных растворах  $\text{Na} - \text{NH}_3$  (Буров и Лаговский, 1965). Хвост в высокоэнергетической части является источником характерного голубого цвета разбавленных растворов (рисунок взят из работы Козна и Томпсона, 1968).

Сольватированный электрон ответствен за единственную экстремально узкую бесструктурную линию спинового резонанса в разбавленных растворах с величиной  $g$ , равной 2,0012. Интегрирование по интенсивности дает статическую спиновую восприимчивость, стремящуюся при наименьших из изученных концентраций к значению для свободных спинов. Однако для концентраций выше  $10^{-3}$  МММ наблюдается заметное уменьшение спиновой восприимчивости в расчете на один электрон (рис. 6.28). Предполагается, что в области концентраций между  $10^{-3}$  и  $10^{-1}$  МММ сольватированные электроны образуют некую ассоциацию, такую, что спины оказываются спаренными; это приводит к диамагнетизму, но в то же время не влияет на оптическое поглощение. Природа этой ассоциации, о которой мы уже упоминали в п. 6.6.1, долгое время была предметом споров. Она будет обсуждена в следующем параграфе.

В сильно разбавленных растворах коэффициент диффузии для сольватированных электронов при комнатной температуре равен

$$D(e^-) = 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$$

(Кэттерол, 1970), что значительно выше, чем этот коэффициент для сольватированного катиона

$$D(\text{Na}^+) = 4,66 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Механизм этого явления описан ниже. Для concentra-

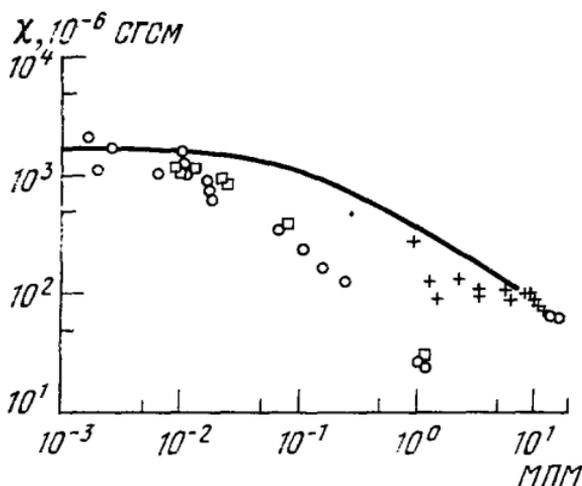


Рис. 6.28. Измеренные статические восприимчивости растворов Na и K в  $\text{NH}_3$  и рассчитанная спиновая восприимчивость совокупности независимых электронов при 240 K (сплошная линия). Диамагнитный вклад молекул  $\text{NH}_3$  исключен из измеренной полной восприимчивости с помощью правила Видемана. Так как полная восприимчивость в концентрированных растворах очень мала, то ошибки могут быть большими.  $\circ$  — данные Хюстера (1938), полученные на растворах Na при 238 K;  $\square$  — данные Фрида и Сугармана (1943) для K —  $\text{NH}_3$  при тех же температурах;  $+$  — данные Суханвека, Найдича и Клейнота (1967) при комнатной температуре для растворов Na —  $\text{NH}_3$  (Козн и Томпсон, 1968).

ций ниже  $10^{-3}$  МПМ подвижности  $\mu$  (и проводимости) связаны с  $D$  соотношением Эйнштейна

$$\mu = \frac{eD}{k_B T}.$$

Для более высоких концентраций эквивалентная проводимость (проводимость на одну пару ионов) падает с ростом концентрации, как показано на рис. 6.29. Это было

интерпретировано с помощью предположения об образовании ассоциаций в виде нейтральных комплексов, хотя ниже мы выдвинем и другую версию.

Наконец, замечательной особенностью металл-аммиачных растворов является большое расширение жидкости, вызванное сольватированными электронами. Кажущийся объем сольватированного электрона остается приблизительно

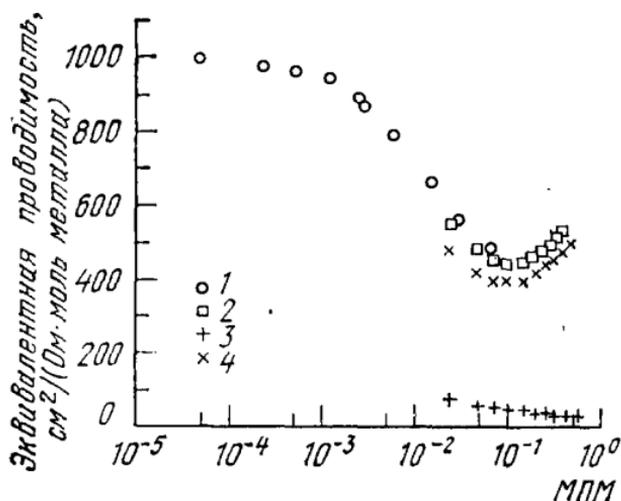


Рис. 6.29. Проводимость в расчете на одну пару ионов в металл-аммиачных растворах. Показано отношение проводимости к концентрации металла (эквивалентная проводимость), как функция концентрации. 1 — данные Крауса (1921); 2 — данные Дайя, Санкуэра и Смита (1960) (оба результата получены при 240 К, в растворах Na — NH<sub>3</sub>); 3, 4 — эквивалентные проводимости, которые Дай приписывал соответственно положительным и отрицательным носителям, на основании измерений числа переноса (Коэн и Томпсон, 1968).

постоянным вплоть до достижения металлической области, а затем он слегка возрастает. Он равен 100 см<sup>3</sup>/моль. Этот эффект породил гипотезу, что электрон образует полость для самого себя; полость с радиусом 3,2 Å количественно объясняет избыточный объем. Модель, в которой электрон движется в полости и окружающая жидкость поляризуется и сольватируется как вокруг катиона, впервые выдвинул Джортнер (1959), который показал, что эта модель способна объяснить спектр поглощения. Мы опишем модель Джортнера, модифицированную Моттом (1967), Коэном и Томпсоном (1968), Каттеролом и Моттом (1969).

Предположим, что электрон образует для себя полость с радиусом  $R$ . Пусть энергия электрона на дне полосы проводимости  $\text{NH}_3$  равна  $V_0$ . Тогда на границе полости должен быть скачок потенциала, равный  $V_0$ . Для  $r > R$  электрон будет «чувствовать» потенциал

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \left( \frac{1}{\kappa_\infty} - \frac{1}{\kappa} \right);$$

это полный потенциал, показанный на рис. 6.30. Джортнер считал, что эта модель может объяснить спектр поглощения, приведенный на рис. 6.27, как следствие электронных переходов  $1s \rightarrow 2p$ ; уровень  $2p$  будет значительно уширен тепловыми колебаниями положений и ориентаций диполей  $\text{NH}_3$ . Джортнер получил согласие с опытом, предположив, что  $V_0 \approx 0$ ; иными словами, энергия дна полости проводимости в  $\text{NH}_3$  примерно такая же, как у электрона в свободном пространстве. Коэн и Томпсон обсудили этот вопрос и показали, что это, по-видимому, допустимо на априорных основаниях.

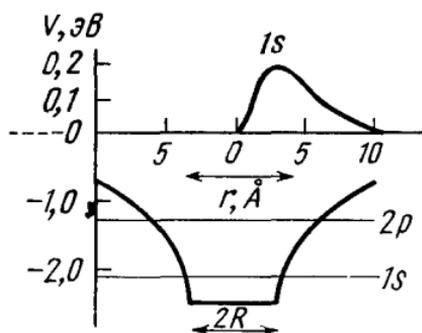


Рис. 6.30. Потенциал, который «чувствует» сольватированный электрон согласно модели Джортнера (1959). Показана также волновая функции электрона  $\psi$ . Оптическое поглощение обусловлено переходом  $1s \rightarrow 2p$ . Радиус полости  $R$  равен 3,2 Å (Коэн и Томпсон, 1968).

Бландамер, Кэттерол, Шилдс и Саймонс (1964) указали, что спектр поглощения ионов иода ( $\text{I}^-$ ) в  $\text{NH}_3$  имеет максимум при  $h\nu = 4,0$  эВ; разность с соответствующей величиной для электрона в полости составляет

$$4,0 - 0,8 = 3,2 \text{ эВ,}$$

что хорошо соответствует электронному средству иода. В воде максимум и для  $\text{I}^-$ , и для сольватированного электрона смещается на 0,8 эВ в сторону более высоких частот; отсюда мы делаем вывод, что энергия дна полосы проводимости в воде равна примерно 0,8 эВ.

Что касается происхождения полости, то в принципе возможно несколько объяснений. Если  $V_0$  — положительная величина, то энергия при образовании полости будет понижаться на  $\sim V_0$ . Таково происхождение полостей, образующихся в жидком гелии. Этот механизм будет правильным только тогда, когда  $V_0$  больше, чем поверхностная энергия  $4\pi\gamma a^2$ , где  $a$  — радиус, а  $\gamma$  — поверхностная энергия на единицу площади. При  $a = 4 \text{ \AA}$  и  $\gamma = 32 \text{ эрг/см}^2$  это дает  $V_0 \approx 0,35 \text{ эВ}$ . Но это, несомненно, заниженная оценка, потому что не все области интегрируемых величин  $\int \psi^2 d^3x$  находятся внутри полости, и, очевидно, необходимы значения  $V_0$  порядка 1 эВ. Такие значения  $V_0$  маловероятны, и Кэттерол и Мотт (1969) дали альтернативное объяснение на основании понятия дефекта Бьеррума. Дефект Бьеррума (Бьеррум, 1951) представляет собой узел в кристалле, типа кристалла льда, в котором положительные заряды в двух дипольных молекулах направлены друг к другу. Оценено, что энергия такого дефекта в кристалле льда равна примерно 0,34 эВ.

Вокруг самозахваченного электрона направление поляризации должно быстро меняться, и предполагается, что энергия будет понижаться, если образуется полость за счет отталкивания между одноименными зарядами в диполях  $\text{NH}_3$ .

Использовалась также совсем иная модель, основанная на молекулярных представлениях, а не на представлениях теории сплошных сред; возможно, она дает результаты более близкие к истине.

В этой модели нет реальной полости, а скорее область низкой плотности (Мак Алун и Вебстер, 1969; Ховат и Вебстер, 1972).

Как мы уже установили, коэффициент диффузии и подвижность сольватированного электрона, хотя и значительно меньше, чем эти величины для свободного электрона в полосе проводимости, но зато примерно в 4—5 раз больше, чем для сольватированного катиона. Возникают некоторые сомнения, увлекает ли электрон за собой сольватированный слой, и в литературе была дискуссия по поводу механизмов, с помощью которых молекулы дрейфуют через полость, изменяя при этом свою ориентацию.

### 6.6.3. Область разбавленных растворов ( $10^{-3}$ — $10^{-1}$ МПМ).

Особые свойства растворов, наблюдаемые в этой области концентраций, следующие:

а) Наблюдается небольшое изменение коэффициента оптического поглощения.

б) Проводимость в расчете на один электрон падает (рис. 6.29) до величины, составляющей примерно 20% от ее значения для сильно разбавленных растворов. Однако подвижность катионов остается неизменной.

в) Наблюдается заметное падение спиновой восприимчивости, как выведенной из измерений ЭПР, так и измеренной непосредственно. Это особенно заметно при низких температурах (рис. 6.28). Кажется, что при более высоких концентрациях только около 20% полостей являются посетителями свободных спинов.

Небольшое изменение оптического поглощения и малая подвижность убедительно подтверждают, что здесь мы имеем дело с сольватированными электронами, свойства которых мало отличаются от свойств сильно разбавленных растворов. В литературе было много дискуссий о том, следует ли объяснять падение проводимости и числа свободных спинов с помощью теории, аналогичной теории Дебая и Хюкеля для сильных электролитов, или относить это падение за счет образования диамагнитных комплексов. Поскольку проблема еще не решена полностью, то мы полагаем, что есть экспериментальные данные убедительно подтверждающие, что пара полостей может быть слабо связана в ассоциацию с катионом, образуя «молекулу», в которой притяжение обусловлено гомеопольными силами, как в молекуле водорода  $H_2$ . Мы будем называть такую «молекулу» «молекулярным димером» в отличие от «атомного димера», образующегося, когда два электрона находятся в одной полости (см. п. 6.6.5). Свойства «молекулярного димера» должны быть следующие:

а) он несет электрический заряд  $2e$ , хотя, вероятно, частично нейтрализованный катионом;

б) он диамагнитен;

в) его энергия связи не должна быть высокой; вероятно, она имеет величину порядка 0,1—0,2 эВ, так что может происходить некоторая диссоциация, почти полная при низких концентрациях.

Такая модель может четко объяснить падение магнитной восприимчивости. Уменьшения проводимости следует ожидать, поскольку молекулярный димер должен быть значительно менее подвижным, чем мономер. Сольватация должна быть сильнее и, вероятно, молекуле  $\text{NH}_3$  будет труднее дрейфовать через пару полостей. Альтернативным объяснением является, конечно, образование нейтральных комплексов с катионами, но если катионы сохраняют свою первоначальную подвижность, то это, по-видимому, исключено.

#### 6.6.4. Область металлической проводимости ( $> 7$ МПМ).

Минуем сейчас промежуточную область и рассмотрим сильно концентрированные растворы. На рис. 6.31 показана проводимость во всей области концентраций, и для концентраций  $\approx 20$  МПМ она достигает величины проводимости жидкой ртути ( $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), хотя концентрация электронов здесь значительно меньше. Нет сомнения, что при этих концентрациях мы имеем дело с обычными жидкими металлами; величина  $k_F L$  достигает 30.

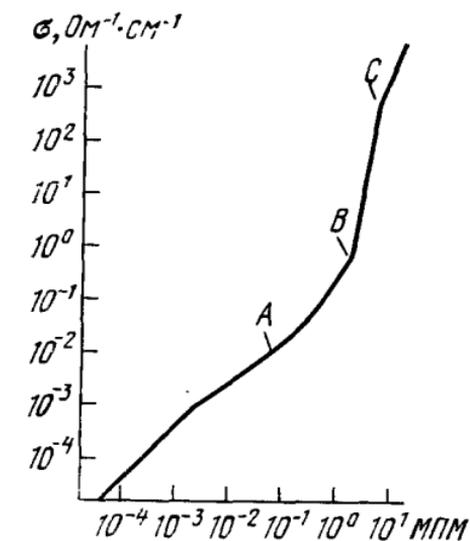


Рис. 6.31. Проводимость растворов  $\text{Na}$  в  $\text{NH}_3$  при 240 К (по Краусу, 1921). А — минимум проводимости, в расчете на одну пару ионов, показанный на рис. 6.29. В и С — начало и конец перехода металл — изолятор (Козн и Томпсон, 1968).

Здесь  $L$  — средняя длина свободного пробега, выведенная из формулы

$$\sigma = \frac{S_F e^2 L}{12\pi^3 \hbar},$$

и из наблюдаемой проводимости. Согласно Ашкрофту и Русакову (1970), сопротивление обусловлено рассеянием на сольватированных катионах и на дипольных моментах молекул аммиака, не связанных с катионами; уменьшение числа последних для больших концентраций металла

объясняет быстрый рост проводимости. Кэттерол и Мотт (1969) дали качественное объяснение температурной зависимости проводимости, у которой температурный коэффициент положителен.

Коэн и Томпсон (1968) полагают, что существенно также электрон-электронное (бейберовское) рассеяние (§ 2.4), поскольку энергия Ферми мала по сравнению с ее величиной для нормального металла. В жидкости из-за сферичности поверхности Ферми, это не приводит к появлению в сопротивлении члена, пропорционального  $T^2$ , но такой член появляется в твердом  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  (Мак Дональд, Томпсон, 1966; Мотт, Зинамон, 1970, стр. 920). Однако, в жидкости бейберовское рассеяние влияет на теплопроводность и, конечно, появляется аномалия в законе Видемана — Франца, которую Коэн и Томпсон объяснили именно таким образом.

Холловская постоянная имеет обычную величину в металлической области, но убывает по мере приближения к переходу металл — неметалл (рис. 6.32). Найдено, что она не зависит от температуры.

Замечательно, что большое возрастание объема с ростом концентрации металла продолжается и для описываемых здесь высоких концентраций. Коэн и Томпсон объяснили это, предположив, что полости все еще образуются, причем металлические электроны имеют в полостях большие значения  $\psi$ , так что плотность состояний такая же, как в примесной полосе. Они также предположили, что положительный знак температурного коэффициента  $d\sigma/dT$  обусловлен размытием примесной полосы с ростом тем-

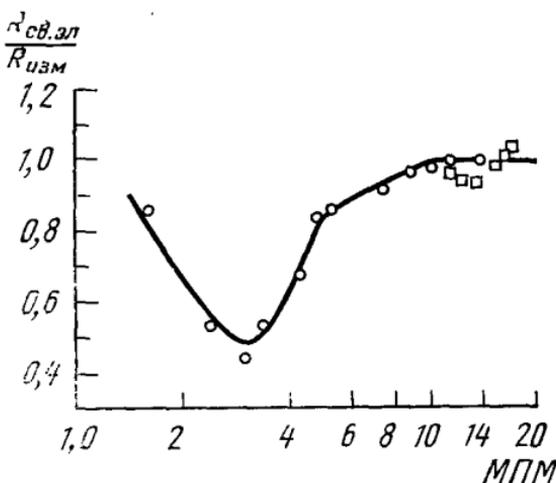


Рис. 6.32. Зависимость постоянной Холла  $R_H$  в виде отношения  $R_{св.эл}/R_{изм}$  для металл-аммиачных растворов от концентрации (Коэн и Томпсон, 1968).  $\circ$  — данные Несби и Томпсона (1968);  $\square$  — данные Кайзера и Томпсона (1965).

пературы. Мы считаем, что хотя это и возможно вблизи перехода, но маловероятно для высоких концентраций, где средняя длина свободного пробега настолько велика, что в приближении сильной связи не может существовать никакой полосы, обусловленной полостями. Альтернативное качественное описание расширения в терминах дефектов Бьеррума дали Кэттерол и Мотт (1969), предположившие, что при высоких концентрациях скорость изменения поляризации  $NH_3$  между катионами настолько велика, что должно осуществляться расширение типа Бьеррума.

6.6.5. Промежуточная область концентраций ( $10^{-1}$ —5 МПМ) и переход металл — изолятор.

Переход между металлом и неметаллом в этих растворах во многих отношениях подобен переходу в легированных полупроводниках; однако имеются и некоторые различия, которые, как мы считаем, обусловлены спариванием полостей, образующих систему, названную нами «молекулярными димерами». Промежуточная область концентраций подразделяется на две части:

а) От, скажем, 6 до 3 МПМ, где холловская постоянная возрастает выше ее значения для свободных электронов (Несби и Томпсон, 1970), а проводимость падает до значений порядка  $10$ — $100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

б) Область от 3 до 0,3 МПМ, в которой проводимость неметаллическая, но в которой, как мы полагаем, вещество ведет себя как собственный полупроводник, причем носителями тока служат электроны в верхней полосе. Она, как мы видели, не является хаббардовской полосой, но представляет собой полосу, образованную из молекулярных орбиталей для избыточных электронов на молекулярных димерах. В этой области на зависимости  $d \ln \sigma / dT$  от концентрации имеется резкий максимум вблизи приблизительно 1 МПМ (рис. 6.33) и минимум на кривой  $ds/dp$ ; наблюдается также изменение знака  $da/dT$ , где  $\alpha$  — термо-э.д.с.

Акривос и Мотт (1971) и Акривос (1971) предположили, что в первой области концентраций вещество является металлическим; на это указывают измеренные проводимости, причем две полосы перекрываются и множитель  $g$ , определяемый выражением

$$g = N(E_F) / N(E_F)_{\text{св}},$$

становится меньше единицы. Авторы указали, что в этой области

$$\sigma \approx g^2, \quad \chi_{эл} \approx g, \quad K \propto g$$

и

$$R_H = \frac{C}{necg}, \quad C \approx 0,7.$$

$\chi_{эл}$  — электронный вклад в парамагнетизм, который можно определить или из сигналов ЭПР, или из прямых

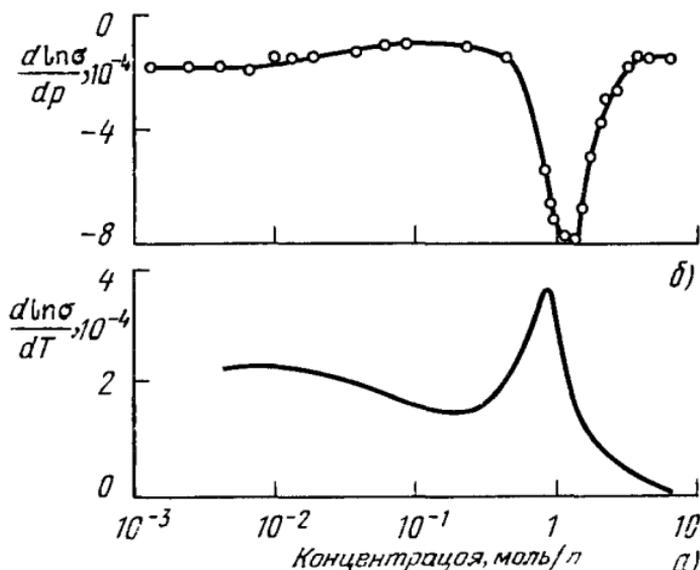


Рис. 6.33. Проводимость в металл-аммиачных растворах (Шиндсвольф и др., 1966): а)  $d \ln \sigma / dT$ ; б)  $d \ln \sigma / dp$  (из работы Кэттеролл и Мотт, 1969).

измерений, вычитая диамагнитный член;  $R_H$  — холловская постоянная, подчиняющаяся формуле Фридмана (1971; § 1.9);  $K$  — сдвиг Пайта. Найдено, что  $g$  падает в этой области концентраций от 1 до примерно 0,3, и тогда  $\sigma \approx 50 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , что должно означать переход металл — изолятор. Зависимость  $g$  от концентрации, выведенная из различных данных, показана на рис. 6.34.

Удивительным фактом в этих результатах является то, что  $\chi_{эл}$  убывает с уменьшением концентрации; в легированных полупроводниках (§§ 6.1 и 6.2) она возрастает вследствие увеличения Брикмана — Райса (рис. 6.7). Это

служит убедительным доказательством того, что образуются наши «молекулярные димеры» и что они диамагнитны, и поэтому переход металл — изолятор относится к типу переходов с расщепляющимися полосами, обсуждавшихся ранее в гл. 1. Рассматриваются две полосы: одна —

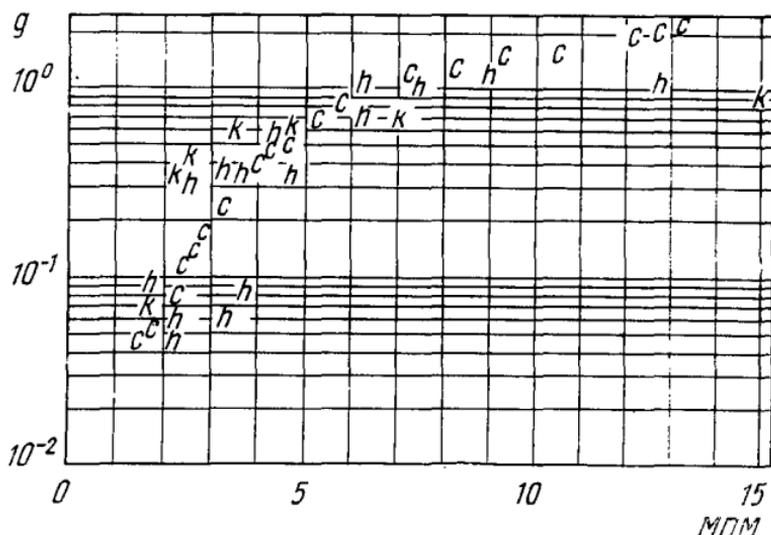


Рис. 6.34. Значения коэффициента  $g$ , определенного как  $N(E_F)/N(E_F)_{св}$ , для металл-аммиачных растворов, рассчитанные из сдвига Найта ( $k$ ), проводимости ( $c$ ) и постоянной Холла ( $h$ ) (данные представлены доктором Дж. В. Акриво; данные по эффекту Холла взяты у Несби и Томпсона, 1970 и Вандерхофа и Томпсона, 1971).

для избыточных электронов в молекулярном димере, и одна — для дырок в молекулярном димере. Переход металл — изолятор должен происходить, когда они перекрываются; для «замороженных» растворов можно было бы ожидать, когда перекрытие мало, перескоковой проводимости с зависимостью  $\sigma \propto T^{1/4}$ , обусловленной андерсоновской локализацией. Хотя маловероятно, чтобы это можно было наблюдать в жидкостях.

Помимо изменения восприимчивости при приближении к переходу, дальнейшим подтверждением этой модели служит возрастание отношения коэффициентов Холла  $R_{св.эл}/R_{изм}$  (рис. 6.32). Как мы видели, данные, полученные на легированных полупроводниках (рис. 6.15), показывают, что  $R_H$  не отклоняется от ее значений для сво-

бодных электронов, когда  $E_F$  лежит в псевдощели для носителей тока в сильно коррелированном газе (если только не установится антиферромагнитный порядок). Кроме того, восприимчивость возрастает с температурой; это может быть из-за диссоциации молекулярных димеров.

Вернемся теперь к области концентраций ниже 3 МПМ, где, как показано на рис. 6.33, проводимость внезапно становится чувствительной к температуре и давлению. Кроме того, в этой области термо-э.д.с.  $\alpha$  быстро возрастает от своего «металлического» значения (10—20 мкВ/К), возрастающего с  $T$ , до значения примерно 80 мкВ/К, которое убывает с  $T$  (Демей и др., 1969). В этой точке, по нашему мнению, и происходит переход металл — изолятор. До того как  $d\sigma/dT$  начинает расти, носителями тока являются электроны на уровне Ферми, и две полосы, для дырок и для избыточных электронов на димерах, перекрываются. Мы не думаем, что когда состояния становятся локализованными в андерсоновском смысле, начинаются перескоки; энергия возбуждения на край подвижности достаточно низка при рассматриваемых температурах, чтобы ток мог быть обусловлен главным образом электронами на краю подвижности. Поэтому область действия закона  $T^{1/4}$ , наблюдаемая в Si : P, не обпаружена, а имеется резкий переход от строго металлического к строго полупроводниковому поведению. Возможно, что наиболее очевидным доказательством этого является изменение знака  $d\alpha/dT$ .

Неожиданным является тот факт, что коэффициент  $d\sigma/dp$  в этой области концентраций велик и отрицателен; обычно, давление уменьшает ширину запрещенной полосы. Однако, несмотря на образование молекулярных димеров, щель (как в  $\text{VO}_2$ ) будет главным образом обусловлена хаббардовской энергией  $U$ , а давление несомненно сделает полости меньше и увеличит  $U$ .

Ниже примерно 0,3 МПМ ток образуется движением масс сольватированных электронов; область концентраций, в которой осуществляется полупроводниковое поведение, очень мала.

#### 6.6.6. Эффекты, возникающие в двухфазной области.

Кривая сосуществования для системы Na— $\text{NH}_3$  показана на рис. 6.26. Чие и Сиепко (1970) показали, что область составов, в которой  $\Delta T \approx (c_0 - c)^3$  (вместо

$(c_0 - c)^2$ ), очень мала и имеет протяженность всего примерно 1,8 К. Их результаты воспроизведены на рис. 6.35 (обозначения здесь те же, что и на рис. 1.32 и в пояснениях к нему). Согласно рассуждениям Копиглио (1972а, б), которые мы приводили в § 1.10, это означает, что здесь участвуют дальнедействующие силы, какими они, по-видимому, и должны быть, если они обусловлены малым

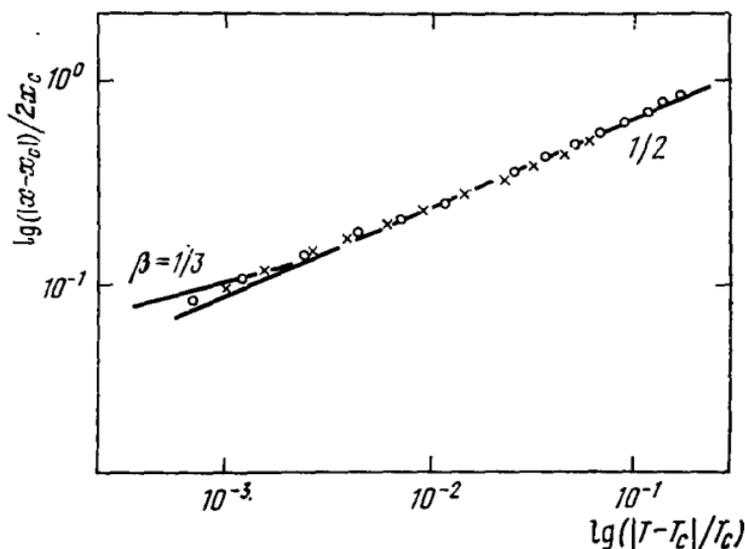


Рис. 6.35. Температурная зависимость концентрации натрия на кривой сосуществования, показанная в логарифмических координатах. Обозначения см. рис. 1.32 и пояснения к нему в тексте (Чке и Сиенко, 1970).

перекрытием между хаббардовскими или другими полосами. Так как не было проделано никаких количественных расчетов, основанных на этих идеях, то они лишь указывают, что следует ожидать малых флуктуаций на больших расстояниях  $\xi$ , которые будут осуществляться только в непосредственной близости от критической точки растворимости.

Заметим, что в критической точке растворимости проводимость все еще металлическая; энергия активации  $\epsilon_2$  появляется для несколько более низких концентраций. Причина этого, с нашей точки зрения, заключается в следующем. Критическая точка растворимости должна приходиться примерно на ту же концентрацию, что и зубчик на кривой зависимости свободной энергии от объема

(рис. 4.15, б), а именно, на ту концентрацию носителей  $n$ , которая по порядку величины соответствует формуле  $n^{1/2}a_H \approx 0,2$ . Выше критической точки растворимости не происходит внезапного исчезновения электронного газа с уменьшением концентрации; он стабилизирован своей энтропией, так что металлическое поведение распространяется до более низких концентраций, пока не установится

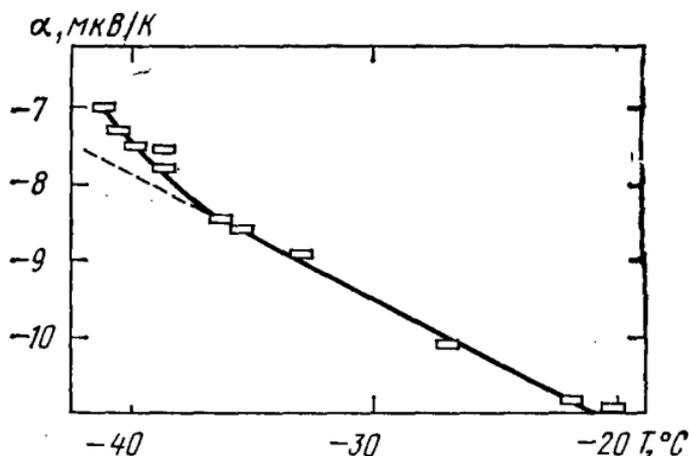


Рис. 6.36. Температурная зависимость термо-э.д.с. Na—NH<sub>3</sub> при критической концентрации; показано отклонение от характерной металлической зависимости по мере приближения  $T$  к критической точке растворимости (Демей, 1972).

андерсоновская локализация. Тогда, как обсуждалось выше, проводимость будет обусловлена возбуждением электронов на край подвижности.

Со времени написания этой книги единственное известное нам доказательство существования критических флуктуаций вблизи критической точки растворимости поступило из работы Демей (1972). Зависимость термо-э.д.с. Na—NH<sub>3</sub> от  $T$  при критической концентрации показана на рис. 6.36. Мы предполагаем, что такое поведение обусловлено дальнедействующими флуктуациями между двумя *металлическими* концентрациями и что вблизи критической точки, где флуктуации достаточно велики, чтобы допустить применение классической теории протекания (§ 1.8), термо-э.д.с. определяется большим числом металлических областей и поэтому падает. Результаты, приведенные на рис. 6.36, довольно ясно показывают, что

влияние критического поведения на электрические свойства распространяется только на несколько градусов выше критической точки растворимости.

Существует много теорий относительно металл-аммиачных растворов, отличных от изложенной здесь. Коэн и Томпсон (1968) и позднее Коэн и Джортнер (1973) предположили, что большие флуктуации в концентрациях, простирающиеся на большие расстояния, являются достаточным поводом, чтобы обесценить модель псевдощели и заменить ее полуклассической теорией протекания. По изложенным выше причинам мы полагаем, что это правдоподобно только в пределах нескольких градусов вблизи критической точки.

И наконец, сравним образование молекулярных димеров с другими видами образования пар, обсуждавшимися в этой книге, в частности в  $Ti_4O_7$  (стр. 245) и в молибденовых бронзах (стр. 209). Во всех трех случаях существенно, что гомеоплярная связь с энергией порядка 0,1 эВ, превышает кулоновское отталкивание  $e^2/\kappa a$ . Это должно означать, что электроны образуют малые поляроны и что статическая диэлектрическая проницаемость велика, примерно 100 или более \*).

---

\*) В обзоре Кривоглаза (1973б), в связи с проблемой металл-аммиачных растворов, изложен другой подход, развитый автором этого обзора и другими исследователями (ссылки см. в указанном обзоре), которые считают, что в этих растворах возникают флуктуационные состояния электронов, а при достаточно, но не очень больших их концентрациях — равновесная мелкодисперсная микрогетерогенная «многофлуктуационная» фаза. (Прим. ред.)

## ЗАМЕЧАНИЕ, ДОБАВЛЕННОЕ АВТОРОМ ПРИ КОРРЕКТУРЕ АНГЛИЙСКОГО ИЗДАНИЯ

---

В статье Тосатти и Андерсона (1974а) говорится о возможности другого типа перехода металл — изолятор, которая не обсуждалась в этой книге. Они описали условия для образования пайерлсовской сверхструктуры, которая представляет собой периодическое искажение решетки с волновым числом, несоизмеримым с параметром решетки, что создает энергетическую щель, отделяющую заполненные состояния от пустых. Это происходит, когда часть поверхности Ферми является совершенно плоской, а электрон-электронная связь — сильной; в противном случае образуется волна спиновой плотности (как в хrome) и основную роль играет хаббардовская энергия  $U$ . Это может быть причиной появления полупроводникового состояния в соединении  $1-x$  T — TaS<sub>2</sub>, наблюдавшегося ниже 160 К (Томпсон и др., 1971); это единственное вещество, в котором наблюдаемое сложное искажение может создать щель без какого-либо перекрытия всюду вокруг поверхности Ферми (Виллиамс и др., 1974; Вильсон и др., 1974). Влияние очень малой щели на проводимость похоже на то, что мы описывали для SmB<sub>6</sub> (рис. 4.22).

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА\*)

---

- Абаренков, Хейне: *Abarenkov I. V., Heine V.*— *Phil. Mag.*, 1965, v. 12, p. 529.
- Абу-Чакра, Андерсон, Тоулесс: *Abou-Chakra R., Anderson P. W., Thouless D. J.*— *J. Phys. C*, 1973, v. 6, p. 1734.
- Абрам, Эдвардс: *Abram R. A., Edwards S. F.*— *J. Phys. C*, 1972, v. 5, p. 1183, 1196.
- Абрахамс: *Abrahams S. C.*— *Phys. Rev.*, 1963, v. 130, p. 2230.
- Адамс и др.: *Adams F., Look D. C., Brown L. C. et al.*— *Phys. Rev.* 1971, v. B4, p. 2115.
- Адачи и др.: *Adachi K., Sato K., Matsuura M. et al.*— *J. Phys. Soc. Japan*, 1970, v. 29, p. 323.
- Адлер: *Adler D.*— *Sol. St. Phys.*, 1968, v. 21, p. 1.
- Акимото: *Akimoto O.*— *J. Phys. Soc. Japan*, 1973, v. 35, p. 973.
- Акриво: *Acrivos J. V.*— *Phil. Mag.*, 1972, v. 25, p. 757.
- Акриво, Мотт: *Acrivos J. V., Mott N. F.*— *Phil. Mag.*, 1971, v. 24, p. 19.
- Александр, Холкомб: *Alexander M. N., Holcomb D. F.*— *Rev. Mod. Phys.*, 1968, v. 40, p. 815.
- Александр, Андерсон: *Alexander S., Anderson P. W.*— *Phys. Rev.*, 1964, v. A133, p. 1594.
- Аллен, Адкинс: *Allen F. R., Adkins C. J.*— *Phil. Mag.*, 1972, v. 26, p. 1027.
- Аллен, Валлис, Адкинс: *Allen F. R., Wallis R. H., Adkins C. J.*— In: *Proc. 5 th Intern. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors.*— London; Taylor and Francis, 1974, p. 865.
- Альтманн, Харфорд, Блейк: *Altmann S. L., Harford A. R., Blake R. G.*— *J. Phys. F*, 1971, v. 1, p. 791.
- Амбегвакар, Гальперин, Ланджер: *Ambegaokar V., Halperin B. I., Langer J. S.*— *Phys. Rev.*, 1971, v. B4, p. 2612.
- Андерсон: *Anderson P. W.*— *Phys. Rev.*, 1952, v. 86, p. 694.
- Андерсон: *Anderson P. W.*— *Phys. Rev.*, 1956, v. 102, p. 1008.
- Андерсон: *Anderson P. W.*— *Phys. Rev.*, 1958, v. 109, p. 1492.
- Андерсон: *Anderson P. W.*— *Phys. Rev.*, 1959, v. 115, p. 2.
- °Андерсон: *Anderson P. W.*— *Phys. Rev.*, 1961, v. 124, p. 41.
- Андерсон: *Anderson P. W.*— *Sol. St. Phys.*, 1963, v. 14, p. 99.
- Андерсон: *Anderson P. W.*— *Comments Sol. St. Phys.*, 1968, v. 1, p. 31.
- Андерсон: *Anderson P. W.*— *Comments Sol. St. Phys.*, 1969, v. 1, p. 190.

---

\*) Круглом отмечены работы, имеющиеся в русском переводе (см. отдельный список литературы стр. 327), крестиком отмечены работы, внесенные в список цитированной литературы автором к русскому переводу монографии.

- Андерсон: *Anderson P. W.*— *Comments Sol. St. Phys.*, 1970, v. 2, p. 193.
- Андерсон: *Anderson P. W.*— *Comments Sol. St. Phys.*, 1971, v. 3, p. 153.
- Андерсон: *Anderson P. W.*— *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1972a, v. 69, p. 1097.
- Андерсон: *Anderson P. W.*— *Nature (Phys. Sci.)*, 1972b, v. 235, p. 163.
- Андерсон: *Anderson P. W.*— *Mater. Res. Bull.*, 1973, v. 8, p. 153.
- Андерсон, Гальперин, Варма: *Anderson P. W., Halperin B. I., Varma C. M.*— *Phil. Mag.*, 1972, v. 25, p. 1.
- Андерсон, Чуи, Бринкман: *Anderson P. W., Chui S. T., Brinkman W. F.*— *J. Phys. C*, 1972, v. 5, p. L119.
- Андрес: *Andres K.*— *Phys. Rev.*, 1970, v. B2, p. 3768.
- Аппель: *Appel J.*— *Sol. St. Phys.*, 1968, v. 21, p. 193.
- Асденге, Фридель: *Asdente M., Friedel J.*— *Phys. Rev.*, 1961, v. 124, p. 384.
- Асденге, Фридель: *Asdente M., Friedel J.*— *Phys. Rev.*, 1962, v. 126, p. 2262.
- Ашкенази, Вегер: *Ashkenazi J., Weger W.*— *Adv. Phys.*, 1973, v. 22, p. 207.
- Ашкрофт, Русаков: *Ashcroft N. W., Russakoff G.*— *Phys. Rev.*, 1970, v. A1, p. 39.
- Байерс и др.: *Buyers W. J. L., Holden T. M., Svensson E. C. et al.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1971, v. 27, p. 1442.
- Балла Д., Брандт Н. Б.— ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 1653.
- Банус, Рид: *Banus M. D., Reed T. B.*, *The Chemistry of Extended Defects in Solids/Ed. L. Eyring and M. O'Keefe.*— Amsterdam; North-Holland, 1970, с. 488.
- Барджерон и др.: *Bargeron C. B., Avinor M., Drickamer H. G.*— *Inorg. Chem.*, 1971, v. 10, p. 1338.
- Басс: *Bass J.*— *Adv. Phys.*, 1972, v. 21, p. 431.
- Безнус, Херр: *Besnus M. J., Herr A.*— *Phys. Lett.*, 1972, v. A39, p. 83.
- Бейбер: *Baber W. G.*— *Proc. Roy. Soc.*, 1937, v. A158, p. 383.
- Бейдер и др.: *Bader S. D., Phillips N. E., McWhan D. B.*— *Phys. Rev.*, 1973, v. B7, p. 4686.
- Бейль и др.: *Beille J., Bloch D., Wohlfarth E. P.*— *Phys. Lett.*, 1973, v. A43, p. 207.
- Бел-Моно и др.: *Béal-Monod M. T., Shang-Keng Ma, Fredkin D. K.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1968, v. 20, т. 929.
- Бенуа а ля Гийом и др.: *Benoit á la Guillaume C., Voos M., Salvan F.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1971, v. 27, p. 1214.
- Бенуа а ля Гийом и др.: *Benoit á la Guillaume C., Voos M., Salvan F.*— *Phys. Rev.*, 1972, v. B5, p. 3079.
- Бенуа а ля Гийом и др.: *Benoit á la Guillaume C., Voos M.*— *Phys. Rev.*, 1973, v B7, p. 1723.
- Берггрен: *Berggren K.-F.*— *Phil. Mag.*, 1973, v. 27, p. 1027.
- Берггрен, Линделл: *Berggren K.-F., Lindell G.*— *Sol. St. Comm.*, 1973, v. 13, p. 1580.
- Берк, Шриффер: *Berk N. F., Shrieffer J. R.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1966, v. 17, p. 433.

- Бландамер и др.*: Blandamer M. J., Catterall R., Shields L. et al.— J. Chem. Soc., 1964, Pt. IV, p. 4357.
- Бломберген, Роуланд*: Bloembergen N., Rowland T. J.— Phys. Rev., 1955, v. 97, p. 1679.
- Блох и др.*: Bloch A. N., Wilson R. B., Varma C. M.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 753.
- Блох*: Bloch F.— Zs. Phys., 1929, v. 57, p. 545.
- Болл*: Ball M. A.— J. Phys. C, 1971, v. 4, p. L 107.
- Бонгерс*: Bongers P. F.— Sol. St. Comm., 1965, v. 3, p. 275.
- Борланд*: Borland R. E.— Proc. Roy. Soc., 1963, v. A274, p. 529.
- Босман, Кревекоер*: Bosman A. J., Crevecoeur C.— Phys. Rev., 1966, v. 144, p. 763.
- Босман, ван Дааль*: Bosman A. J., van Daal H. J.— Adv. Phys., 1970, v. 19, p. 1.
- Бредиг*: Bredig M. A.— In: Molten Salt Chemistry/Ed. M. Blander.— N. Y.: Wiley et Sons, 1964, p. 367.
- Брениг и др.*: Brenig W., Döhler G. H., Heyszenau X.— Phill. Mag. 1973a, v. 27, p. 1093.
- Брениг и др.*: Brenig W., Döhler G. H., Wölfle P.— Zs. Phys., 1973b; v. 258, p. 381.
- Бриант, Кизом*: Bryant C. A., Keesom P. H.— Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 698.
- Бринкман, Райс*: Brinkman W. F., Rice T. M.— Phys. Rev., 1970a, v. B2, p. 1324.
- Бринкман, Райс*: Brinkman W. F., Rice T. M.— Phys. Rev., 1970b, v. B2, p. 4302.
- Бринкман, Райс*: Brinkman W. F., Rice T. M.— Phys. Rev., 1973, v. B7, p. 1508.
- Брог, Джонс*: Brog K. C., Jones W. H.— Phys. Rev. Lett., 1970, v. 24, p. 58.
- Броут*: Broul R.— In: Magnetism/Ed. G. T. Rado, H. Suhl.— N. Y.: Acad. Press, 1965, v. IIA, p. 43.
- Брэгг, Виллиамс*: Bragg W. L., Williams E. J.— Proc. Roy. Soc., 1934, v. A145, p. 699.
- Букай и др.*: Boucäi E., Lecoanet B., Pilon J. et al.— Phys. Rev., 1971, v. B3, p. 3834.
- Буrows, Лаговский*: Burow D. F., Lagowski J. J.— Adv. Chem., 1965, v. 50, p. 125.
- Бушар и др.*: Bouchard R. J., Perlstein J., Sienko M. J.— Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1682.
- Бушар и др.*: Bouchard R. J., Gillson J. L., Jarrett H. S.— Mater. Res. Bull., 1973, v. 8, p. 489.
- Бушоу, ван Дааль*: Buschow K. H. J., van Daal H. J.— Sol. St. Comm., 1970, v. 8, p. 363.
- Бушоу и др.*: Buschow K. H. J., van Daal H. J., Maranzana F. E. et al.— Phys. Rev., 1971, v. B3, p. 1662.
- Бьеррум*: Bjerrum N.— K. Danske Vidensk. Selsk. Mat.— Fys. Medd., 1951, v. 27, p. 3.
- Бэттлс*: Battles J. W.— J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 1286.
- Бюкер*: Bücker W.— J. Non-Cryst. Sol., 1973, v. 12, p. 115.
- Вайоле, Борг*: Violet C. E., Borg R. J.— Phys. Rev., 1966, v. 149, p. 540.

- Ваки, Огава: *Waki S., Ogawa S.*— J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 32, p. 284.
- Вандерхоф, Томпсон: *Vanderhoff J. A., Thompson J. C.*— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 105.
- Ван Зандт и др.: *Van Zandt L. L., Honig J. M., Goodenough J. B.*— J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 594.
- Ваннье: *Wannier G. H.*— Phys. Rev., 1937, v. 52, p. 191.
- Ван Флек: *Van Vleck J. H.*— Rev. Mod. Phys., 1953, v. 25, p. 220.
- Варрен: *Warren W. W.*— J. Non-Cryst. Sol., 1970a, v. 4, p. 168.
- Варрен: *Warren W. W.*— Sol. St. Comm., 1970b, v. 8, p. 1269.
- Варрен: *Warren W. W.*— Phys. Rev., 1971, v. B3, p. 3708.
- Варрен: *Warren W. W.*— Phys. Rev., 1972, v. B6, p. 2522.
- Васвари и др.: *Vasvari B., Animalu A. O. E., Heine V.*— Phys. Rev., 1967, v. 154, p. 535.
- Ватсон: *Watson R. E.*— Phys. Rev., 1960, v. 118, p. 1036.
- Вашишта и др.: *Vashishita P., Bhattacharyya P., Singwi K. S.*— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 30, p. 1248.
- Вемпл: *Wemple S. H.*— Phys. Rev., 1965, v. A137, p. 1575.
- Вемпл и др.: *Wemple S. H., Jayaraman A., DiDomenico M.*— Phys. Rev. Lett., 1966, v. 17, p. 142.
- Вертхейм и др.: *Wertheim G. K., Remeika J. P., Guggenheim H. J. et al.*— Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 94.
- Вигнер: *Wigner E.*— Trans. Far. Soc., 1938, v. 34, p. 678.
- Вигнер, Зейту: *Wigner E., Seitz F.*— Phys. Rev., 1933, v. 43, p. 804.
- Вилленеве и др.: *Villeneuve G., Bordet A., Casalot A. et al.*— J. Phys. Chem. Sol., 1972, v. 33, p. 1953.
- Виллиамс и др.: *Williams P. M., Parry G. S., Scruby C. B.*— Phil. Mag., 1974, v. 29, p. 695.
- Вильсон: *Wilson A. H.*— Proc. Roy. Soc., 1931, v. A133, p. 458.
- Вильсон: *Wilson J. A.*— Adv. Phys., 1972, v. 21, p. 143.
- Вильсон, Иоффе: *Wilson J. A., Ioffe A. D.*— Adv. Phys., 1969, v. 18, p. 193.
- Вильсон, Питт: *Wilson J. A., Pitt G. D.*— Phil. Mag., 1971, v. 23, p. 1297.
- Вильсон и др.: *Wilson J. A., Di Salvo F. J., Mahajan S.*— Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 882.
- Вильсон: *Wilson T. M.*— J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 1588.
- Вильсон: *Wilson T. M.*— Intern. J. Quantum Chem., 1970, v. 38, p. 757.
- Вольф и др.: *Wolf E. L., Losee D. L., Cullen D. E. et al.*— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 26, p. 438.
- °Вольф: *Wolff P. A.*— Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 1030.
- Вольфарт: *Wolfarth E. P.*— Proc. Roy. Soc., 1949, v. A195, p. 434.
- Вольфарт: *Wolfarth E. P.*— Proc. Phys. Soc., 1953, v. A66, p. 889.
- Вольфарт: *Wolfarth E. P.*— J. de Phys., 1971, v. C1, 32, p. 636.
- Вольфарт, Бартель: *Wohlfarth E. P., Bartel L. C.*— Phys. Lett., 1971, v. A34, p. 303.
- Вольфарт, Роудс: *Wohlfarth E. P., Rhodes P.*— Phil. Mag., 1962, v. 7, p. 1817.
- Вольфрам: *Wolfram T.*— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 1383.
- Гальперин: *Halperin B. I.*— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 13, p. 123.

- Гальперин, Райс: *Halperin B. I., Rice T. M.*— Rev. Mod. Phys., 1968a, v. 40, p. 755.
- Гальперин, Райс: *Halperin B. I., Rice T. M.*— Sol. St. Phys., 1968b, v. 21, p. 115.
- Гарланд, Бауэрс: *Garland J. C., Bowers R.*— Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, p. 1007.
- Гарланд, Бауэрс: *Garland J. C., Bowers R.*— Phys. Kond. Mater., 1969, v. 9, p. 36.
- Гаспар, Киро-Лакман; *Gaspard J. P., Cyrot-Lackmann F.*— J. Phys. C., 1972, v. 5, p. 3047.
- Гаспар, Киро-Лакман; *Gaspard J. P., Cyrot-Lackmann F.*— J. Phys. C., 1973, v. 6, p. 3077.
- Гендель и др.: *Gendell J., Cotts R., Sienko M. J.*— J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 220.
- Глаунзингер и др.: *Glaunsinger W. S., Zolotov S., Sienko M. J.*— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 4756.
- Гонкалес де Силва, Фаликов: *Goncalves da Silva C. E. T., Falicov L. M.*— J. Phys. C, 1972, v. 5, p. 906.
- Госсард и др.: *Gossard A. C., McWhan D. B., Remeika J. P.*— Phys. Rev., 1970, v. B2, p. 3762.
- Госселин и др.: *Gosselin J. R., Townsend M. G., Tremblay R. J. et al.*— J. Phys. C, 1973, v. 6, p. 1661.
- Гринвуд: *Greenwood D. A.*— Proc. Phys. Soc., 1958, v. 71, p. 585.
- Груббер, Гарднер: *Gruber O. F., Gardner J. A.*— Phys. Rev., 1971, v. B4, p. 3994.
- Грюнер и др.: *Dunlop J. B., Grüner G., Napoli F.*— Sol. St. Comm., 1974, v. 13, p. 1.
- Грюнер, Мотт: *Grüner G., Mott N. F.*— J. Phys. F, 1974, v. 4, p. L16.
- Гудинаф: *Goodenough J. B. Magnetism and the Chemical Bond.*— N. Y.: Wiley et Sons, 1963.
- Гудинаф: *Goodenough J. B.*— In: Proc. Sol. St. Chem./ed. H. Reiss.— Oxford: Pergamon Press, 1971 v. 5, p. 145.
- Гудинаф: *Goodenough J. B.*— Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 2764.
- Гудинаф и др.: *Goodenough J. B., Mott N. F., Pouchard M. et al.*— Mater. Res. Bull., 1973, v. 8, p. 647.
- Гутцвиллер: *Gutzwiller M. C.*— Phys. Rev. Lett., 1963, v. 10, p. 159.
- Гутцвиллер: *Gutzwiller M. C.*— Phys. Rev., 1964, v. A134, p. 923.
- Дай и др.: *Dye J. L., Sankuer R. F., Smith G. E.*— J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 4797.
- Д'Алтрой, Фэн: *D'Altroiy F. A., Fan H. Y.*— Phys. Rev., 1956, v. 103, p. 1671.
- Дебай, Конвелл: *Debye P. P., Conwell E. M.*— Phys. Rev., 1954, v. 93, p. 693.
- Девризе: *Devreese J. T.*— Polarons in Ionic Crystals and Polar Semiconductors/Ed. J. T. Devreese — Amsterdam: North-Holland, 1972.
- Девризе и др.: *Devreese J. T., De Sitter J., Goovaerts M.*— Phys. Rev., 1972a, v. B5, p. 2367.
- Девризе и др.: *Devreese J. T., Kunz A. B., Collins T. C.*— Sol. St. Comm., 1972b, v. 11, p. 673.
- де Дуд, де Шатель: *de Dood W., de Chatel P. F.*— J. Phys. F, 1973, v. 3, p. 1039.

- де Женн: *de Gennes P. C.* — *J. Phys. Rad.*, 1962, v. 23, p. 630.
- де Женн, Фридель: *de Gennes P. G., Friedel J.* — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1958, v. 4, p. 71.
- Дейвер и др.: *Daver H., Massenet O., Chakraverty B. K.* — In: *Proc. 5th Intern. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors.* — L., Taylor et Francis, 1974, p. 1053.
- Демей: *Damay P.* — Ph. D. Thesis. — University of Paris, 1972.
- Демей и др.: *Damay P., Depoorter M., Chieux P. et al.* — In: *Metal — Ammonia Solutions.*/Ed. J. J. Lagowski, M. J. Sienko. — L.: Butterworth, 1969, p. 233.
- Дернье, Марезио: *Dernier P. D., Marezio M.* — *Phys. Rev.*, 1970, v. B2, p. 3771.
- де Шатель, Вольфарт: *de Chatel P. F., Wohlfarth E. P.* — *Comments Sol. St. Phys.*, 1973, v. 5, p. 133.
- Джайараман: *Jayaraman A.* — *Phys. Rev. Lett.*, 1972, v. 29, p. 1674.
- Джайараман и др.: *Jayaraman A., McWhan D. B., Remeika J. P. et al.* — *Phys. Rev.*, 1970, v. B2, p. 3751.
- Джайараман и др.: *Jayaraman A., Narayanamurti V., Bucher E. et al.* — *Phys. Rev. Lett.*, 1970a, v. 25, p. 368.
- Джайараман и др.: *Jayaraman A., Narayanamurti V., Bucher E. et al.* — *Phys. Rev. Lett.*, 1970b, v. 25, p. 1430.
- Джерретт и др.: *Jarrett H. S., Cloud W. H., Bouchard R. J. et al.* — *Phys. Rev. Lett.*, 1968, v. 21, p. 617.
- Джерретт и др.: *Jarrett H. S., Bouchard R. J., Gillson J. L. et al.* — *Mater. Res. Bull.*, 1973, v. 8, p. 877.
- °Джонс: *Jones H.* *The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals.* — Amsterdam: North — Holland, 1960.
- Джонс, Мотт: *Jones H., Mott N. F.* — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, v. A162, p. 49.<sup>1</sup>
- Джонс и др.: *Jones H., Mott N. F., Skinner H. W. B.* — *Phys. Rev.*, 1934, v. 45, p. 379.
- Джортнер: *Jortner J.* — *J. Chem. Phys.*, 1959, v. 30, p. 839.
- Джохансен, Макинтош: *Johansen G., Mackintosh A. R.* — *Sol. St. Comm.*, 1970, v. 8, p. 121.
- Дониач: *Doniach S.* — *Proc. Phys. Soc.*, 1967, v. 91, p. 86.
- Дониач, Энгельсберг: *Doniach S., Engelsberg S.* — *Phys. Rev. Lett.*, 1966, v. 17, p. 750.
- Дониач и др.: *Doniach S., Roulet B. J., Fischer M. E.* — *Phys. Rev. Lett.*, 1971, v. 27, p. 262.
- Драйрах и др.: *Dreirach O., Evans R., Güntherodt H.* — *J. et al.* — *J. Phys. F*, 1972, v. 2, p. 709.
- Дрикамер и др.: *Drickamer H. G., Lynch R. W., Clendenen R. I. et al.* — *Sol. St. Phys.*, 1966, v. 19, p. 135.
- Дрикамер, Франк: *Drickamer H. G., Frank C. W.* *Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids.* — L.: Chapman and Hall, 1973.
- Дрю, Доцема: *Drew H. D., Doezema R. E.* — *Phys. Rev. Lett.*, 1972, v. 28, p. 1581.
- Дугдаль, Гуэно: *Dugdale J. S., Guénault A. M.* — *Phil. Mag.*, 1966, v. 13, p. 503.
- Дужье, Касало: *Dougier P., Casalot A.* — *J. Sol. St. Chem.*, 1970, v. 2, p. 396.

- Думас: Dumas J.* Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle.— Grenoble, 1972.
- Думас, Шленкер: Dumas J., Schlenker C.*— Phys. St. Sol., 1974, v. A22, p. 89.
- +*Думас, Шленкер: Dumas J., Schlenker C.*— J. Phys., 1976, v. C4, p. 41.
- Дуркан и др.: Durkan J., Elliott R. J., March N. H.*— Rev. Mod. Phys., 1968, v. 40, p. 812.
- дю Бур и др.: de Boer F. R., Schinkel C. J., Biesterbos J. et al.* — J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 1049.
- дю Бур, Фервей: de Boer J. H., Verwey E. J. W.*— Proc. Phys. Soc., 1937, v. A49, p. 59.
- Дюккерс, Росс: Duckers J. J., Ross R. G.*— Phys. Lett., 1972, v. A38, p. 291.
- Дэвис, Комптон: Davls E. A., Compton W. D.*— Phys. Rev., 1965, v. A140, p. 2183.
- Жаккарино, Уокер: Jaccarino V., Walker L. R.*— Phys. Rev. Lett., 1965, v. 15, p. 258.
- Жузе В. П., Андреев А. А., Щеликин А. И.*— ФТТ, 1969, т. 11, с. 1287.
- Жюльен, Жером: Jullien R., Jerome D.*— J. Phys. Chem. Sol., 1971, v. 32, p. 257.
- Зайб, Шнайцер: Seib D. H., Spicer W. E.*— Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, p. 1441.
- Займан: Ziman J. M.*— Proc. Phys. Soc., 1952, v. A65, p. 540.
- Займан: Ziman J. M.*— Phil. Mag., 1961, v. 6, p. 1013.
- \**Займан: Ziman J. M.* Principles of the Theory of Solids.— Cambridge. Camh. Univ. Press, 1964.
- Займан: Ziman J. M.*— Adv. Phys., 1967, v. 16, p.p. 421, 551.
- Зейгер, Каплан, Ракка: Zeiger H. J., Kaplan T. A., Raccah P. M.*, 1971, Phys.<sup>1</sup> Rev. Lett. v. 26, p. 1328.
- Зинамон: Zinatou Z.*— Phil. Mag., 1970, v. 21, p. 347.
- Зинер: Zener C.*— Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 403.
- Зомерфорд: Somerford D. J.*— J. Phys. C, 1971, v. 4, p. 1570.
- Зоммерфельд: Sommerfeld A.*— Zs. Phys., 1928, v. 47, p. 1.
- Ивен, Джортнер: Even U., Jortner J.*— Phil. Mag., 1972, v. 25, p. 715.
- Ивен, Джортнер: Even U., Jortner J.*— Phys. Rev., 1973, v. B8, p. 2536.
- Инагаки, Кубо: Inagaki S., Kubo R.*— Intern. J. Magn., 1973, v. 4, p. 139.
- Иноу, Ханамура: Inoue M., Hanamura E.*— J. Phys. Soc. Japan, 1973, v. 35, p. 643.
- Иосида: Yosida K.*— Phys. Rev., 1957, v. 106, p. 893.
- Иоффе А. Ф., Регель А. Р.*— Prog. in Semiconductors, 1960, v. 4, p. 237.
- Иоффе А. В., Патрина И. В.*— Phys. St. Sol., 1970, v. 40, p. 389.
- Ицкевич Е. С., Фишер Л. М.*— ЖЭТФ, 1967, т. 53, с. 1885.
- Кабан, Фридель: Cabane B., Friedel J.*— J. de phys., 1971, v. 32, p. 73.
- Каваллоне и др.: Cavallone F., Pollini I., Spinolo G.*— Lett. Nuov. Cim., 1970, v. 4, p. 764.

- Каваллоне и др.*: *Cavallone F., Pollini P., Spinolo G.*— Phys. St. Sol., 1971, v. B45, p. 405.
- Кавано и др.*: *Kawano S., Kosuge G., Kachi S.*— J. Phys. Soc. Japan, 1966, v. 21, p. 2744.
- Каданов и др.*: *Kadanoff L. P., Götze M., Hamblen D. et al.*— Rev. Mod. Phys., 1967, v. 39, p. 395.
- Кайзер, Дониач*: *Kaiser A. B., Doniach S.*— Intern. J. Magn., 1970, v. 1, p. 11.
- Кайзер, Томпсон*: *Kyser D. S., Thompson J. C.*— J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 3910.
- Каллауэй*: *Callaway J.*, Energy Band Theory.— N. Y., Acad. Press, 1964.
- Каллоун*: *Calhoun B. A.*— Phys. Rev., 1954, v. 94, p. 1577.
- Камфаузен и др.*: *Camphausen D. I., Coey J. M. D., Chakraverty B. K.*— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 657.
- Кан, Эрикссон*: *Kahn D. C., Erickson R. A.*— Phys. Rev., 1970, v. B1, p. 2243.
- Канамори*: *Kanamori J.*— Prog. Theor. Phys., 1963, v. 30, p. 275.
- Каннелла, Мидош*: *Cannella V., Mydosh J. A.*— Phys. Rev., 1972, v. B6, p. 4220.
- Каннелла и др.*: *Cannella V., Mydosh J. A., Budnick J. J.*— J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 1689.
- Каплан и др.*: *Kaplan T. A., Mahanti S. D., Hartmann W. M.*— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 1796.
- Кароли*: *Caroli B.*— J. Phys. Chem. Solids, 1967, v. 28, p. 1427.
- Карон, Кемени*: *Caron L. G., Kemeny G.*— Phys. Rev., 1971, v. B4, p. 150.
- Каруэрс и др.*: *Caruthers E., Kleinman L., Zhang H. I.*— Phys. Rev., 1973, v. B7, p. 3753.
- Каруэрс, Клейнман*: *Caruthers E., Kleinman L.*— Phys. Rev., 1973, v. B7, p. 3760.
- Касало, Хагенмюллер*: *Casalot A., Hagenmuller P.*— J. Phys. Chem. Solids, 1969, v. 30, p. 1341.
- Касовский*: *Kasowski R. V.*— Phys. Rev., 1973, v. B8, p. 1378.
- Касуйя*: *Kasuya T.*— Prog. Theor. Phys., 1956, v. 16, p. 45.
- Касуйя*: *Kasuya T.*— Sol. St. Comm., 1970, v. 8, p. 1635.
- Кастеллан, Зейтц*: *Castellan G. W., Seiyz F.*— In: Semiconducting Materials/Ed. H. K. Henisch.— L., Butterworths, 1951, p. 8.
- Катлер, Мотт*: *Cutler M., Mott N. F.*— Phys. Rev., 1969, v. 181, p. 1336.
- Квирт, Марко*: *Quirt J. D., Marko J. R.*— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 26, p. 318.
- Квирт, Марко*: *Quirt J. D., Marko J. R.*— Phys. Rev., 1973, v. B7, p. 3842.
- Кейт и др.*: *Cate R. C., Wright J. G., Cusack N. E.*— Phys. Lett., 1970, v. A32, p. 467.
- Келдыш Л. В., Конаев Ю. В.*— ФТТ, 1964, т. 9, с. 2791.
- Керлин и др.*: *Kerlin A. L., Nagasawa H., Jerome D.*— Sol. St. Comm., 1973, v. 13, p. 1125.
- Киви, Рамирес*: *Kiwi M., Ramirez R.*— Phys. Rev., 1972, v. B6, p. 3700.
- Кикучи*: *Kikuchi M.*— J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 33, p. 304.

- Кимболл, Шриффер: Kimball J. C., Schrieffer J. R.*— In: *Magnetism in Alloys*/Ed. P. A. Beck, J. T. Waber.: A.I.M.M.P.E., 1972, p. 21.
- Кирк и др.: Kirk J. L., Vedam K., Narayanamurti V. et al.*— *Phys. Rev.*, 1972, v. B6, p. 3023.
- Киркпатрик: Kirkpatrick S.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1971, v. 27, p. 1722.
- Киркпатрик: Kirkpatrick S.*— In: *Proc. Second Intern. Conf. on the Properties of Liquid Metals*/Ed. S. Takeuchi.— L.: Taylore of Francis, 1973a, p. 351.
- Киркпатрик: Kirkpatrick S.*— *Rev. Mod. Phys.*, 1973b, v. 45, p. 574.
- Киро: Cyrot M.*— *J. de phys.*, 1972a, v. 33, p. 125.
- Киро: Cyrot M.*— *Phil. Mag.*, 1972b, v. 25, p. 1031.
- Киро, Лакур-Гайе: Cyrot M., Lacour-Gayet P.*— *Sol. St. Comm.*, 1972, v. 11, p. 1767.
- Клейн, Хегер: Klein A. P., Heeger A. J.*— *Phys. Rev.*, 1966, v. 144, p. 458.
- Клейн, Броут: Klein M. W., Brout R.*— *Phys. Rev.*, 1963, v. 132, p. 2412.
- Клогстон и др.: Clogston A. M., Matthias B. T., Peter M. et al.*— *Phys. Rev.*, 1962, v. 125, p. 541.
- Кнапп и др.: Knapp G. S., Fradin F. Y., Culbert H. V.*— *J. Appl. Phys.*, 1971, v. 42, p. 1341.
- Кои и др.: Coey J. M. D., Brusetti R., Kallel A. et al.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 32, p. 1257.
- Кокблен, Бланден: Coqblin B., Blandin A.*— *Adv. Phys.*, 1968, v. 17, p. 281.
- Колкуитт и др.: Colquitt L., Frankhauser H. R., Blatt F. J.*— *Phys. Rev.*, 1971, v. B4, p. 292.
- Коллинс: Collings E. W.*— *J. de phys.*, 1971, v. Suppl. 32, p. C1-516.
- Кольбер, Мак Крон: Kolber M. A., Mac Crone R. K.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1972, v. 29, p. 1457.
- Кон: Kohn W.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1967, v. 19, p. 439.
- Кон, Луттингер: Kohn W., Luttinger J. M.*— *Phys. Rev.*, 1955, v. 98, p. 915.
- Кондо: Kondo J.*— *Prog. Theor. Phys.*, 1964, v. 32, p. 37.
- Кондо: Kondo J.*— *Sol. St. Phys.*, 1969, v. 23, p. 183.
- Кониглио: Coniglio A.*— *Phys. Lett.*, 1972a, v. A38, p. 105.
- Кониглио: Coniglio A.*— *Physica*, 1972b, v. 58, p. 489.
- Косла, Фишер: Khosla R. P., Fischer J. R.*— *Phys. Rev.*, 1970, v. B2, p. 40.
- Коулс: Coles B. R.*— *Proc. Phys. Soc.*, 1952, v. B65, p. 221.
- Коулс: Coles B. R.*— *Adv. Phys.*, 1958, v. 7, p. 40.
- Коулс, Тейлор: Coles B. R., Taylor J. C.*— *Proc. Roy. Soc.*, 1962, v. A267, p. 139.
- Кошуа, Мотт: Cauchois J., Mott N. F.*— *Phil. Mag.*, 1949, v. 40, p. 1260.
- Козн: Cohen M. H.*— *J. Non — Cryst. Sol.*, 1970a, v. 4, p. 391.
- Козн: Cohen M. H.*— In: *Proc. 10th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors*/Ed. S. P. Keller, J. C. Hansel, F. Stern: U. S. Atomic Energy Commission, 1970b, p. 645.

- Козн, Джортнер: Cohen M. H., Jortner J.*— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 30, p. 699.
- Козн, Джортнер: Cohen M. H., Jortner J.*— J. de Phys., 19746, v. 35, p. C4-85.
- Козн, Сак: Cohen M. H., Sak J.*— J. Non — Gryst. Sol., 1972, v. 8—10, p. 696.
- Козн, Томпсон: Cohen M. H., Thompson J. C.*— Adv. Phys., 1968, v. 17, p. 857.
- Краус: Kraus C. A.*— J. Am. Chem. Soc., 1924, v. 43, p. 749.
- Кревекер, Де Вит: Crevecoeur C., De Wit H. J.*— J. Phys. Chem. Sol., 1970, v. 31, p. 783.
- Кригер и др.: Krieger J. B., Mecks T., Esposito E.*— Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 1499.
- Крумхансл: Krumhansl J. A.*— In: Physics of Sol. at High Pressures/Ed. C. T. Tomizuka, R. M. Emrick.— N. Y.: Acad. Press, 1965, p. 425.
- Кубо: Kubo R.*— Canad. J. Phys., 1956, v. 34, p. 1274.
- Кувель, Комли: Kouvel J. S., Comly J. B.*— Phys. Rev. Lett., 1970, v. 24, p. 598.
- Куглер: Kugler A. A.*— Ann. Phys., 1969, v. 53, p. 133.
- Куллен: Cullen J. R.*— Sol. St. Comm., 1973, v. 13, p. 1733.
- Куллен, Каллен: Cullen J. R., Callen E.*— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 26, p. 236.
- Куллен, Каллен: Cullen J. R., Callen E.*— Phys. Rev., 1973, v. B7, p. 397.
- Куллен и др.: Cullen J. R., Callen E., Luther A. H.*— Phys. Rev., 1968, v. 170, p. 733.
- Кунц: Kunz A. B.*— Phys. Rev., 1972, v. B6, p. 606.
- Куркиярви: Kurkijarvi J.*— Phys. Rev., 1973, v. B8, p. 922.
- Кэплин, Риззито: Caplin A. D., Rizzuto C.*— Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, p. 746.
- Кэплин, Данлон: Caplin A. D., Danlop J. B.*— J. Phys. F, 1973, v. 3, p. 1624.
- Кэр, Марч: Care C. M., March N. H.*— J. Phys. C, 1971, v. 4, p. L372.
- +Кэр, Марч: Care O. M., March N. H.*— Adv. Phys. 1975, v. 24, p. 101.
- Кэттерол: Catterall R.*— Phil. Mag., 1970, v. 22, p. 779.
- Кэттерол, Мотт: Catterall R., Mott N. F.*— Adv. Phys., 1969, v. 18, p. 665.
- Ландау Л. Д.*— Phys. Zs. UdSSR, 1933, v. 3, p. 664.
- Ландау Л. Д.*— ЖЭТФ, 1957, т. 32, с. 59.
- Ланджер, Амбегаокар: Langer J. S., Ambegaokar V.*— Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 1090.
- Ланже и др.: Langer W., Plischke M., Mattis D.*— Phys. Rev. Lett., 1969, v. 23, p. 1448.
- Ласт, Тоулесс: Last B. J., Thouless D. J.*— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 1719.
- Латтинджер: Luttinger J. M.*— Phys. Rev., 1960, v. 119, p. 1153.
- Лауде и др: Lowde R. D. et al.*— In Proc. Fifth Intern. Symp. on Neutron Inelastic Scattering in Grenoble.— Vienna: Intern. Atomic Energy Agency, 1973, p. 669.

- Лауде и др.*: Lowde R. D. et al.—In Magnetism and Magnetic Materials, The AIP Conf. Proc.: American Inst. of Phys., 1973б, № 10, p. 1403.
- Ледерер и др.*: Lederer P., Launois H., Pouget J. P. et al.—J. Phys. Chem. Sol., 1972, v. 33, p. 1969.
- Ледерер, Миллс*: Lederer P., Mills D. L.—Phys. Rev., 1968, v. 165, p. 837.
- Ле Комбе и др.*: Le Comber P. G., Madan A., Spear W. E.—J. Non-Cryst. Sol., 1972, v. 11, p. 249.
- Лианг, Цуи*: Liang V. K. C., Tsuei C. C.—Phys. Rev. 1973, v. B7, p. 3215.
- Либ, Ву*: Lieb E. H., Wu F. Y.—Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, p. 1445.
- Лис*: Luo S. K.—Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 1192.
- Лифишиц И. М.*—Adv. Phys., 1964, v. 13, p. 483.
- Лорам и др.*: Loram J. W., Whall T. E., Ford P. J.—Phys. Rev., 1971, v. B3, p. 953.
- Лоренц, Ил*: Lorenz B., Ihle D.—Phys. St. Sol., 1972, v. B54, p. 463.
- Лэдд, Поль*: Ladd L. A., Paul W.—Sol. St. Comm., 1969, v. 7, p. 425.
- Ламперт*: Lampert M. A.—Phys. Rev., 1955, v. 97, p. 352.
- Люкс*: Lukes T.—J. Non — Cryst. Sol., 1972, v. 8—10, p. 470.
- Майерс*: Myers W. R.—Rev. Mod. Phys., 1952, v. 24, p. 15.
- Майерс и др.*: Myers H. P., Walldén L., Karlsson A.—Phil. Mag., 1968, v. 18, p. 725.
- Майлс и др.*: Miles P. A., Westphal W. B., von Hippel A.—Rev. Mod. Phys., 1957, v. 29, p. 279.
- Мак Алун, Вебстер*: Mc Aloon B. J., Webster B. C.—Theor. Chim. Acta, 1969, v. 15, p. 385.
- Мак Ван и др.*: Mc Whan D. B., Marezio M., Remeika J. P. et al.—Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 2552.
- Мак Ван и др.*: Mc Whan D. B., Menth A., Remeika J. P. et al.—Phys. Rev., 1973, v. B7, p. 1920.
- Мак Ван, Ремеика*: Mc Whan D. B., Remeika J. P.—Phys. Rev., 1970, v. B2, p. 3734.
- Мак Ван и др.*: Mc Whan D. B., Remeika J. P., Bader S. D. et al.—Phys. Rev., 1973, v. B7, p. 3079.
- Мак Ван и др.*: Mc Whan D. B., Remeika J. P., Maita J. P. et al.—Phys. Rev., 1973, v. B7, p. 326.
- Мак Ван и др.*: Mc Whan D. B., Remeika J. P., Rice T. M. et al.—Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 941.
- Мак Ван, Райс*: Mc Whan D. B., Rice T. M.—Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 887.
- Мак Ван и др.*: Mc Whan D. B., Rice T. M., Schmidt P. H.—Phys. Rev., 1969, v. 177, p. 1063.
- Мак Дональд, Томпсон*: Mc Donald W. J., Thompson J. C.—Phys. Rev., 1966, v. 150, p. 602.
- Маранцана*: Maranzana F. E.—Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 239.
- Марезио и др.*: Marezio M., Mc Whan D. B., Remeika J. P. et al.—Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 2541.
- Маршалл*: Marshall W.—Phys. Rev., 1960, v. 118, p. 1519.

- Масе, Сакаи*: Mase S., Sahai T.— J. Phys. Soc. Japan, 1971, v. 31 p. 730.
- Мато, Бел* — *Моно*: Matho K., Béal — *Моно M. T.*— Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 1899.
- Мато, Бел* — *Моно*: Matho K., Béal — *Моно M. T.*— J. Phys. F, 1973, v. 3, p. 136.
- Матон*: Mathon J.— Proc. Roy. Soc., 1968, v. A306, p. 355.
- Маттис*: Mattis D. C. The Theory of Magnetism.— N. Y.: Harper and Row, 1965.
- Маттхейс*: Mattheiss L. F.— Phys. Rev., 1969, v. 181, p. 987.
- Махан*: Mahan G. D.— Phys. Rev. Lett., 1967a, v. 18, p. 448.
- Махан*: Mahan G. D.— Phys. Rev., 1967b, v. 153, p. 882.
- Мейпл, Вольбен*: Maple M. B., Wohlleben D.— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 511.
- Мент, Ремейка*: Ment A., Remeika J. P.— Phys. Rev., 1970, v. B2, p. 3756.
- Мент и др.*: Ment A., Buehler F., Geballe T. H.— Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 295.
- Мийяхара*: Miyahara Y.— J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 32, p. 629.
- Микиш, Кунц*: Mickish D. J., Kunz A. B.— J. Phys. C, 1973, v. 6, p. 1723.
- Миллер, Абрахамс*: Miller A., Abrahams E.— Phys. Rev., 1960, v. 120, p. 745.
- Миллс, Ледерер*: Mills D. L., Lederer P.— J. Phys. Chem. Sol., 1966, v. 27, p. 1805.
- Митра и др.*: Mitra T. K., Chatterjee S., Hyland G. J.— Canad. J. Phys., 1973, v. 51, p. 352.
- Мишено, Иссу*: Michenaud J. P., Issi J. P.— J. Phys. C, 1972 v. 5, p. 3061.
- Монекке*: Monecke J.— Phys. St. Sol., 1972, v. B51, p. 369.
- Моно*: Monod P.— Phys. Rev. Lett., 1967, v. 19, p. 1113.
- Мора и др.*: Mora N. A., Bermon S., Loferski J. J.— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 664.
- Мора и др.*: Mora N. A., Bermon S., Pollack F. H.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 225.
- Мори и др.*: Mori N., Mitsui T., Yomo S.— Sol. St. Comm., 1973, v. 13, p. 1083.
- Моригаки, Маэкава*: Morigaki K., Maekawa S.— J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 32, p. 462.
- Моригаки, Онда*: Morigaki K., Onda M.— J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 33, p. 1031.
- Моригаки, Тойотому*: Morigaki R., Toyotomi S.— J. Phys. Soc. Japan, 1971a, v. 30, p. 1207.
- Моригаки, Тойотому*: Morigaki K., Toyotomi S.— J. Phys. Soc. Japan, 1971b, v. 31, p. 1092.
- Морийя*: Moriya T.— Prog. Theor. Phys., 1965, v. 34, p. 329.
- Морийя, Кавабата*: Moriya T., Kawabata A.— J. Phys. Soc. Japan, 1973, v. 34, p. 639.
- Морин*: Morin F. J.— Phys. Rev. Lett., 1959, v. 3, p. 34.
- Мотт*: Mott N. F.— Proc. Phys. Soc., 1935, v. 47, p. 571.
- Мотт*: Mott N. F.— Proc. Camb. Phil. Soc., 1936, v. 32, p. 281.
- Мотт*: Mott N. F.— Proc. Phys. Soc., 1949, v. A62, p. 416.

- Мотт*: Mott N. F. — *Canad. J. Phys.*, 1956, v. 34, p. 1356.
- Мотт*: Mott N. F. — *Phil. Mag.*, 1961, v. 6, p. 287.
- Мотт*: Mott N. F. — *Adv. Phys.*, 1964, v. 13, p. 325.
- Мотт*: Mott N. F. — *Phil. Mag.*, 1966, v. 13, p. 989.
- Мотт*: Mott N. F. — *Adv. Phys.*, 1967, v. 16, p. 49.
- Мотт*: Mott N. F. — *J. Non — Cryst. Sol.*, 1968, v. 1, p. 1.
- Мотт*: Mott N. F. — *Phil. Mag.*, 1969, v. 19, p. 835.
- Мотт*: Mott N. F. — *Phil. Mag.*, 1970, v. 22, p. 7.
- Мотт*: Mott N. F. — *Phil. Mag.*, 1971, v. 24, p. 935.
- Мотт*: Mott N. F. — *Phil. Mag.*, 1972a, v. 26, p. 1015.
- Мотт*: Mott N. F. — *Adv. Phys.*, 1972b, v. 21, p. 785.
- Мотт*: Mott N. F. — *Phil. Mag.*, 1972в, v. 26, p. 505.
- Мотт*: Mott N. F. — *Phil. Mag.*, 1972г, v. 26, p. 1249.
- Мотт*: Mott N. F. — In: *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors: Proc. 13th Scottish Summer School in Physics/Ed. P. G. Le Comber, J. Mort.* — N. Y.: Acad. Press, 1973a, p. 1.
- Мотт*: Mott N. F. — In: *Cooperative Phenomena/Ed. J. H. Haken, M. Wagner.* — Berlin-Springer Verlag, 1973б, p. 2.
- Мотт*: Mott N. F. — In: *Proc. 5th Intern. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors.* — L.: Taylor et Francis, 1974a, p. 879.
- Мотт*: Mott N. F. — *Phil. Mag.*, 1974б, v. 29, p. 59.
- Мотт*: Mott N. F. — *Phil. Mag.*, 1974в, v. 30, p. 403.
- Мотт*: Mott N. F. — *Phil. Mag.*, 1974г, v. 29, p. 613.
- Мотт*: Mott N. F. — *J. Phys. F*, 1974д, v. 4, p. L46.
- Мотт, Дэвис*: Mott N. F., Davis E. A. — *Phil. Mag.*, 1968, v. 17, p. 1269.
- ° *Мотт, Дэвис*: Mott N. F., Davis E. A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials.* — Oxford: Clarendon Press, 1971.
- Мотт, Джонс*: Mott N. F., Jones H. *The Theory of the Properties of Metals and Alloys.* — Oxford: Clarendon Press, 1936.
- Мотт, Зинамон*: Mott N. F., Zinamon Z. — *Rep. Progr. Phys.*, 1970, v. 33, p. 881.
- Мотт, Литтлтон*: Mott N. F., Littleton M. J. — *Trans. Far. Soc.*, 1938, v. 34, p. 485.
- ° *Мотт, Мессу*: Mott N. F., Massey H. S. W. *The Theory of Atomic Collisions.* — 3th edition. — Oxford: Clarendon Press, 1965.
- + *Мотт и др.*: Mott N. F., Pepper M., Pollitt S. et al. — *Proc. Roy. Soc.*, 1975, v. A345, p. 169.
- + *Мотт, Стоунхэм*: Mott N. F., Stoneham A. M. — *J. Phys. C, Sol. St. Phys.*, 1977, v. 10, p. 3391.
- Мотт, Твоус*: Mott N. F., Twose W. D. — *Adv. Phys.*, 1961, v. 10, p. 107.
- Мотт, Фридман*: Mott N. F., Friedman L. — *Phil. Mag.*, 1974, v. 29, p. 389.
- Мун*: Moon R. M. — *J. Appl. Phys.*, 1970, v. 41, p. 883.
- Муредиан, Ракка*: Mooradian A., Raccah P. M. — *Phys. Rev.*, 1971, v. B3, p. 4253.
- Нагаев* Э. Л. — *ФТТ*, 1971, т. 13, с. 41.
- Нагаока*: Nagaoka Y. — *Phys. Rev.*, 1966a, v. 147, p. 392.
- Нагаока*: Nagaoka Y. — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1966б, v. 27, p. 1139.
- Накаджима*: Nakajima S. — *Prog. Theor. Phys.*, 1967, v. 38, p. 23.

- Небенцаль, Вегер: *Nebenzahl I., Weger M.*— Phys. Rev., 1969, v. 184, p. 936.
- Небенцаль, Вегер: *Nebenzahl I., Weger M.*— Phil. Mag., 1971, v. 24, p. 1119.
- Неддермейер: *Neddermeyer H.*— In: Electronic Density of States. Proc. 3th 3MR Symposium NBS: Spec. Pub., 1971.
- Несби, Томпсон: *Nasby R. D., Thompson J. C.*— J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 969.
- Несби, Томпсон: *Nasby R. D., Thompson J. C.*— J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 109.
- Никкерсон и др.: *Nickerson J. C., White R. M., Lee K. N. et al.*— Phys. Rev., 1971, v. B3, p. 2030.
- Нозьер, Де Доминицис: *Nozières P., De Dominicis C. T.*— Phys. Rev., 1969, v. 178, p. 1097.
- °Нокс: *Knox R. S.* Theory of Excitons: Sol. St. Phys. Suppl. 5.— N. Y.: Acad. Press, 1963, p. 207.
- Ноймарк: *Neumark G. F.*— Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 408.
- Норвуд, Фрай: *Norwood T. E., Fry J. L.*— Phys. Rev., 1970, v. B2, p. 472.
- Норрис, Майерс: *Norris C., Myers H. P.*— J. Phys. F, 1971, v. 1, p. 62.
- Норрис, Нилссон: *Norris C., Nilsson P. O.*— Sol. St. Comm., 1968, v. 6, p. 649.
- О'Брайан, Скиллер: *O'Bryan A. M., Skinner H. W. B.*— Phys. Rev., 1934, v. 45, p. 370.
- Остин: *Austin I. G.*— Phil. Mag., 1962, v. 7, p. 961.
- Остин: *Austin I. G.*— J. Phys. C, 1972, v. 5, p. 1687.
- Остин, Мотт: *Austin I. G., Mott N. F.*— Adv. Phys., 1969, v. 18, p. 41.
- Остин, Тернер: *Austin I. G., Turner C. E.*— Phil. Mag., 1969, v. 19, p. 939.
- Охата: *Ohata N.*— J. Phys. Soc. Japan, 1970, v. 29, p. 1138.
- Пайерлас: *Peierls R.*— Zs. Phys., 1929, v. 53, p. 255.
- Пайерлас: *Peierls R.*— Ann. d. Phys., 1932, Bd. 13, s. 905.
- °Пайерлас: *Peierls R.* Quantum Theory of Solids.— Oxford: Clarendon Press, 1955.
- °Пайнс, Нозьер: *Pines D., Nozières Ph.* The Theory of Quantum Liquids: Vol. I—Normal Fermi Liquids.— N. Y.: W. A. Benjamin, Inc., 1966.
- Парментер: *Parmenter R. H.*— Phys. Rev., 1971, v. B4, p. 4013.
- Пенн: *Penn D. R.*— Phys. Rev., 1966, v. 142, p. 350.
- Пенн, Коэн: *Penn D. R., Cohen M. H.*— Phys. Rev., 1967, v. 155, p. 468.
- Перент: *Parent C.*— Thesis.— Bordeaux, 1972.
- Перлов и др.: *Perloff D. S., Vlasse M., Wold A.*— J. Phys. Chem. Sol., 1969, v. 30, p. 1071.
- Перрон: *Perron J. C.*— Adv. Phys., 1967, v. 16, p. 657.
- Пирсон: *Pearson A. D.*— J. Phys. Chem. Sol., 1958, v. 5, p. 316.
- Поля: *Paul W.*— Mater. Res. Bull., 1970, v. 5, p. 691.
- Покровский Я.— Phys. St. Sol., 1972, v. A11, p. 385.
- Поллак: *Pollak M.*— Phys. Rev., 1964, v. A133, p. 564.
- Поллак: *Pollak M.*— J. Non-Cryst. Sol., 1972, v. 11, p. 1.

- Поллак и др.*: Pollak M., Knotek M. L., Kurtzman H. et al.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 30, p. 856.
- Пуже и др.*: Pouget J. P., Lederer P., Schreiber D. S. et al.— J. Phys. Chem. Sol., 1972, v. 33, p. 1961.
- Пуже и др.*: Pouget J. P., Launois H., Dernier P. et al.— Phys. Rev., 1974, v. B10, p. 1801.
- Райн и др.*: Rhynе J. J., Pickart S. J., Alperin H. A.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 1562.
- Рамирец, Фаликов*: Ramirez R., Falicov L. M.— Phys. Rev., 1971, v. B3, p. 2425.
- Рамирец и др.*: Ramirez R., Falicov L. M., Kimball J. C.— Phys. Rev., 1970, v. B2, p. 3383.
- Рау и др.*: Raz B., Gedanken A., Even U. et al.— Phys. Rev. Lett. 1972, v. 28, p. 1643.
- Рейк*: Reik H. G.— Sol. St. Comm., 1971, v. 9, p. 253.
- Ренкерт и др.*: Renkert H., Hensel F., Franck E. U.— Ber. Bunsengesell. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 507.
- Рехтин, Авербах*: Rehtin M. D., Averbach B. L.— Phys. Rev., 1972, v. B6, p. 4294.
- Рид и др.*: Reed T. B., Fahey R. E., Honig J. M.— Mater. Res. Bull., 1967, v. 2, p. 561.
- Ривье, Златич*: Rivier N., Zlatiè V.— J. Phys. F, 1972, v. 2, p. L87.
- Рогачев А. А.*— В сб.: Материалы 9-й международной конференции по физике полупроводников.— Л.: Наука, 1968, с. 407.
- Родбелл и др.*: Rodbell D. S., Lommel J. M., De Vries R. C.— J. Phys. Soc. Japan, 1966, v. 21, p. 2430.
- Роузвер, Поль*: Rosevear W. H., Paul W.— Phys. Rev., 1973, v. B7, p. 2109.
- Рубинштейн*: Rubinstein M.— Sol. St. Comm., 1970, v. 8, p. 1469.
- Рудерман, Киттель*: Ruderman M. A., Kittel C.— Phys. Rev., 1954, v. 96, p. 99.
- Руссо и др.*: Rousseau J., Stoddart J. C., March N. H.— Proc. Roy. Soc., 1970, v. A317, p. 211.
- Садаката, Ханамура*: Sadakata I., Hanamura E.— J. Phys. Soc. Japan, 1973, v. 34, p. 882.
- Самара*: Samara G. A.— Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, p. 795.
- Сандфорс, Холкомб*: Sundfors R. K., Holcomb D. F.— Phys. Rev., 1964, v. A136, p. 810.
- Сасаки*: Sasaki W.— J. Phys. Soc. Japan, 1965, v. 20, p. 825.
- Сасаки, Ватанабе*: Sasaki H., Watanabe A.— J. Phys. Soc. Japan., 1964, v. 19, p. 1748.
- Сасаки и др.*: Sasaki W., Ikehata S., Kobayashi S.— Phys. Lett., 1973, v. A42, p. 429.
- Сенемо, Хегью*: Senemaud C., Hague C.— J. de Phys., 1971, v. 32, p. C4—193.
- Сент-Поль и др.*: Saint-Paul M., Souletie J., Thoulouze D. et al.— J. Low Temp. Phys., 1972, v. 7, p. 129.
- Сик, Ферье*: Sik M. J., Ferrier R. P.— Phil. Mag., 1974, v. 29, p. 877.
- Симпсон*: Simpson A. W.— Phys. St. Sol., 1970, v. 40, p. 207.
- Симпсон, Лукас*: Simpson A. W., Lucas J. M.— J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 2181.

- Словик, Браун*: Slowik J. H., Brown F. C.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 934.
- Слатер*: Slater J. C.— Phys. Rev., 1936, v. 49, p. 537.
- Слатер*: Slater J. C.— Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 538.
- <sup>o</sup>*Слатер*: Slater J. C. Quantum Theory of Molecules and Solids.— N. Y.: Mc Graw — Hill, 1963, v. 1.
- Слатер и др.*: Slater J. C., Statz M., Koster G. F.— Phys. Rev., 1953, v. 91, p. 1323.
- Смит, Смит*: Smith D. A., Smith G. B.— Phys. Rev., 1971, v. B4, p. 191.
- Смит и др.*: Smith T. F., Mydosh J. A., Wohlfarth E. P.— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 1732.
- Спаркс, Комото*: Sparks J. T., Komoto T.— Rev. Mod. Phys. 1968, v. 40, p. 752.
- Соколов*: Sokoloff J. B.— Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 4496.
- Соуэрс, Джура*: Souers P. C., Jura G., Science, 1964, v. 143, p. 467.
- Соулс и др.*: Soules T. F., Kelly E. J., Vought D. M. et al.— Phys. Rev., 1972, v. B6, p. 1519.
- Стар и др.*: Star W. M.: Basters F. B., Nap G. M. et al.— Physica, 1972, v. 58, p. 585.
- Стаунтон*: Staunton H. F.— Thesis.— Brown University.
- <sup>o</sup>*Стенли*: Stanley H. E. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena.— Oxford: Clarendon Press, 1971.
- Стокс и др.*: Stocks G. M., Williams R. W., Faulkner J. S.— J. Phys. F, 1973, v. 3, p. 1688.
- Столер*: Stoner E. C.— Rep. Prog. Phys., 1947, v. 11, p. 43.
- Сулети, Турнье*: Souletie J., Tournier R.— J. Low Temp. Phys., 1969, v. 1, p. 95.
- Суми*: Sumi H.— J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 33, p. 327.
- Суми, Тойозава*: Sumi A., Toyozawa Y.— J. Phys. Soc. Japan, 1973, v. 35, p. 137.
- Суханек и др.*: Suchanek R. G., Naiditch S., Klejnot J.— Appl. Phys., 1967, v. 38, p. 690.
- Сьестренд, Кизом*: Sjöstrand M. E., Keesom P. H.— Phys. Rev. 1973, v. B7, p. 3558.
- Таннхаузер*: Tannhauser D. S.— J. Phys. Chem. Sol., 1962, v. 23, p. 25.
- Тари, Коулс*: Tari A., Coles B. R.— J. Phys. F, 1971, v. 1, p. L69.
- Тейлор*: Taylor K. N. R.— Adv. Phys., 1971, v. 20, p. 551.
- Тойода, Хайяши*: Toyoda Y., Hayashi Y.— J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 33, p. 718.
- Тойозава*: Toyozawa Y.— Prog. Theor. Phys., 1954, v. 12, p. 421.
- Тойозава*: Toyozawa Y.— J. Phys. Soc. Japan, 1962, v. 17, p. 986.
- Толенс, Турнье*: Tholence J. L., Tournier N.— Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 867.
- Томас и др.*: Thomas G. A., Levin K., Parks R. D.— Phys. Rev. Lett. 1972, v. 29, p. 1321.
- Томпсон и др.*: Thompson A. H., Gamble F. R., Revelli J. F.— Sol. St. Comm., 1971, v. 9, p. 981.
- Торранс и др.*: Torrance J. B., Shafer M. W., McGuire T. R.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 1168.

- Тосатти, Андерсон: *Tosatti E., Anderson P. W.* — Sol. St. Comm., 1974a, v. 14, p. 773.
- Тосатти, Андерсон: *Tosatti E., Anderson P. W.* — In: 2nd Intern. Conf. on Solid Surfaces. — Kyoto, March 1974e.
- Толлес: *Thouless D. J.* — J. Non — Cryst. Sol., 1972, v. 8—10, p. 461.
- Товнсенд и др.: *Townsend M. G., Tremblay R., Horwood J. L. et al.* — J. Phys. C, 1971, v. 4, p. 598.
- Трахан: *Trahan J. F.* — Thesis. 1972 — Louisiana State University.
- Трахан, Гудрич: *Trahan J. F., Goodrich R. G.* — Phys. Rev., 1972, v. B6, p. 199.
- Уайт, Мотт: *White R. M., Mott N. F.* — Phil. Mag., 1971, v. 24, p. 845.
- Уе, Маэкава: *Ue H., Maekawa S.* — Phys. Rev., 1971, v. B3, p. 4232.
- Фабер: *Faber T. E.* Introduction to the Theory of Liquid Metals. — Cambridge: University Press, 1972.
- Фаликов, Кимбалл: *Falicov L. M., Kimball J. C.* — Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 997.
- Фацекс: *Fazekas P.* — Sol. St. Comm., 1972, v. 10, p. 175.
- Фейнлайб, Адлер: *Feinleib, J., Adler D.* — Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, p. 1010.
- Фервей: *Verwey E. J. W.* — Zs. Krist., 1935, v. 91, p. 65.
- Фервей, Хаайман: *Verwey E. J. W., Haayman P. W.* — Physica, 1941, v. 8, p. 979.
- Феррье, Херрелл: *Ferrier R. P., Herrell D. J.* — Phil. Mag., 1969, v. 19, p. 853.
- Фибих, Рон: *Fibich M., Ron A.* — Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 296.
- Филлипс, Клейнман: *Phillips J. C., Kleinman L.* — Phys. Rev., 1959, v. 116, p. 287.
- Флюитман и др.: *Fluitman J. H. J., Boom R., De Chatel P. F. et al.* — J. Phys. F, 1973, v. 3, p. 109.
- Фогль, Перлштейн: *Fogle W., Perlstein J. H.* — Phys. Rev., 1972, v. B6, p. 1402.
- фон Молнар, Хольцберг: *von Molnar S., Holtzberg F.* — In: AIP Conf. Proc. on Magnetism and Magnetic Materials/Ed. C. D. Graham, J. J. Rhyne. — N. Y.: Amer. Inst. Phys., 1973, p. 1259.
- Фредериксе и др.: *Frederikse H. P. R., Thurber W. R., Hosler W. R.* — Phys. Rev., 1964, v. A134, p. 442.
- Френкель Я. И. — Phys. Rev., 1931, v. 37, p. 17.
- Фрид: *Freed K. F.* — Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 4802.
- Фрид, Сугарман: *Freed S., Sugarman N.* — J. Chem. Phys., 1943, v. 11, p. 354.
- Фридель: *Friedel J.* — Phil. Mag., 1952a, v. 43, p. 153.
- Фридель: *Friedel J.* — Phil. Mag., — 1952b, v. 43, p. 1115.
- Фридель: *Friedel J.* — Adv. Phys., 1954, v. 3, p. 446.
- Фридель: *Friedel J.* — Canad J. Phys., 1956, v. 34, p. 1190.
- Фридель: *Friedel J.* — Comments Sol. St. Phys., 1969, v. 2, p. 21.
- Фридель: *Friedel J.* — J. Phys. F, 1973, v. 3, p. 785.
- Фридель и др.: *Friedel J., Leman G., Olszewski S.* — J. Appl. Phys., 1961, v. 32, p. 325S.

- Фридель и др.: *Friedel J., Lenglar P., Leman G.* — J. Phys. Chem. Sol., 1964, v. 25, p. 781.
- Фридман: *Friedman L.* — J. Non — Cryst. Sol., 1971, v. 6, p. 329.
- Фридман: *Friedman L.* — Phil. Mag., 1973, v. 28, p. 145.
- Фридман, Мотт: *Friedman L., Mott N. F.* — J. Non — Cryst. Sol., 1972, v. 7, p. 103.
- Фрицше: *Fritzsche H.* — Phys. Rev., 1960, v. 119, p. 1899.
- Фрицше: *Fritzsche H.* — In: Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors: Proc. 13th Scottish Summer School in Physics/Ed. P. G. Le Comber, J. Mort. — N. Y.: Acad. Press, 1973, p. 55.
- Фрицше, Кувас: *Fritzsche H., Cuevas M.* — Phys. Rev., 1960, v. 119, p. 1238.
- Фуа, Вюше: *Foëx G., Wucher J.* — Comp. Rend., 1949, v. B229, p. 882.
- Фуа: *Foëx M.* — Comp. Rend., 1946, v. B223, p. 1126.
- Фукуяма, Нагаи: *Fukuyama H., Nagai T.* — Phys. Rev., 1971a, v. B3, p. 4413.
- Фукуяма, Нагаи: *Fukuyama H., Nagai T.* — J. Phys. Soc. Japan, 1971b, v. 31, p. 812.
- Фэн: *Fan J. C. C.* — Thesis, 1972 — Harvard University.
- Хаббард: *Hubbard J.* — Proc. Roy. Soc., 1964a, v. A277, p. 237.
- Хаббард: *Hubbard J.* — Proc. Roy. Soc., 1964b, v. A281, p. 401.
- Хайлэнд: *Huyland G. J.* — J. Phys. C, 1968, v. 1, p. 189.
- Хайлэнд: *Huyland G. J.* — Phil. Mag., 1969, v. 20, p. 837.
- Хасегава, Цуи: *Hasegawa R., Tsui C. C.* — Phys. Rev., 1970, v. B2, p. 1631.
- Хедин, Лундквист: *Hedin L., Lundqvist S.* — Sol. St. Phys., 1969, v. 23, p. 1.
- Хейне: *Heine V.* — Phys. Rev., 1967, v. 153, p. 673.
- Хейне: *Heine V.* — In: The Physics of Metals / Ed. J. M. Ziman. — Cambridge: University Press, 1969, v. 1, p. 1.
- Хейне: *Heine V.* — Solid State Phys., 1970, v. 24, p. 1.
- Хениг: *Honig J. M.* — Rev. Mod. Phys., 1968, v. 40, p. 748.
- Хениг и др.: *Honig J. M., Chandrashekhar J. Y., Sinha A. B. P.* — Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 13.
- Хениг и др.: *Honig J. M., Van Zandt L. L., Reed T. B. et al.* — Phys. Rev., 1969, v. 182, p. 863.
- Хензел: *Hensel F.* — Ber. Bunsengesell, Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 618.
- Хензел, Франк: *Hensel F., Franck E. U.* — Rev. Mod. Phys., 1968, v. 40, p. 697.
- Хензел и др.: *Hensel J. C., Phillips T. G., Rice T. M.* — Phys. Rev. Lett., 1973, v. 30, p. 227.
- Хербст и др.: *Herbst J. F., Lowy D. N., Watson R. E.* — Phys. Rev., 1972, v. B6, p. 1913.
- Херринг: *Herring C.* — In: Magnetism / Ed. G. T. Rado, H. Suhl. — N. Y.: Acad. Press, 1966, v. 4.
- Хигер: *Heeger A. J.* — Sol. St. Phys., 1969, v. 23, p. 283.
- Хиндли: *Hindley N. K.* — J. Non — Cryst. Sol., 1970a, v. 5, p. 17.
- Хиндли: *Hindley N. K.* — J. Non — Cryst. Sol., 1970b, v. 5, p. 31.
- Хирн: *Hearn C. J.* — Phys. Lett., 1972a, v. A38, p. 447.

- Хирн: *Hearn C. J.* — J. Phys. C, 19726, v. 5, p. 1317.
- Ховат, Вебстер: *Howat G., Webster B. C.* — J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 3714.
- Ходжес и др.: *Hodges C., Smith H., Wilkins J. W.* — Phys. Rev., 1971, v. B4, p. 302.
- Хольштейн: *Holstein T.* — Ann. Phys., 1959, v. 8, p. 343.
- Хольштейн, Фридман: *Holstein T., Friedman L.* — Phys. Rev., 1968, v. 165, p. 1019.
- Хопфилд: *Hopfield J. J.* — Comm. Sol. St. Phys., 1969, v. 2, p. 40.
- Хуиг, Глейссман: *Hugn C. S., Gleissman J. R.* — Phys. Rev., 1950, v. 79, p. 726.
- Хюлтеи, Лаурикайнен: *Hultén L., Laurikainen K. V.* — Rev. Mod. Phys., 1951, v. 23, p. 1.
- Хюстер: *Huster E.* — Ann. d. Phys., 1938, v. 33, p. 477.
- Цайгер и др.: *Zeiger H. J., Kaplan T. A., Raccah P. M.* — Phys. Rev. Lett., 1971, v. 26, p. 1328.
- Чао: *Chao K. A.* — Phys. Rev., 1971, v. B4, p. 4034.
- Чао, Гутцвиллер: *Chao K. A., Gutzwiller M. C.* — J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 1420.
- Чанек: *Čápek V.* — Phys. St. Sol., 1973, v. B57, p. 733.
- Чаттерджи и др.: *Chatterjee S., Mitra T. K., Hyland G. J.* — Phys. Lett., 1972, v. A42, p. 56.
- Чие, Сиенко: *Chieux P., Sienko M. J.* — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 566.
- Шапира и др.: *Shapira Y., Foner S., Oliveira N. F. et al.* — Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 647.
- Шапира, Рид: *Shapira Y., Reed T. B.* — Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 4877.
- Шенхаммер, Брениг: *Schönhammer K., Brenig W.* — Phys. Lett., 1973, v. A42, p. 447.
- Шимицу: *Shimizu M.* — Proc. Phys. Soc., 1964, v. 84, p. 397.
- Шимицу: *Shimizu M.* — Proc. Phys. Soc., 1965, v. 86, p. 147.
- Шимицу, Кацуки: *Shimizu M., Katsuki A.* — Phys. Lett., 1964, v. 8, p. 7.
- Шиндевольф и др.: *Schindewolf U., Böddeker K. W., Vogelsgesang R.* — Ber. Bunsengesell. Phys. Chem., 1966, B. 70, p. 1161.
- Шиндлер, Маклие: *Schindler A. I., Mackliet C. A.* — Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, p. 15.
- Шинкель и др.: *Schinkel C. J., de Boer F. R., de Hon B.* — J. Phys. F, 1973, v. 3, p. 1463.
- °Шифф: *Schiff L. I.* Quantum Mechanics. — 2nd ed. — N. Y.: Mc. Graw — Hill, 1955.
- Шленкер и др.: *Schlenker C., Lakkis S., Coey J. M. D. et al.* — Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 1318.
- Шмутцлер: *Schmützler R. W.* — Thesis. — Karlsruhe, 1972.
- Шриффер, Вольф: *Schrieffer J. R., Wolff P. A.* — Phys. Rev., 1966, v. 149, p. 491.
- Штрауб и др.: *Straub W. D., Roth H., Bernard W. et al.* — Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, p. 752.
- Штурге: *Sturge M. D.* — Sol. St. Phys., 1967, v. 20, p. 91
- Шуто и др.: *Chouteau G., Fourneaux R., Gobrecht K. et al.* — Phys. Rev. Lett., 1968a, v. 20, p. 193.

- Шуто и др.*: Chouteau G., Fourneaux R., Tournier R. et al.— Phys. Rev. Lett., 19686, v. 21, p. 1082.
- Эванс*: Evans R.— J. Phys. C, 1970, v. 3, p. S137.
- Эванс и др.*: Evans R., Gaspari G. D., Gyorffy B. L.— J. Phys. F, 1973, v. 3, p. 39.
- Эванс и др.*: Evans R., Greenwood D. A., Lloyd P.— Phys. Lett., 1971, v. A35, p. 57.
- Эверхарт, Мак Чесни*: Everhart C. R., Mac Chesney J. B.— J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 2872.
- Эдвардс, Вольфарт*: Edwards D. M., Wohlfarth R. P.— Proc. Roy. Soc., 1968, v. A303, p. 127.
- Эдвардс, Тоулесс*: Edwards J. T., Thouless D. J.— J. Phys. C, 1972, v. 5, p. 807.
- Эдвардс*: Edwards S. F.— Phil. Mag., 1958, v. 3, p. 1020.
- Эдвардс*: Edwards S. F.— Phil. Mag., 1961, v. 6, p. 617.
- Эдвардс, Хиллель*: Edwards S. F., Hillel A. J.— J. Phys. C, 1968, v. 1, p. 61.
- Эконому*: Eсonomou E. N.— Phys. Rev. Lett.,— 1972, v. 28, p. 1206.
- Эконому, Коэн*: Eсonomou E. N., Cohen M. H.— Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 2931.
- Эллиот*: Elliott R. J.— In: Magnetism / Ed. G. T. Rado, H. Suhl.— N. Y.: Acad. Press, 1965, v. IIА, p. 385.
- Эллиот, Хип*: Elliott R. J., Heap B. R.— Proc. Roy. Soc., 1962, v. A265, p. 264.
- Эмин*: Eтin D.— In: Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors: Proc. 13th Scottish Summer School in Physics / Ed. P. G. Le Comber, J. Mort.— L.: Acad. Press, 1973а, p. 261.
- Эмин*: Eтin D.— Adv. Phys., 19736, v. 22, p. 57.
- Эндо и др.*: Endo H., Eatah A. I., Wright J. G. et. al.— J. Phys. Soc. Japan, 1973, v. 34, p. 666.
- Эндо и др.*: Endo S., Mitsui b., Miyadai T.— Phys. Lett., 1973, v. A 46, p. 29.
- Яманучи и др.*: Yamanouchi C., Mizuguchi K., Sasaki W.— J. Phys. Soc. Japan, 1967, v. 22, p. 859.

#### ЛИТЕРАТУРА, ПЕРЕВЕДЕННАЯ НА РУССКИЙ ЯЗЫК \*)

- Андерсон П. Ф.*: Anderson P. W.— В сб.: Теория ферромагнетизма металлов и сплавов: Сборник статей; пер. с англ. / Под ред. С. В. Вонсовского,— М.: ИИЛ, 1963, с. 386.
- Вольф П. А.*: Wolff P. A.— В сб.: Теория ферромагнетизма металлов и сплавов: Сборник статей; пер. с англ. / Под ред. С. В. Вонсовского.— М.: ИИЛ, 1963, с. 421.
- Гудинаф Дж. В.*: Goodenough J. V. Магнетизм и химическая связь: сокращ. пер. с англ. / Под ред.— М.: Metallurgizdat, 1969.
- Джонс Г.*: Jones H. Теория зон Бриллюэна и электропные состояния в кристаллах: Пер. с англ. / Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича,— М.: «Мир», 1968.

\*) В основном списке литературы эти источники отмечены кружком.

- Займан Дж. М.: *Ziman J. M.* Принципы теории твердого тела; Пер. с англ. / Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича.— 2-е изд.— М.: «Мир», 1974.
- Каллауэй Дж.: *Callaway J.* Теория энергетической зонной структуры; Пер. с англ. / Под ред. С. В. Вонсовского.— М.: «Мир», 1969.
- Клогстон А. М. и др.: *Clogston A. M., Matthias B. T., Peter M. et al.*— В сб.: Теория ферромагнетизма металлов и сплавов: Сборник статей; пер. с англ. / Под ред. С. В. Вонсовского.— М.: ИИЛ, 1963, с. 444.
- Маттис Д. Ц.: *Mattis D. C.*, Теория магнетизма: Введение в изучение кооперативных явлений; пер. с англ. / Под ред. И. М. Лифшица, М. И. Кагапова.— М.: «Мир», 1967.
- Мотт Н. Ф., Дэвис Е. А.: *Mott N. F., Davis E. A.*: Электронные процессы в некристаллических веществах; Пер. с англ. / Под ред. Б. Т. Коломойца.— М.: «Мир», 1974.
- Мотт Н. Ф., Мессу Х. С. В.: *Mott N. F., Massey H. S. W.*: Теория атомных столкновений; Пер. с англ. / Под ред. Е. Е. Никитина.— 3-е изд., переработ. и дополн.— М.: «Мир», 1969.
- Нокс Р. С.: *Knox R. S.*: Теория экситонов; Пер. с англ. / Под ред. В. М. Аграновича.— М.: «Мир», 1966.
- Пайерлс Р.: *Peterls R.*— Квантовая теория твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. А. А. Абрикосова.— М.: ИИЛ, 1956.
- Пайнс Д., Нозьер Ф.: *Pines D., Nozières Ph.*— Теория квантовых жидкостей: Нормальные ферми-жидкости; Пер. с англ. / Под ред. А. А. Абрикосова.— М.: «Мир», 1967, т. 1.
- Слэтер Дж.: *Slater J. C.* Квантовая теория молекул и твердых тел; электронная структура молекул; Пер. с англ. / Под ред. Д. А. Бочвара.— М.: «Мир», 1965, т. 1.
- Стенли Х.: *Stenlay H. E.* Фазовые переходы и критические явления; пер. с англ. / Под ред. С. В. Вонсовского.— М.: «Мир», 1973.
- Фридель Ж., Леман Г., Ольшевский С.: *Friedel J., Leman G., Olzewski S.*— В сб.: Теория ферромагнетизма металлов и сплавов: Сборник статей; пер. с англ. / Под ред. С. В. Вонсовского.— М.: ИИЛ, 1963, с. 283.
- Хейне В., Коэн М., Уэйр Д.: *Heine V. et al.*— В сб.: Теория псевдопотенциала: Сборник статей; пер. с англ. / Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича.— М.: «Мир», 1973, с. 11.
- Шифф Л. И.: *Schiff L. I.*— Квантовая механика; пер. с англ. 2-го издания / Под ред. Г. А. Зайцева.— М.: «Мир», 1957.

С конца сороковых годов и особенно с середины шестидесятых, в физике твердого тела начали интенсивно развиваться теоретические и экспериментальные исследования по изучению проблемы соотношения между металлическим и диэлектрическим состоянием в одном и том же по химическому составу конденсированном веществе. Долгое время принято было считать, что свойства металла или изолятора присущи данному конденсированному веществу при сохранении его химического состава во всем температурном интервале и при различных внешних воздействиях. Считалось, что только фазовый переход конденсат — газ всегда приводит к переходу металл — изолятор, ибо газообразная фаза при не очень сильных электрических полях (ниже полей, осуществляющих холодную ионизацию атомов) или при не очень высоких температурах (когда кинетическая энергия теплового движения, которой обмениваются атомы или молекулы газа при столкновениях, недостаточна для их ионизации) всегда является изолятором (или, в указанных экстремальных случаях, проводником, но отнюдь не электронного металлического класса, а обязательно с преобладанием ионной проводимости).

Однако после возникновения квантовой электронной теории кристаллов, как металлов, так и неметаллов (полупроводников, изоляторов, ионных и валентных кристаллов, молекулярных кристаллов и т. п.), стало в принципе ясным, что один и тот же по химическому составу кристалл может находиться как в металлическом состоянии, так и в состоянии изолятора, т. е. что в твердом состоянии возможен «фазовый переход» металл — изолятор и обратный ему переход изолятор — металл. Этот переход происходит в одном и том же по химическому составу конденсированном веществе, конечно, при изменении каких-то термодинамических параметров, например температуры, давления, характера распределения атомов разных ком-

попентов по различным узлам кристаллической решетки, при переходе кристалла в неупорядоченное или аморфное (метастабильное) состояние и т. п. При этом наблюдаются и ранее известные переходы при изменении химического состава (например, при изменении концентрации и состава примесей).

Теоретическая возможность фазового перехода металл — изолятор впервые была предсказана сразу же после установления в зонной теории кристаллов критериев металлического и полупроводникового состояния. Впервые они были четко сформулированы в знаменитой работе Вильсона (1931). Согласно этим критериям, реализация состояния изолятора или металла определяется типом энергетического спектра кристалла и характером заполнения его уровней коллективизированными электронами.

Как известно, одним из важнейших общих выводов зонной теории идеальной кристаллической решетки с периодическим потенциалом является зонный (полосчатый) характер ее электронного энергетического спектра. Последний имеет вид непрерывных полос, которые могут или разделяться запрещенными участками (энергетическими щелями), или же перекрываться между собой. При этом число уровней в полосе определяется числом узлов решетки, и по принципу Паули (при не снятом вырождении электронных состояний по спину) на каждом уровне может находиться по *два* электрона с противоположными проекциями спина. Если мы находимся в области спектра с перекрывающимися полосами, то все кристаллы с нечетным числом электронов на узел (одно-, трех- или пятивалентные) будут иметь верхнюю энергетическую полосу, заполненную точно наполовину (при  $T = 0$  К), и поэтому спектр всей системы электронов будет непрерывным и система электронов в сколь угодно слабом внешнем электрическом поле будет подвергаться ускорению, что и является критерием металлического состояния. Наоборот, все кристаллы с четным числом коллективизированных электронов на узел (двух- и четырехвалентные) должны при указанном типе спектра быть изоляторами, обладающими щелью  $\Delta E$  между основным уровнем и энергией первого возбужденного состояния. В случае же кристаллов с перекрывающимися полосами при любой (четной или нечетной) валентности кристалла — это всегда будет металл.

Таков общий вывод *одноэлектронной* зонной теории кристалла, в которой полностью пренебрегается *динамической корреляцией* между коллективизированными электронами и принимается, что они двигаются в некоем усредненном хартри — фоковском потенциале  $V(\mathbf{r})$  и имеют индивидуальные волновые функции блоховского типа

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}).$$

Как же можно проще всего «управлять» состоянием коллектива электронов с точки зрения зонной теории, чтобы осуществить фазовый переход металл — изолятор? Для этого надо вспомнить, что ширина энергетических полос зависит от перекрытия волновых функций соседних атомов в решетке, а само перекрытие весьма чувствительно к параметру решетки. Из рис. 1.2 книги Мотта все это схематически видно. Уменьшая параметр решетки, мы всегда, как правило, расширяем полосы и всегда можем достичь их перекрытия. Поэтому, если при  $R > R_0$  полосы не перекрываются, то в этом случае при печатном числе  $\nu$  всегда будет изолятор; если же  $R \leq R_0$  и наступает перекрытие полос, то всегда осуществляется металлическое состояние. Управлять же величиной  $R$  можно, например, с помощью давления при неизменном химическом составе кристалла. Точка  $R = R_0$  на рис. 1.2 в данном случае является точкой фазового перехода металл — изолятор, который приято называть *переходом Вильсона*; см., например, стр. 130 в русском издании книги Мотта и Дэвиса (1974).

Другой пример возможности фазового перехода металл — изолятор был впервые предсказан в работе Смирнова (1947). Он относится к случаю упорядочивающихся биварных сплавов. Предположим, что мы имеем дело со сплавом двух одновалентных элементов (например, Na и K) с составом 50% ат. на 50% ат. обоих компонентов. Тогда при переходе из чисто неупорядоченного состояния в состояние полного порядка типа  $AB$  (если, конечно, это допускается симметрией кристаллической решетки) бывший неупорядоченный одновалентный сплав металлического типа превратится в упорядоченный бинарный сплав — изолятор. Это случится потому, что в последнем произойдет удвоение параметра решетки, которое автоматически приведет к расщеплению энергетической полосы

на две подполосы с равным числом уровней и с энергетической щелью конечной ширины, т. е. будем иметь ситуацию, характерную для изолятора. Этот переход металл — изолятор можно назвать переходом Смирнова (он в настоящей монографии не рассматривается).

Еще в 1937 г. на примере окиси никеля NiO (дю Бур и Фервей, 1937) было обнаружено, что вильсоновский критерий металлического состояния по одноэлектронной зонной теории нарушается. Этот вопрос тогда же детально обсуждался на конференции в Бристоле, и Пайерле в своем выступлении указал, что это связано именно с одноэлектронностью, и дело заключается в том, что в теории слишком грубо учитываются корреляционные эффекты в системе электронов (в очень «жестком» приближении Хартри — Фока).

Количественную оценку эффектов корреляции впервые произвел Мотт (1949), который показал, что правильный их учет допускает существование состояния изолятора и при неполностью заполненной электронами энергетической полосе. Если межатомное расстояние  $a$  меньше некоторого критического значения  $a_0$  ( $a \leq a_0$ ), то кристалл обладает металлическими свойствами, а при  $a > a_0$  он является изолятором. Все дело, по Мотту, определяется тем, что между электроном и образовавшейся дыркой, которая возникает при начале его движения по кристаллу, действует кулоновская сила притяжения с потенциалом

$$V \approx e^2/r. \quad (1)$$

Для этого потенциала возможны, как известно, связанные состояния. Последние лишены тока и представляют собой бестоковые экситоны в изоляторе. Их неустойчивость по отношению к «ионизации», т. е. к переходу в токовое состояние металла, возможна, когда плотность «возбужденных» электронов станет достаточно высокой, что уменьшает силу притяжения, поскольку чисто кулоновский потенциал заменяется экранированным потенциалом (формула (21) гл. 1 книги Мотта), а радиус экранирования  $1/q$  определяется формулой Томаса — Ферми (формула (22) там же).

Согласно расчетам Хюлтена и Лаурикайнена (1951) и Мотта (1949, 1956, 1961, 1968), условие для металличе-

ского состояния дается определенным неравенством (формула (23) гл. 4 книги Мотта).

Еще в 1934 г. Шубин и Вонсовский обобщили многоэлектронную гомеоплярную обменную модель кристалла по Гейзенбергу (1928) путем учета полярных состояний (которая затем была развита в работах Боголюбова и Тябликова (1949а,б)). В этой модели удалось уточнить критерий металлического состояния по Вильсоу (1931). Оказалось, что непрерывность спектра (отсутствие энергетической щели между уровнем основного состояния и первым возбужденным уровнем) хотя и является *необходимым*, но отнюдь не *достаточным* условием металлического состояния. Могут быть непрерывные спектры и у изоляторов. Все дело определяется наличием ускоряющего эффекта постоянного электрического поля. Если он есть, то кристалл металлический, если его нет, то кристалл — изолятор.

В работах Ортеля (1937) и Свирского и Вонсовского (1957) в рамках квазиклассического приближения был получен критерий самопроизвольной «ионизации» электронной системы кристалла с точки зрения полярной многоэлектронной модели. Оказалось, что самопроизвольная ионизация зависит от соотношения внутриаомной энергии  $U$  (формула (15) гл. 2 книги Мотта), энергии обмена  $J$  между двумя электронами различных узлов решетки и энергии, характеризуемой так называемым [интегралом переноса  $L$ , связанным с переходом электрона от одного узла решетки к другому. Если принять (в *квазиклассическом* приближении), что число ионизованных узлов («двоек» или «дырок») равно  $s$  и что оно является интегралом движения, т. е. хорошим квантовым числом (это довольно жесткое предположение, поскольку оно исключает из рассмотрения чисто квантовые эффекты — рождения и аннигиляции двоек и дырок, см. ниже), то для зависимости нижнего края энергетической полосы от числа  $s$  при разных соотношениях энергий  $U$ ,  $J$  и  $L$  получается, что минимальное значение нижнего края полосы лежит в случае ионизованного состояния с  $s_0 \neq 0$  ниже энергии неионизованного состояния с  $s = 0$ , если энергия  $L$  является достаточно большой. В случае кубической решетки это имеет место при выполнении неравенства

$$U + 6J < 12 | L |. \quad (2)$$

При этом для значений  $U + 6J \lesssim 12 |L|$ , величина  $s_0$  может быть близкой к нулю. Это несколько смягчает вывод Мотта об абсолютной неустойчивости слабоионизованных состояний. Отметим, что в работе Свирского и Воңсовского (1957) впервые была выяснена роль соотношения *внутри-атомной* энергии кулоновского отталкивания  $U$  и энергий  $J$  и  $L$  в критерии металлического состояния.

Хаббард (1963, 1964) рассмотрел гамильтониан, в котором учитывается энергия переноса  $L$  электронов между узлами решетки и кулоновское отталкивание  $U$  в «двойках». Можно строго показать, что гамильтониан Хаббарда является весьма частным случаем гамильтониана полярной модели Шубина — Воңсовского (1934, 1935); в нем, в частности, принято, что  $J = 0$ , и не учитываются члены, описывающие процессы рождения и аннигиляции двоек и дырок. Хаббард показал, что энергетический спектр квазичастиц (полярных возбуждений) расщепляется на две подполосы, которые могут перекрываться (случай металла), если параметр решетки  $a$  достаточно мал ( $a < a_0$ ). По Хаббарду это имеет место при (см. равенство (3) гл. 4 книги Мотта)

$$\frac{B}{U} = 1,15, \quad (3)$$

где  $B = 2zL$  — ширина полосы без учета членов гамильтониана, содержащих  $J$ ;  $z$  — число ближайших узлов в кристалле. Заметим также, что слагаемое в гамильтониане Хаббарда  $U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$  (формула (2) гл. 4 книги Мотта) есть просто член  $sU$  полярной модели. «Щель Хаббарда» между упомянутыми полосами, по Мотту (формула (10) гл. 4 книги Мотта), равна

$$\Delta_H = U - z(L_1 + L_2); \quad (4)$$

$L_1$  и  $L_2$  — соответственно интегралы переноса в верхней и нижней подполосе. Вещество будет «изолятором Мотта — Хаббарда» при  $\Delta_H \neq 0$ . При  $L_1 \approx L_2 \approx L$  щель обращается в нуль, если

$$\frac{U}{2zL} \lesssim 1. \quad (5)$$

Используя для  $U$  и  $L$  приближения, получим:

$$U = \frac{5}{8} \frac{e^2}{a_H}, \quad L \approx \frac{10e^2}{a_H} e^{-a/a_H},$$

где  $a$  — параметр решетки. Мотт получил при  $z = 6$  из (5), вместо формулы (23) гл. 4 книги, другую оценку критической плотности:

$$N^{1/3} a_H \approx 0,2 \quad (6)$$

(см. формулу (11) и абзац перед ней из гл. 4 книги Мотта).

Несмотря на близость этих числовых оценок, следует отметить существенное различие между моделями Мотта и Хаббарда. В первой из них определяющим фактором является экранировка кулоновского потенциала «свободными» электронами. А во второй, в полном соответствии с полярной моделью, определяющим является внутриатомное кулоновское отталкивание в «двойках». Отметим также, что при  $z = 6$  (простая кубическая решетка) из (5) следует:

$$U \leq 12L, \quad (7)$$

т. е. образование металла при фиксированном значении  $U$  возможно при достаточно большом значении  $L$ . Очевидно, что от  $a$  зависит только  $L$ , но не «внутриатомный» интеграл  $U$ . Критерий Мотта — Хаббарда (7), который Мотт считает «хорошим критерием перехода изолятор — металл», полностью совпадает с критерием (2) полярной модели при  $J = 0$ . Это совпадение обусловлено тем, что образование «двойки» в полярной модели эквивалентно переходу одного электрона из нижней подполосы в верхнюю подполосу Хаббарда (в случае, когда число электронов равно числу узлов решетки).

Ограничиваясь частным случаем  $J = 0$ , можно дать следующую схему энергетического спектра в полярной модели, включающую в себя рассмотрение Мотта — Хаббарда как частный случай. В атомном пределе, когда  $L = 0$ , гамильтониан имеет вид:  $sU$  (Хаббард (1963, 1964), формула (33)). Соответствующие энергетические уровни, отвечающие различным числам «двоек», приведены на рис. 1. Учет переноса электронов ( $L \neq 0$ ) приводит к расщеплению уровней рис. 1, обладающих высокой степенью вырождения, в энергетические подполосы.

Их картину можно получить, используя выражение (42) из работы Шубина, Вонсовского (1935). При  $\omega = 0$  это выражение для одномерного случая имеет вид

$$E = sU + 4L \frac{s}{n} (n - s) \sin k_1 a \sin k_2 a, \quad (8)$$

где  $k_1 = (v_2 - v_1)/2$ ,  $k_2 = (v_2 + v_1)/2$ , а  $v_1$  и  $v_2$  — соответственно волновые числа для операторов вторичного квантования доек и дырок в квазиклассическом приближении.

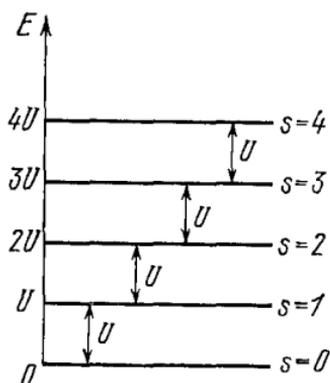


Рис. 1. Энергетические уровни для различных значений чисел «доек»  $s$  полярной модели (при  $L = 0$ ).

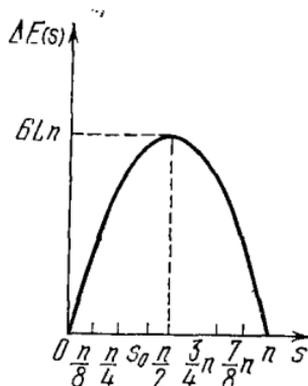


Рис. 2. Зависимость ширины энергетических полос (при  $L \neq 0$ ) полярной модели в зависимости от числа «доек»  $s$ .

Из (8) видно, что  $s$ -я подполоса имеет ширину (в трехмерном случае)

$$\Delta E(s) = 24Ls \left(1 - \frac{s}{n}\right). \quad (9)$$

Эта зависимость показана на рис. 2. Здесь учтено, что значение  $s_0$  равно

$$s_0 = - \frac{n(U - 12|L|)}{24|L|}. \quad (10)$$

Следовательно, при  $U < 12|L|$  имеем:

$$s_0 < n/2. \quad (11)$$

При  $s = s_0$  из (10) ширина подполосы (9) определяется выражением

$$\Delta E(s_0) = \frac{n}{24} \left(144|L| - \frac{U^2}{|L|}\right). \quad (12)$$

Нижний край подполосы, как функция  $L$ , имеет, согласно (9), в трехмерном случае наклон

$$\operatorname{tg} \alpha = 12s \left( 1 - \frac{s}{n} \right). \quad (13)$$

Зависимость  $\operatorname{tg} \alpha$  от  $s$ , так же как и (9) определяется кривой, подобной рис. 2. При этом

$$\operatorname{tg} \alpha(s_0) = 3n \left[ 1 - \left( \frac{U}{12|L|} \right)^2 \right]. \quad (14)$$

Схема подполос в зависимости от  $L$  показана на рис. 3 (для конкретного случая  $n = 5$ ). Из рисунка видно, что при  $|L| < U/12$  наиболее выгодно немагнитическое состояние с  $s = 0$ . Оно отделено от состояния с  $s = 1$  энергетической щелью Хаббарда  $\Delta = U - 12|L|$ . С уменьшением параметра решетки  $a$  энергия  $L$  растет. Когда  $|L|$  становится больше  $U/12$ , энергетически более выгодными, как видно из рис. 3, оказываются состояния с  $s \neq 0$ . Прямые, определяющие дно соответствующих подполос, оказываются ниже оси абсцисс, и вещество переходит в металлическое состояние с  $s \neq 0$ .

Нагаока (1966) высказал сомнение в законности приближения Хаббарда (1963, 1964) при  $L \neq 0$ . В связи с этим он предложил модель «лишнего» электрона (§ 4.1 книги Мотта). Если предположить, что число электронов  $N_0$  несколько превышает число  $N$  узлов решетки (например,  $N_0 - N = 1$ ), то система будет металлом, ибо «лишний» электрон должен находиться в состоянии, принадлежащем верхней подполосе Хаббарда, где он может

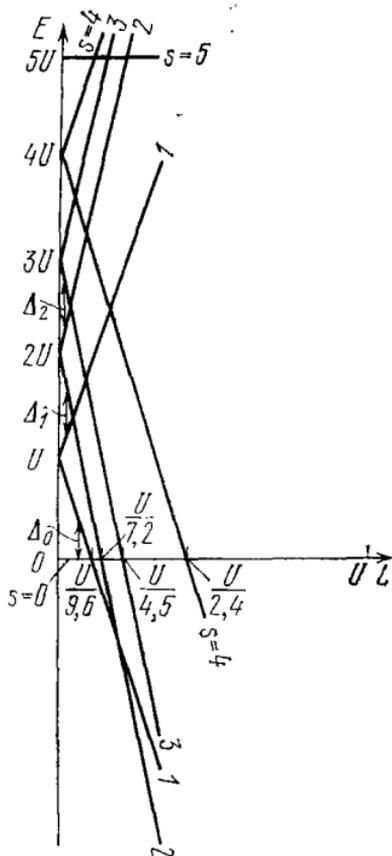


Рис. 3. Схема энергетических подполос в зависимости от величины переноса энергии  $L$  в полярной модели (для случая  $n = 5$ ).

свободно двигаться. Аналогично может двигаться дырка в нижней подполосе (при  $N_0 - N = -1$ ).

Однако утверждение, что небольшое количество «лишних» электронов или дырок создает металлическое состояние, представляется чрезмерно сильным. При малой их концентрации вещество должно вести себя как полупроводник, а не как металл.

Можно рассмотреть роль «лишних» нагаоковских электронов в рамках более общей полярной модели. Ограничимся здесь рассмотрением случая *одного* «лишнего» электрона, когда первоначально  $s=1$ . Как видно из рис. 3, для того, чтобы состояние с  $s=1$  могло непрерывно переходить с ростом энергии в состояние с  $s > 1$ , необходимо, чтобы энергия  $L$  была больше  $\frac{U}{4(3-5/n)} \approx U/12$ . Это значение получается путем приравнивания энергии верхнего края подполосы с  $s=1$  к энергии нижнего края подполосы с  $s=2$  из (8):

$$U + 4|L| \left(1 - \frac{1}{n}\right) = 2U - 8|L| \left(1 - \frac{2}{n}\right). \quad (15)$$

Если условие (15) не выполняется (т. е.  $L < U/12$ ), то для образования состояний с  $s > 1$  имеется энергетическая щель  $\Delta_1$  (очевидно, отличная от хаббардовской щели из (4)), которая равна

$$\Delta_1 = U - 4|L| \left(3 - \frac{5}{n}\right) \approx U - 12|L|. \quad (16)$$

Таким образом, добавление одного «лишнего» электрона может привести к образованию большого количества токоносителей (что аналогично своеобразной «кристаллизации» при наличии «затравки») только при достаточно большой энергии  $L$  ( $> U/12$  в одномерном случае) или малом параметре решетки  $a$ .

Аналогично, добавление двух «лишних» электронов может привести к появлению состояний с  $s > 2$  и, следовательно, к металлической проводимости только при

$$|L| > \frac{U}{20 - 52/n} \approx \frac{U}{20}$$

(если  $n \gg 2,6$ ). Если это условие не выполняется, то между состоянием с  $s=2$  и состоянием с  $s > 2$  имеется эпер-

гетическая щель

$$\Delta_2 = U - L \left( 20 - \frac{52}{n} \right) \approx U - 20L. \quad (17)$$

В общем случае между состоянием с  $s = s_1$  и состоянием с  $s = s_1 + 1$  имеется энергетическая щель

$$\Delta_{s_1} = U - 4L \left[ 2s_1 + 1 + \frac{(2s_1 + 1)^2 + 1}{2n} \right]. \quad (18)$$

Поэтому при  $s_1$  «лишних» электронах состояния с  $s > s_1$  могут появиться только в случае

$$|L| > \frac{U}{4 \left[ 2s_1 + 1 + \frac{(2s_1 + 1)^2 + 1}{2n} \right]}. \quad (19)$$

Таким образом, с ростом числа «лишних» электронов  $s_1$  уменьшается значение  $|L|$  (и, следовательно, увеличивается величина постоянной решетки  $a$ ), при котором может появиться металлическая проводимость. Этим определяется физический смысл энергетических щелей  $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_{s_1}, \dots$ , появляющихся дополнительно к щели  $\Delta_H$  Хаббарда, согласно полярной модели кристалла.

Однако во всех предыдущих расчетах по полярной модели не учитывались главные *квантовые* эффекты, связанные с учетом в гамильтониане этой модели членов, описывающих процессы рождения и уничтожения двоек и дырок. При более строгом расчете с учетом этих членов прежде всего удалось получить зависимость критерия устойчивости металлического состояния от размерности кристалла. В частности, расчет показал невозможность металлического состояния в одномерном случае, что для более частной модели Хаббарда (1963) было строго доказано в работе Либа и Ву (1968) (о ней упоминает в введении к настоящей книге Мотт). Далее, критический индекс для числа посетителей (числа  $s_0$ ) в квазиклассических теориях равен 1, а в квантовой теории с учетом членов рождения и уничтожения двоек и дырок, он равен 3/2, а именно (с точностью до размерного коэффициента [энергия]<sup>-3/2</sup>)

$$s_0 \approx \frac{n (|L| - 0,1264U)^{3/2}}{|L|^{3/2}}. \quad (20)$$

Точка перехода металл — изолятор по полярной модели в квазиклассическом приближении дается условием (7). При учете же квантовых эффектов это условие принимает несколько иной вид:

$$U \leq \frac{12 |L|}{1,5108}. \quad (21)$$

Эти исследования открывают новые перспективы для развития количественной квантовой теории перехода металл — изолятор.

### ЛИТЕРАТУРА К ПРИМЕЧАНИЯМ И ДОПОЛНЕНИЮ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

- Аарони, Имри: *Aharony A., Imry Y.* — J. Phys. C, 1977, v. 10, p. 1487.
- Агранович В. М. Теория экситонов. — М.: Наука, 1968.
- Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситонов. — М.: Наука, 1965.
- Алексеев В. А., Андреев А. А., Прохоренко В. Я. — УФН, 1972, т. 106, с. 393.
- Алексеев В. А., Овчаренко В. Г., Рыжков Ю. Ф. — УФН, 1976, т. 120, с. 699.
- Андерсон, Юваль: *Anderson P. W., Yuval G.* — In: Magnetism / Ed. G. Rado, H. Suhl. — N. Y.: Acad. Press, 1973, v. 5, p. 217.
- Боголюбов Н. Н., Лекция II з квантовой статистики. — Київ: Радянська школа, 1949.
- Боголюбов Н. Н., Тябликов С. В. — ЖЭТФ, 1949а, т. 19, с. 251.
- Боголюбов Н. Н., Тябликов С. В. — ЖЭТФ, 1949б, т. 19, с. 256.
- Вегнер: *Wegner F. J.* — Zs. Phys., 1976, v. B25, p. 327.
- Вильсон: *Wilson K. G.* — Rev. Mod. Phys., 1975, v. 47, p. 773.
- Вильсон: *Wilson A. H.* — Proc. Roy. Soc., 1931, v. A133, p. 458.
- Вонсовский С. В. — ЖЭТФ, 1946, т. 16, с. 981.
- Вонсовский С. В. — Изв. АН СССР: Сер. физ., 1952, т. 16, с. 387.
- Вонсовский С. В., Магнетизм. — М.: Паука, 1971.
- Вонсовский С. В., Агафонова Е. П. — В сб.: Посвящ. 70-летию акад. А. Ф. Иоффе. — М.: изд. АН СССР, 1950, с. 92.
- Вонсовский С. В., Туров Е. А. — ЖЭТФ, 1953, т. 24, с. 419.
- Вонсовский С. В., Галишев В. С. — ФММ, 1956, т. 3, с. 395.
- Вонсовский С. В., Кушниренко А. С. — ФММ, 1957, т. 5, с. 395.
- Вонсовский С. В., Изюмов Ю. А. — УФН, 1962, т. 78, с. 3.
- Гейзенберг: *Heisenberg W.* — Zs. Phys., 1928, Bd. 49, s. 619.
- Грюнер, Завадовский: *Grüner G., Zawadowski A.* — Rep. Progr. Phys. 1974, v. 37, p. 1497.
- Грюнер, Завадовский: *Grüner G., Zawadowski A.* — In: Prog. Low Temp. Phys. / Ed. C. J. Gorter — Amsterdam: North — Holland, 1978, v. 7.
- Гудинаф: *Goodenough J. B.* Magnetism and the Chemical Bond. — N. Y.: Wiley et Sons, 1963.

- Гутцвиллер: Gutzwiller M. C.*— *Phys. Rev.*, 1965, v. A137, p. 1726.  
*Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов.*— М.: Наука, 1968.  
*Давыдов А. С. Теория твердого тела.*— М.: Наука, 1976.  
*дю Бур, Фервей: de Boer J. H., Verwey E. J. W.*— *Proc. Phys. Soc.*, 1937, v. A49, p. 59.  
*Зырянов П. С., Клингер М. И. Квантовая теория явлений электронного переноса в кристаллических полупроводниках.*— М.: Наука, 1976.  
*Изюмов Ю. А., Медведев М. В.*— *ЖЭТФ*, 1970, т. 59, с. 533.  
*Касуйя: Kasuya T.*— *Sol. St. Comm.*, 1970, v. 8, p. 1635.  
*Клама, Клингер: Klata S., Klinger M. I.*— *Acta Phys. Polon.*, 1971, v. A40, p. 619.  
*Клингер М. И., Самохвалов А. А.*— *Phys. st. sol.*, 1977, v. (b) 79, p. 1.  
*Кривоглаз М. А.*— *ФТТ*, 1969, т. 11, с. 2230.  
*Кривоглаз М. А.*— *ФТТ*, 1972а, т. 14, с. 2092.  
*Кривоглаз М. А.*— *УФН*, 1972б, т. 106, с. 300.  
*Кривоглаз М. А.*— *ЖЭТФ*, 1972в, т. 63, с. 670.  
*Кривоглаз М. А.*— *УФЖ*, 1972г, т. 17, с. 1390.  
*Кривоглаз М. А.*— *ФТТ*, 1973а, т. 15, с. 1141.  
*Кривоглаз М. А.*— *УФН*, 1973б, т. 111, с. 617.  
*Ландау Л. Д., Померанчук И. Я.*— *ЖЭТФ*, 1937, т. 7, с. 370.  
*Ласт, Тоулесс: Last B. J., Thouless J.*— *Sol. St. Phys.*, 1974, v. 7.  
*Либ, Ву: Lieb E. H., Wu F. Y.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1968, v. 20, p. 1445.  
*Лицциарделло, Тоулесс: Licciardello D. J., Thouless J.*— p. 715. *J. Phys. G*, 1975а, v. 8, p. 4157.  
*Лицциарделло, Тоулесс: Licciardello D. J., Thouless J.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1975б, v. 35, p. 1475.  
*Лицциарделло, Тоулесс: Licciardello D. J., Thouless J.*— *J. Phys. C*, 1978, v. 11, p. 925.  
*Мотт: Mott N. F.*— *Proc. Phys. Soc.*, 1949, v. A62, p. 416.  
*Мотт: Mott N. F.*— *Canad. J. Phys.*, 1956, v. 34, p. 1356.  
*Мотт: Mott N. F.*— *Phil. Mag.*, 1961, v. 6, p. 287.  
*Мотт: Mott N. F.*— *J. Non — Cryst. Sol.*, 1968, v. 1, p. 1.  
*Мотт: Mott N. F.*— *Comm. Phys.*, 1971, v. 1, p. 203.  
*Мотт, Дэвис: Mott N. F., Davis E. A. Electronic Processes in Non—Crystalline Materials.*— Oxford; Clarendon Press, 1971.  
*Нагаев Э. Л.*— *Письма ЖЭТФ*, 1967, т. 6, с. 484.  
*Нагаев Э. Л.*— *ЖЭТФ*, 1968, т. 54, с. 228.  
*Нагаев Э. Л.*— *ЖЭТФ*, 1969а, т. 56, с. 1013.  
*Нагаев Э. Л.*— *ФТТ*, 1969б, т. 11, с. 3438.  
*Нагаев Э. Л., Григун А. П.*— *Phys. Lett.*, 1972, v. A38, p. 469.  
*Нагаока: Nagaoka Y.*— *Phys. Rev.*, 1966, v. 147, p. 392.  
*Нитцан и др.: Nitzan A., Freed K. F., Cohen M. H.*— *Phys. Rev.*, 1977, v. B15, p. 4476.  
*Ноэьер: Nozieres P.*— In: *Proc. 14-th Intern. Conf. Low — Temp. Phys. (LT — 14, Otanienu, Finland, August 14—20, 1975)* — Amsterdam, Oxford: North — Holland, v. 5, p. 339.  
*Ортель: Oertel J.*— *Zs. Phys.*, 1937, Bd. 107, s. 758.  
*Паули: Puli W.*— *Zs. Phys.*, 1927, Bd. 41, s. 81.  
*Пекар С. И.*— *ЖЭТФ*, 1946, т. 16, с. 341.

- Пекар С. И.* Исследования по электронной теории кристаллов.— М., Л.: ГИТТЛ, 1951.
- Садовский М. В.*— ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 1936.
- Садовский М. В.*— ФТТ, 1977, т. 19, с. 1334.
- Свирский М. С., Вонсовский С. В.*— ФММ, 1957, т. 4, с. 392.
- Смирнов А. А.*— ЖЭТФ, 1947, т. 17, с. 730.
- Смирнов И. А., Оскотский В. С.*— УФН, 1978, т. 124, с. 241.
- Тоулесс: Thouless D. J.*— Phys. Rep., 1974, v. 13C, p. 93.
- Френкель Я. И.*— Zs. Phys., 1924, Bd. 26, s. 117.
- Френкель Я. И.*— ANi del Congressse Intesn. Fisici Como, 1927, cpt. IV, p. 6.
- Хаббард: Hubbard J.*— Proc. Roy. Soc., 1963, v. A276, p. 238.
- Хаббард: Hubbard J.*— Proc. Roy. Soc., 1964, v. A284, p. 401.
- Хольштейн: Holstein T.*— Ann. Phys., 1959, v. 8, p. 343.
- Хомский Д. И.*— ФММ, 1970, т. 29, с. 31.
- Хюлтен, Лаурикайнен: Hulthen L., Laurikainen K. V.*— Rev. Mod. Phys., 1951, v. 23, p. 1.
- Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.*— УФН, 1975, т. 117, с. 401.
- Шубин С. П., Вонсовский С. В.*— Proc. Roy. Soc., 1934, v. A145, p. 149.
- Шубин С. П., Вонсовский С. В.*— Phys. Zs. UdSSR, 1935, Bd. 10, s. 292.
- Шубин С. П., Вонсовский С. В.*— Phys. Zs. UdSSR, 1936, Bd. 10, s. 348.
- Эдвардс и др.: Edwards S. F., Green M. B., Srinivasan G.*— Phil. Mag., 1977, v. 35, p. 1421.
- Эмин: Emin D.*— Adv. Phys., 1973, v. 22, p. 57.
- Эмин, Хольштейн: Emin D., Holstein T.*— Ann. Phys. (N. Y.), 1969, v. 53, p. 439.

**Н. Ф. М о т т**  
**ПЕРЕХОДЫ МЕТАЛЛ — ИЗОЛЯТОР**

М., 1979 г., 344 стр. с илл.

---

Редакторы Н. А. М а м о н т о в а, Н. А. М и х а л и н а.

Техн. редактор С. Я. Ш к л я р.

Корректор Т. С. В а й с б е р г.

ИБ № 2487

Сдано в набор 27.10.78. Подписано к печати 16.03.79.

Бумага 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Типогр. № 1.

Обыкновенная гарнитура. Высокая печать.

Условн. печ. л. 18,06. Уч.-изд. л. 17,9. Тираж 5000 экз.

Зак. № 1320 Цена 1 р. 60 к.

Издательство «Наука»

Главная редакция физико-математической литературы  
117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

2-я типография издательства «Наука».  
Москва, Г-19, Шубинский пер., 10