

Теория сплавов

С твердыми растворами одних элементов в других связано много интересных практических и научных проблем. Возникает ряд вопросов, относящихся к физике сплавов, например вопросы о пределах растворимости, энергии твердого раствора, электрическом сопротивлении, намагниченности, магнитных взаимодействиях, найтовском сдвиге, квадрупольном уширении при ядерном резонансе, сверхпроводящих свойствах (энергетическая щель, температура перехода, критическое поле). В рамках настоящей книги мы не имеем возможности рассмотреть все эти вопросы; здесь мы обсудим лишь некоторые основные моменты теории разбавленных сплавов, обратив особое внимание на влияние примесных атомов на электронную структуру как атомов растворителя, так и атомов растворяемого элемента. Будем предполагать (если нет специальной оговорки), что атомы примеси замещают атомы элемента-растворителя в узлах решетки.

В принципе примесь, даже в ничтожных концентрациях, нарушает трансляционную периодичность кристалла. Рассуждая формально, можно считать, что если идеальная периодичность решетки нарушена, то периодичность отсутствует. В сплаве волновой вектор уже не является постоянной движения и с истинными собственными электронными состояниями уже нельзя связывать перенос импульса. На самом же деле последствия, которые влечет за собой введение примеси в малых концентрациях, часто значительно менее серьезны, чем можно было бы думать, исходя из теоретических соображений, особенно в тех случаях, когда атомы примеси имеют ту же валентность, что и атомы растворителя. Экспериментальные данные показывают, например, что в германии, содержащем 5% Si, средняя длина свободного пробега электрона в зоне проводимости при 4° К оказывается равной $\sim 10^{-5}$ см, т. е. около 400 межатомных расстояний.

Известно также, что в твердых растворах и смешанных кристаллах значительные вариации концентрации компонент не приводят к нарушению диэлектрических или металлических

свойств этих веществ, хотя естественно было бы ожидать этого. Согласно модели почти свободных электронов наличие энергетической щели на границе зоны связано с соответствующими фурье-компонентами потенциала периодического поля внутри кристалла; частичное нарушение периодичности обуславливает появление новых фурье-компонент, связанных с добавкой в малой концентрации примеси, но не вызовет разрушения энергетической щели. Читатель, которого интересует этот частный вопрос, может обратиться за подробностями к статье [1] и цитированным в ней работам.

Начнем с изложения двух результатов, широко используемых в теории сплава, а именно теоремы Лауэ и правила сумм Фриделя. Затем мы рассмотрим несколько вопросов, специфических для физики сплавов. В заключение вводной части настоящей главы укажем некоторые работы, посвященные современной теории сплавов, а именно работы Фриделя [2, 3] и Бландена [4].

Теорема Лауэ. Эта важная теорема утверждает, что плотность частиц в единичном интервале энергий приближенно можно считать не зависящей от формы границы, если расстояние от границы больше, чем характеристическая длина волны частиц в рассматриваемом интервале энергий. Этот результат никак не связан с экранированием и справедлив даже для не взаимодействующего электронного газа. Отметим, что здесь речь пойдет о произведении плотности вероятности $\Phi_E^*(\mathbf{x})\Phi_E(\mathbf{x})$ на функцию плотности состояний $g(E)$. При использовании теоремы мы трактуем возмущения в кристалле, вызванные введением и замещением примесных атомов, как новые границы. Приводимое ниже доказательство было предложено Дайсоном и ранее не публиковалось.

Доказательство. Рассмотрим случай свободных электронов, волновые функции которых определяются как собственные функции уравнения

$$-\frac{1}{2m}\nabla^2\varphi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}. \quad (18.1)$$

Введем функцию

$$u(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) \varphi_{\mathbf{k}}(0) e^{-\varepsilon_{\mathbf{k}}t}, \quad (18.2)$$

где

$$u(\mathbf{x}, 0) = \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) \varphi_{\mathbf{k}}(0) = \delta(\mathbf{x}). \quad (18.3)$$

Функция $u(\mathbf{x}, t)$ удовлетворяет уравнению диффузии

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\nabla^2 u, \quad (18.4)$$

где

$$D = \frac{1}{2m}. \quad (18.5)$$

Далее, мы считаем, что в начале координат

$$u(0, t) = \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(0) \varphi_{\mathbf{k}}(0) e^{-\varepsilon_{\mathbf{k}} t} = \int d\varepsilon_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(0) \varphi_{\mathbf{k}}(0) g(\varepsilon_{\mathbf{k}}) e^{-\varepsilon_{\mathbf{k}} t} \quad (18.6)$$

представляет собой функцию, получающуюся в результате применения преобразования Лапласа к функции плотности вероятности

$$\varphi_{\mathbf{k}}^*(0) \varphi_{\mathbf{k}}(0) g(\varepsilon_{\mathbf{k}}), \quad (18.7)$$

взятой на единичном энергетическом интервале и отнесенной к единице объема.

Из теории диффузии известно, что функция $u(0, t)$ изменяется при наличии границы, расположенной на расстоянии ξ от начала координат, спустя такой интервал времени t , что

$$t > t_c \approx \frac{\xi^2}{D} = 2m\xi^2. \quad (18.8)$$

Итак, в преобразовании Лапласа (18.6) наличие границы начнет сказываться с момента времени t_c . Значения энергии, вносящие вклад в (18.6) в момент t_c , это в основном те, для которых выполняется неравенство $\varepsilon_{\mathbf{k}} t_c < 1$, или, учитывая (18.8),

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} < \frac{1}{2m\xi^2}. \quad (18.9)$$

Поскольку $\varepsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2m$, то при

$$k < \frac{1}{\xi} \quad (18.10)$$

наличие границы станет существенно влиять на выбранную нами функцию. Если ввести длину волны λ , то влияние границы скажется на расстояниях от начала отсчета, равном

$$\xi < \frac{\lambda}{2\pi}. \quad (18.11)$$

Наличие примесных атомов мы трактуем как некоторый эквивалент новой границы. Тогда функция плотности электронов в единичном энергетическом интервале на поверхности Ферми металла будет обычно лишь слабо возмущена примесями, отделенными от точки наблюдения расстоянием, большим $1/k_F$, что примерно равно постоянной решетки.

Рассмотрим простой пример применения теоремы Лауэ. Пусть мы имеем одномерную модель; вдоль некоторой прямой

задана плотность частиц и заданы непроницаемые границы при $x=0$ и $x=L$. Собственные функции в этом случае можно записать в виде

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi}{L} x, \quad (18.12)$$

а собственные энергии — в виде

$$\varepsilon_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2. \quad (18.13)$$

Тогда

$$\varphi_n^*(x) \varphi_n(x) = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{n\pi}{L} x. \quad (18.14)$$

Если в каждом состоянии вплоть до n_F находится по одной частице, то, поскольку $k_F = n_F \pi / L$, для плотности частиц имеем

$$\rho(x) = \frac{2}{L} \int_0^{n_F} dn \sin^2 \frac{n\pi x}{L} = \frac{n_F}{L} \left\{ 1 - \frac{\sin 2k_F x}{2k_F x} \right\}. \quad (18.15)$$

Легко видеть, что плотность возрастает от нуля при $x=0$ до значения, близкого к n_F/L , на расстоянии порядка $1/k_F$.

В одномерном случае производная $d\rho/dn$ (или $d\rho/dE$) не принимает стационарного значения после того, как мы отошли от границы, так как в каждый данный момент в производной «играет роль» какое-то одно из собственных колебаний. В двумерном случае ситуация улучшается; можно показать, что в этом случае как ρ , так и $d\rho/dE$ будут обнаруживать предсказуемое поведение. В двумерном случае

$$\rho(x, y) = \frac{n_F^2}{L^2} \left\{ 1 - \frac{\sin 2k_F x}{2k_F x} \right\} \left\{ 1 - \frac{\sin 2k_F y}{2k_F y} \right\}. \quad (18.16)$$

Правило сумм Фриделя. Рассмотрим свободный электронный газ и сферический потенциал рассеяния $V(r)$. Удобно (но не необходимо) допускать, что в функции V не учтены связанные состояния и ее можно считать локализованной внутри одной атомной ячейки. Из обычной теории столкновений известно, что решение $u(r, \theta)$ волнового уравнения можно записать в виде

$$u(r, \theta) = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{\varphi_L(r)}{r} P_L(\cos \theta), \quad (18.17)$$

где P_L — полином Лежандра, а $\varphi_L(r)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2 \varphi_L}{dr^2} + \left[k^2 - U(r) - \frac{L(L+1)}{r^2} \right] \varphi_L = 0. \quad (18.18)$$

Здесь $U(r) = 2mV(r)$. Известно, что $\varphi_L(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$, а также (см. курс Шиффа [5]), что при $r \rightarrow \infty$

$$\varphi_L(r) \rightarrow \left(\frac{1}{2\pi R}\right)^{1/2} \sin\left(kr + \eta_L(k) - \frac{1}{2}L\pi\right). \quad (18.19)$$

Здесь $\eta_L(k)$ — фазовый сдвиг, вызванный рассеивающим потенциалом. Численный множитель в (18.19) выбран так, чтобы нормировать $\varphi_L(r)$ в сфере с большим радиусом R , т. е. чтобы

$$4\pi \int_0^R \varphi_L^2(r) dr = \frac{2}{R} \int_0^R dr \cdot \frac{1}{2} = 1, \quad (18.20)$$

независимо от осциллирующих членов (18.17). Этот результат записан для $\eta_L(k) = 0$, и, следовательно, при изменениях волновой функции вблизи рассеивающего потенциала в него надо вносить надлежащую поправку.

Найдем эту поправку, проделав следующие операции.

а. Умножим (18.18) на функцию $\varphi'_L(r)$, являющуюся решением этого уравнения для случая волнового вектора k' , равного k' .

б. Составим аналогичное произведение, умножив $\varphi_L(r)$ на дифференциальное уравнение для $\varphi'_L(r)$.

Теперь, вычтя результат операции б из результата а, получим

$$\varphi'_L \frac{d^2\varphi_L}{dr^2} - \varphi_L \frac{d^2\varphi'_L}{dr^2} + (k^2 - k'^2) \varphi'_L \varphi_L = 0. \quad (18.21)$$

в. Проинтегрируем (18.21) по dr в пределах от 0 до R ; найдем

$$\int_0^R dr \left(\varphi'_L \frac{d^2\varphi_L}{dr^2} - \varphi_L \frac{d^2\varphi'_L}{dr^2} \right) = \int_0^R dr \varphi'_L \varphi_L. \quad (18.22)$$

Интегрирование по частям в левой части (18.22) дает

$$\left[\varphi'_L \frac{d\varphi_L}{dr} - \varphi_L \frac{d\varphi'_L}{dr} \right]_0^R. \quad (18.23)$$

Если φ_L непрерывная функция k , то для малых значений $k' - k$ можно написать

$$\left. \begin{aligned} \varphi'_L &= \varphi_L + (k - k') \frac{d\varphi_L}{dk}, \\ \frac{d\varphi'_L}{dr} &= \frac{d\varphi_L}{dr} + (k - k') \frac{d^2\varphi_L}{dk dr}, \end{aligned} \right\} \quad (18.24)$$

и, следовательно,

$$\left[\frac{\partial \varphi_L}{\partial k} \frac{\partial \varphi_L}{\partial r} - \varphi_L \frac{d^2 \varphi_L}{dk dr} \right]_0^R = 2k \int_0^R dr \varphi_L^2. \quad (18.25)$$

Используя асимптотический вид (18.19) для больших значений R , получим

$$\int_0^R dr \varphi_L^2 \rightarrow \frac{1}{4\pi R} \left[R + \frac{d\eta_L}{dk} - \frac{1}{2k} \sin 2 \left(kR + \eta_L - \frac{1}{2} L\pi \right) \right]. \quad (18.26)$$

Если φ_L^0 — соответствующая волновая функция в отсутствие потенциала, то

$$\int_0^R dr (\varphi_L^0)^2 \rightarrow \frac{1}{4\pi R} \left[R - \frac{1}{2k} \sin 2 \left(kR - \frac{1}{2} L\pi \right) \right]. \quad (18.27)$$

Итак, изменение числа частиц в состоянии (k, L) внутри сферы радиуса R равно

$$4\pi \int_0^R dr [\varphi_L^2 - (\varphi_L^0)^2] = \frac{1}{R} \left[\frac{d\eta_L}{dk} - \frac{1}{k} \sin \eta_L \cos (2kR + \eta_L - L\pi) \right]. \quad (18.28)$$

Плотность состояний момента количества движения L (не путать с границей отрезка, также обозначенной выше через L), рассчитанная на единичный интервал значений волнового числа внутри большой сферы радиуса R , равна $2(2L+1)R/\pi$, если учитывать обе ориентации спина. Этот результат получается потому, что имеется $2L+1$ значений азимутального квантового числа m_L для каждого значения L ; для фиксированных значений L и m_L допустимые соседние значения k отличаются друг от друга приблизительно на $\Delta k = \pi/R$ и дают R/π различных радиальных решений в единичном интервале значений k . Используя далее (18.28), найдем полное число частиц ΔN , смещенных под действием потенциала в сфере радиуса R :

$$\begin{aligned} \Delta N &= \frac{2}{\pi} \sum_L (2L+1) \int_0^{k_F} dk \left[\frac{d\eta_L}{dk} - \frac{1}{k} \sin \eta_L \cos (2kR + \eta_L - L\pi) \right] = \\ &= \frac{2}{\pi} \sum_L (2L+1) \eta_L(k_F) + \text{осциллирующие члены}. \end{aligned} \quad (18.29)$$

Заметим, что осциллирующие члены приводят к появлению осциллирующих изменений локальной плотности заряда, а именно

$$\Delta\rho(R) = \frac{1}{4\pi R^2} \frac{\partial(\Delta N)}{\partial R} = -\frac{1}{2\pi^2 R^3} \sum_L (2L+1) (\sin \eta_L) \times \\ \times (\cos(2k_F R + \eta_L - L\pi) - \cos(\eta_L - L\pi)) \quad (18.29')$$

для фазовых сдвигов η_L , не зависящих от k .

Если по отношению к атомам элемента-растворителя примесный атом имеет валентность Z , то, как мы знаем, самосогласованный потенциал $V(r)$ обеспечивает такое смещение заряда $(\Delta N)e$, которое будет точно компенсировать $Z|e|$, чтобы экранировать потенциал примеси на больших расстояниях. Итак, если пренебречь осциллирующим членом, то выражение (18.29) примет вид

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_L (2L+1) \eta_L(k_F). \quad (18.30)$$

Полученный результат известен как *правило сумм Фриделя*. Это важное условие, позволяющее получить самосогласованное выражение для потенциала. При решении ряда задач, относящихся к сплавам, нет необходимости точно знать вид потенциала; достаточно знать лишь несколько фазовых сдвигов $\eta_0, \eta_1, \eta_2, \dots$, выбранных так, чтобы удовлетворить условию (18.30). При $L > 3$ или $L > 4$ фазовые сдвиги часто оказываются пренебрежимо малыми.

Отметим, что в справедливости результата (18.30) можно убедиться путем элементарных рассуждений. Для фазового сдвига $\eta_L(k_F)$ квантованные значения k вблизи k_F в сфере радиуса R отделены друг от друга интервалами $\Delta k = -\eta_L(k_F)/R$; при этом в единичном интервале значений k имеется $2(2L+1)R/\pi$ состояний при данном L , так что полное изменение числа состояний ниже уровня Ферми

$$\frac{2}{\pi} \sum_L (2L+1) \eta_L(k_F),$$

которое должно точно равняться Z , как раз и соответствует избыточному заряду, подлежащему экранированию.

Теорема о жесткой зоне. Согласно теореме о жесткой зоне эффект локализованного возмущения $V_P(\mathbf{x})$ (в первом порядке) должен сводиться к сдвигу каждого энергетического уровня кристалла-растворителя примерно на одну и ту же величину;

выражение для нее получается из теории возмущений в первом порядке в виде

$$\Delta \epsilon_{\mathbf{k}} = \langle \mathbf{k} | V_P | \mathbf{k} \rangle = \int d^3x u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) V_P(\mathbf{x}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (18.31)$$

где функции Блоха взяты в виде $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$. Если зависимость функций $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ от \mathbf{k} не сильная, то приближенно имеем

$$\Delta \epsilon_{\mathbf{k}} \approx \int d^3x u_0^*(\mathbf{x}) V_P(\mathbf{x}) u_0(\mathbf{x}). \quad (18.32)$$

Иначе говоря, энергетическая зона смещается как целое, не изменяя своей формы. Добавочные электроны, вносимые примесными атомами, будут просто заполнять зону.

Справедливость результата (18.31) не столь очевидна, как это может показаться на первый взгляд. Мы рассматриваем случай свободных, а не блоховских электронов. Вне области локализованного потенциала волновое уравнение не изменяется из-за возмущения, и поэтому собственная энергия как функция \mathbf{k} также должна остаться неизменной. Это утверждение находится в кажущемся противоречии с (18.31). Однако допустимые значения \mathbf{k} изменяются, и это обстоятельство весьма существенно для рассмотрения влияния всей совокупности граничных условий. Предположим, что примесный атом расположен в центре большой пустой сферы радиуса R . Электрон внутри сферы мы считаем свободным с точностью до действия на него потенциала примесного атома. Если граничные условия, налагаемые на значение волновой функции при R , удовлетворяются при некотором k в отсутствие примесного атома, то те же граничные условия будут удовлетворяться при некотором другом значении волнового вектора k' , связанном с k соотношением

$$k'R + \eta_L = kR, \quad (18.33)$$

где η_L — фазовый сдвиг. В выражении для кинетической энергии электрона, находящегося вдали от потенциального центра, имеется член, пропорциональный k^2 , и ее собственное значение изменяется на величину

$$\Delta \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2m} (k'^2 - k^2) = \frac{1}{2m} \left[\left(k - \frac{\eta_L}{R} \right)^2 - k^2 \right] \approx - \frac{k\eta_L}{mR}. \quad (18.34)$$

В борновском приближении для $\eta_L \ll 1$ имеем (см. книгу Шиффа [5])

$$\eta_L \approx -2km \int dr r^2 j_L^2(kr) V(r). \quad (18.35)$$

Невозмущенная волновая функция имеет вид (см. книгу [5])

$$u_L \approx k \left(\frac{1}{2\pi R} \right)^{1/2} j_L(kr) Y_L^m(\theta, \varphi), \quad (18.36)$$

где сферические гармоники нормированы так, чтобы при интегрировании их квадратов по поверхности сферы мы получали 4π ; нормировка по r в (18.36) приближенная, что связано с выбором $\varphi_L(r)$ в асимптотической форме (18.19).

Таким образом, имеем

$$\int dr r^2 j_L^2(kr) V_P(r) = \frac{R}{2k^2} \langle \mathbf{k} | V_P | \mathbf{k} \rangle, \quad (18.37)$$

так что

$$\eta_L \approx -\frac{mR}{k} \langle \mathbf{k} | V_P | \mathbf{k} \rangle, \quad (18.38)$$

и, следовательно, согласно (18.14),

$$\Delta \epsilon_{\mathbf{k}} = \langle \mathbf{k} | V_P | \mathbf{k} \rangle,$$

что и требовалось доказать.

Более общий вывод дан в диссертации Бландена [4]. Этот результат справедлив лишь в первом порядке по V_P . Здесь нужно отметить следующее: для примесных атомов с валентностью, отличной от валентности атомов элемента-растворителя, из правила сумм Фриделя вытекает, что взаимодействие электронов с потенциалом V_P практически нельзя считать слабым.

Электрическое сопротивление. Пусть $\sigma(\theta)$ — сечение рассеяния электрона проводимости на примесном атоме на единицу телесного угла. Как было показано в гл. 7, электрическое сопротивление связано с изменением проекции волнового вектора на направление, вдоль которого идет ток, вызванный рассеянием. Таким образом, среднее эффективное поперечное сечение запишется в виде

$$\langle \sigma \rangle = 2\pi \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \sin \theta \sigma(\theta) (1 - \cos \theta), \quad (18.39)$$

где последний множитель в подынтегральном выражении указывает, что берется взвешенное среднее по k_z . Соответствующая частота релаксации определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{v_F}{\Lambda} = n_i \langle \sigma \rangle v_F, \quad (18.40)$$

где Λ — средняя длина свободного пробега, n_i — концентрация рассеивающих центров, а v_F — скорость Ферми.

Вклад в величину электрического сопротивления, обусловленный рассеивающими центрами, равен

$$\Delta\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau_i} = \frac{n_i k_F}{ne^2} \langle \sigma \rangle, \quad (18.41)$$

где n_i — концентрация электронов. Далее, если ввести фазовые сдвиги (см. [5]), то найдем

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{k_F^2} \left| \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) e^{i\eta_L} \sin \eta_L P_L(\cos \theta) \right|^2, \quad (18.42)$$

откуда

$$\int_{-1}^{+1} d\mu (1-\mu) \sigma(\theta) = \frac{2}{k_F^2} \sum_{L=0}^{\infty} (L+1) \sin^2(\eta_L - \eta_{L+1}), \quad (18.43)$$

и

$$\Delta\rho = \frac{4\pi n_i}{ne^2 k_F} \sum (L+1) \sin^2(\eta_L - \eta_{L+1}). \quad (18.44)$$

Здесь фазовые сдвиги следует брать на поверхности Ферми. Если велик лишь один фазовый сдвиг, скажем η_L , то из правила сумм (18.30) имеем

$$\eta_L = \frac{\pi Z}{4L+2}, \quad (18.45)$$

и тогда

$$\Delta\rho = \frac{4\pi n_i}{ne^2 k_F} (L+1) \sin^2\left(\frac{\pi Z}{4L+2}\right). \quad (18.46)$$

Для $Z=1$, $L=0$ получим $\langle \sigma \rangle = 4\pi/k_F^2 \approx 10^{-15} \text{ см}^2$ и, следовательно, электрическое сопротивление равно примерно $4 \text{ мком} \cdot \text{см}$ на 1% примеси, что, как показывает опыт, практически является верхним пределом для рассматриваемого эффекта в случае немагнитных примесей. Результаты для $\Delta\rho$, полученные путем детальных расчетов фазового сдвига, в которых допускается возможность того, что примесь изменяет объем элементарной ячейки, приведены на рис. 18.1, вместе с экспериментальными данными. Видно, что согласие теории с опытом превосходное; эти расчеты показывают также малую чувствительность результатов для $\Delta\rho$ к форме потенциала при условии, что величина некоторого параметра, определяющего потенциал, выбирается так, чтобы фазовые сдвиги удовлетворяли правилу сумм.

Осцилляция электронной плотности на больших расстояниях.

В гл. 6 мы видели, что в приближении самосогласованного поля решение для плотности экранирующего заряда, окружающего заряженный примесный атом, содержит осциллирующие члены,

которые для больших расстояний имеют вид $\cos(2k_{\text{F}}r)/r^3$. Поучительно вычислить эти осцилляции непосредственно, опираясь на модель независимых частиц; полученный выше результат

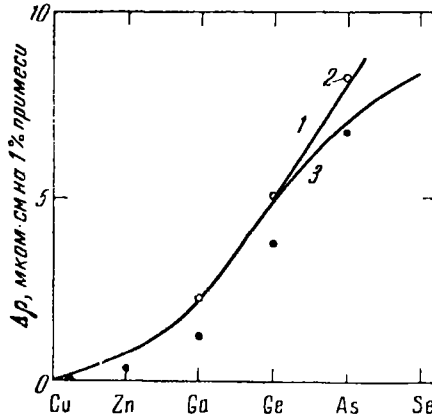


Рис. 18.1. Остаточное сопротивление $\Delta\rho$ меди, содержащей примеси элементов с различной валентностью.

Черные кружки — экспериментальные данные; кривые построены по расчетам Фриделя (1), Блатта (2) и Фаже и Фриделя (3).

(18.29') показывает, что такие осциллирующие члены возникают и в приближении независимых частиц. Сейчас мы заново рассмотрим вопрос об изменении плотности.

Волновую функцию, описывающую рассеяние электрона с волновым вектором \mathbf{k} , можно представить в виде

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + g_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (18.47)$$

Тогда изменение плотности электронов будет равно

$$\Delta\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k}}^* \varphi_{\mathbf{k}} - 1 = g_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \text{компл. сопр.} + |g_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})|^2; \quad (18.48)$$

вне центрального заряда имеем

$$g_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \approx f_{\mathbf{k}}(\theta) \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{r}. \quad (18.49)$$

Усредняя (18.48) по поверхности сферы при данном \mathbf{k} , получим

$$\langle \Delta\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \rangle \approx \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{4\pi} \left\{ \left[\frac{2\pi f_{\mathbf{k}}(\pi) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{i\mathbf{k}r^2} + \text{компл. сопр.} \right] - \left[\frac{2\pi f_{\mathbf{k}}(0) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{i\mathbf{k}r^2} + \text{компл. сопр.} \right] + \frac{1}{r^2} \int d\Omega |f_{\mathbf{k}}(\theta)|^2 \right\}. \quad (18.50)$$

При получении (18.50) мы дважды интегрировали (18.49) по частям, но сохраняли только основные члены (для больших r).

Согласно оптической теореме (см. [5]) имеем

$$\int d\Omega |f_{\mathbf{k}}(\theta)|^2 = \frac{4\pi}{ik} \operatorname{Im} \{f_{\mathbf{k}}(0)\}, \quad (18.51)$$

что позволяет упростить выражение (18.50) и свести его к виду

$$\langle \Delta \rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \rangle = \frac{f_{\mathbf{k}}(\pi) e^{2ikr}}{2kr^2 i} + \text{компл. сопр.} \quad (18.52)$$

Итак, плотность заряда зависит только от амплитуды волны, рассеиваемой назад; эта амплитуда определяется фазовым сдвигом η_L . Теперь (18.52) можно переписать в виде

$$\langle \Delta \rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \rangle = \frac{\sin(2kr + \varphi)}{kr^2} |f_{\mathbf{k}}(\pi)|, \quad (18.53)$$

где φ — константа.

Полное изменение плотности электронов получим, вычисляя взвешенное среднее от (18.53) с учетом функции плотности состояний и интегрируя по всему ферми-фону. Асимптотическое выражение для больших r имеет вид

$$\Delta \rho(\mathbf{x}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3k \langle \Delta \rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \rangle = C_F \frac{\cos(2k_F r + \varphi_F)}{r^3}, \quad (18.54)$$

где C_F и φ_F — константы. Мы видим, что даже в модели независимых частиц мы приходим к осциллирующим изменениям плотности на больших расстояниях от примесного атома; амплитуда осцилляций спадает по закону $1/r^3$. Характер изменения плотности с расстоянием весьма близок к зависимостям, показанным на рис. 6.1.

В случае немагнитных примесей обусловленное ими изменение плотности электронов на больших расстояниях чрезвычайно убедительно доказывается результатами изучения квадрупольных эффектов в опытах по ядерному магнитному резонансу на разбавленных сплавах. В экспериментах Бломбергера и Роуланда, а также других авторов было обнаружено заметное ослабление интенсивности центральных линий ядерного резонансного поглощения Си и Al при малых концентрациях примесных атомов в сплавах на основе Си и Al. Понижение максимумов интенсивности вызывается уширением линии резонанса вследствие больших градиентов электрического поля, связанных с экранирующим зарядом как непосредственно вблизи примесного атома, так и вдали от него. Градиенты электрического поля взаимодействуют с квадрупольными моментами ядер Си и Al и уширяют линию резонансного поглощения.

Этот эффект сильно зависит от поведения атомных p - и d -функций на поверхности Ферми [4, 6]. Мы не будем приводить здесь количественных расчетов, результаты которых хорошо согласуются с экспериментальными данными. Чувствительность современных экспериментальных методов такова, что эффекты, влияющие на форму линии резонанса, обнаруживаются, если ядерный резонанс происходит на одном из 20—90 атомов основного вещества кристалла, среди которых находится один примесный атом (это различие в чувствительности зависит от конкретной ситуации и, в частности, от различия в валентностях). При возрастании разности валентностей и атомного номера элемента-растворителя указанные эффекты возрастают. Действие первого фактора усиливает возмущение, действие второго приводит к возрастанию амплитуды функций Блоха.

Виртуальные состояния. Рассмотрим правило сумм (18.30), т. е.

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_L (2L + 1) \eta_L(k_F). \quad (18.55)$$

Представляет интерес обсудить некоторые специальные случаи применения указанного правила. Пусть величина Z положительна, т. е. валентность примесного атома больше валентности элемента-растворителя.

Первый специальный случай относится к ситуации, в которой один из внешних электронов примесного атома остается и в металле связанным с примесным атомом. Энергия этого связанного состояния должна располагаться ниже нижнего края зоны проводимости металла, поскольку связанное состояние, по определению, не может существовать в области непрерывного спектра. Если один электрон связан, то фактически это эквивалентно эффективному понижению валентности примесного атома на единицу, т. е. примесный атом будет вести себя как атом с валентностью $Z - 1$, а не Z . Если мы захотим учесть это обстоятельство, то при расчете (18.55) надо исключить одноэлектронное связанное состояние; для этого слева надо заменить Z на $Z - 1$, а справа исключить вклад одноэлектронного связанного состояния, равный η/π . Для получения согласованного результата величину η для связанного состояния следует положить равной π . Из теории рассеяния известно (см. [5] или [7]), что в случае потенциальной ямы с энергетическим уровнем, близким к нулевому, будет обнаруживаться резонанс при рассеянии частиц низкой энергии со значением L , соответствующим этому энергетическому уровню. Падающие частицы с энергией, близкой к нужному значению, будут захватываться потенциаль-

ной ямой и концентрироваться в ней. Это приведет к значительному искажению волновой функции и, следовательно, к возрастанию рассеяния. Напомним (см. [5]), что полное сечение рассеяния равно

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_L (2L + 1) \sin^2 \eta_L. \quad (18.56)$$

При резонансе для какого-то конкретного значения L мы должны получить $|\eta_L| = \frac{1}{2}\pi, \frac{3}{2}\pi, \dots$

Второй специальный случай относится к ситуации, когда потенциал притяжения примесного атома уменьшается. Энергия связанного состояния при этом возрастает и в конце концов достигает значений, соответствующих непрерывному спектру состояний зоны проводимости. В таком случае полезно рассматривать это состояние как все же существующее, но *виртуальное*, обладающее положительной энергией по отношению к нижнему краю зоны проводимости. При энергии, несколько меньшей резонансной, фазовый сдвиг приближенно равен $n\pi$, а при энергии, несколько большей ее, фазовый сдвиг приближенно равен $(n+1)\pi$. Резонансную энергию можно определить как энергию, для которой $\eta_L = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi$.

На рис. 18.2 показаны зависимости фазового сдвига при рассеянии p -волны на некоторой прямоугольной потенциальной яме, а также сечения рассеяния от волнового вектора. Резонансный характер этих зависимостей выражен вполне четко и позволяет определить положение виртуального уровня.

Резкое изменение фазового сдвига при энергиях электрона, близких к энергии виртуального уровня, приводит к тому, что свойства сплавов, у которых уровень Ферми близок к этой области, оказываются в высшей степени чувствительными к величине концентрации электронов. Небольшое изменение средней концентрации электронов, которое можно вызвать добавлением в сплав какой-то третьей компоненты, может привести к тому, что уровень Ферми передвинется и в какой-то момент совпадет с виртуальным уровнем. Если уровень Ферми при данном L , равном, скажем, L' , лежит значительно ниже виртуального уровня, то экранирующий заряд скомпенсирует различные компоненты L так, как требуется, чтобы удовлетворить правилу сумм (18.55). Если уровень Ферми лежит много выше виртуального уровня, то фазовый сдвиг η_L будет большим и преобладающая часть экранирующего заряда будет обусловлена электронами на виртуальном уровне L' . Такие электроны ведут себя как квазисвязанные и их можно считать локализованными.

Математическая трактовка виртуальных состояний в металлах была разработана рядом авторов [8—12]¹⁾. Из ранних работ указаны лишь некоторые. Мы даем здесь свою сходную трактовку, наиболее пригодную для описания как немагнитных [9], так и магнитных примесей [10]. Для немагнитных примесей удобно пользоваться функциями Ванье, которые были

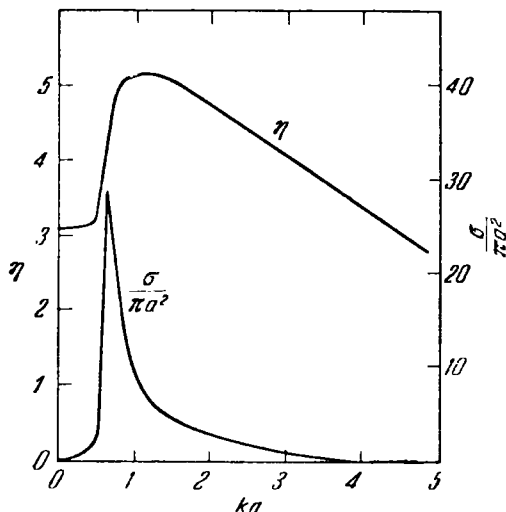


Рис. 18.2. Фазовый сдвиг η и сечение σ для рассеяния p -волны на прямоугольной потенциальной яме радиусом a и глубиной V_0 в случае, когда $(2mV_0)^{1/2}a = 6,2$ [15].

определены выше в (9.114). Пусть V — потенциал примеси, H_0 — невозмущенный одноэлектронный гамильтониан решетки растворителя. Точное решение ψ волнового уравнения для возмущенной решетки можно записать в предельном случае $s \rightarrow +0$ в виде

$$\psi = \varphi_{k\nu} + \frac{1}{\varepsilon - H_0 + is} V\psi. \quad (18.57)$$

Этот результат вытекает из формальной теории рассеяния (см., например, [7]). Теперь мы сделаем весьма смелое предположе-

¹⁾ Теория эффектов рассеяния на примесях в сверхпроводниках имеется в работах [13, 14].

ние, а именно допустим, что действие оператора V не вызывает смешивания состояний различных зон; в частности, предположим, что функцию ψ можно разложить в ряд по функциям Ванье какой-то одной зоны, т. е.

$$\psi = N^{-1/2} \sum_n U(x_n) w_\gamma(x - x_n), \quad (18.58)$$

где функции Ванье w_γ для зоны γ определены через функции Блоха $\varphi_{k\gamma}(x)$ следующим образом:

$$w_\gamma(x - x_n) = N^{-1/2} \sum_n e^{-ik \cdot x_n} \varphi_{k\gamma}(x). \quad (18.59)$$

Пренебрежение межзонными членами представляется не слишком опасным, если как примесные, так и зонные состояния образуются главным образом из одних и тех же атомных состояний.

Заметим, что для матричного элемента можно написать

$$\begin{aligned} & \int d^3x \varphi_{k'\gamma}^*(x) V \psi = \\ & = N^{-1/2} \sum_{mn} \int d^3x w_\gamma^*(x - x_m) e^{-ik' \cdot x_m} V U(x_n) w_\gamma(x - x_n). \end{aligned} \quad (18.60)$$

Если потенциал V локализован вблизи x_0 и распространяется на столь небольшое расстояние, что не перекрывает сколько-нибудь заметным образом функций Ванье, сосредоточенных вблизи узлов решетки, то приближенно справедливо соотношение

$$\int d^3x w_\gamma^*(x - x_m) V w_\gamma(x - x_n) = V_{\gamma\gamma} \delta_{0n} \delta_{0m}. \quad (18.61)$$

Тогда (18.57) можно записать в виде

$$\psi = \varphi_{k\gamma} + \sum_{k'}' \varphi_{k'\gamma} U(x_0) e^{-ik' \cdot x_0} N^{-1/2} \frac{V_{\gamma\gamma}}{\varepsilon - \varepsilon_{k'\gamma} + is}, \quad (18.62)$$

или, используя (18.58),

$$U(x_n) = e^{ik \cdot x_n} + \sum_{k'}' \frac{\exp[ik' \cdot (x_n - x_0)]}{\varepsilon - \varepsilon_{k'\gamma} + is} V_{\gamma\gamma} U(x_0). \quad (18.63)$$

При $x_n = x_0$ получим

$$U(x_0) = \frac{e^{ik \cdot x_0}}{1 - V_{\gamma\gamma} \sum_{k'}' (\varepsilon - \varepsilon_{k'\gamma} + is)^{-1}}. \quad (18.64)$$

Суммирование в знаменателе можно заменить интегрированием; тогда

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k' \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{k',\gamma} + is} &= \\ &= \int dE \frac{g_\gamma(E)}{\varepsilon - E + is} = \mathcal{P} \int dE \frac{g_\gamma(E)}{\varepsilon - E} - i\pi g(\varepsilon). \end{aligned} \quad (18.65)$$

Здесь $g(\varepsilon)$ — плотность состояний в рассматриваемой зоне, а \mathcal{P} , как и обычно, — символ главного значения. Главное значение интеграла обозначим через F_γ , т. е.

$$F_\gamma(\varepsilon) \equiv \mathcal{P} \int dE \frac{g_\gamma(E)}{\varepsilon - E}; \quad (18.66)$$

тогда (18.64) можно переписать в виде

$$U(\mathbf{x}_0) = \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_0}}{1 - V_{\gamma\gamma} F_\gamma(\varepsilon) + i\pi V_{\gamma\gamma} g_\gamma(\varepsilon)}. \quad (18.67)$$

Амплитуда $U(\mathbf{x}_0)$ волновой функции примесного атома будет велика для значений ε_0 , служащих корнями уравнения

$$1 - V_{\gamma\gamma} F_\gamma(\varepsilon_0) = 0. \quad (18.68)$$

Это уравнение в данной модели определяет положение виртуального уровня. Если значение корня ε_0 лежит вне рассматриваемой зоны, то $g_\gamma(\varepsilon_0) = 0$ и $U(\mathbf{x}_0) \rightarrow \infty$; в этом случае корень ε_0 характеризует реальное связанное состояние. Если ε_0 лежит внутри зоны, то $g_\gamma(\varepsilon_0)$ имеет конечное значение, а $U(\mathbf{x}_0)$ при ε_0 достигает своего максимального резонансного значения.

Локализованные магнитные состояния в металлах. Предложенная Андерсоном [10] трактовка локализованных магнитных состояний в металлах применима, в частности, в тех случаях, когда примесный атом имеет незаполненную или частично заполненную d -оболочку, а состояния зоны проводимости металла-растворителя отличны от d -состояния и представляют собой либо s -состояния, либо смесь s - и p -состояний. Предположим, что имеется *единственное* орбитальное состояние d -электрона ϕ_d , причем допускаются обе ориентации спина. Это предположение нетривиально, но, как показано в приложении к цитируемой статье Андерсона, оно не приводит к слишком серьезным последствиям. Если около примесного атома существует локализованный магнитный момент, то одно из двух спиновых состояний (пусть это состояние соответствует ориентации спина «вверх») будет занято (или частично занято). Тогда электрон со спином,

направленным вниз, будет испытывать кулоновское отталкивание со стороны электрона со спином, направленным вверх. Если энергия последнего в невозмущенном состоянии отвечает уровню, лежащему ниже уровня Ферми на величину E' , то энергия локализованного состояния со спином, направленным вниз, будет равна $-E' + U$, где U — энергия $d-d$ -взаимодействия, соответствующая кулоновскому отталкиванию. Локализованный момент будет существовать тогда, когда энергия $-E' + U$ отвечает уровню, лежащему выше уровня Ферми.

В ковалентной смеси свободных электронов и электронов в d -состоянии число электронов со спином, направленным вверх, будет уменьшаться, а число электронов со спином, направленным вниз, — увеличиваться. Взаимодействие электронов в s - и d -состояниях повышает энергию электронов со спином, направленным вверх, и понижает энергию электронов с противоположно направленным спином. Благодаря этому эффекту и сопровождающему его уширению d -состояний устойчивость локализованного момента становится кооперативным явлением; отметим еще, что при этом виртуальное состояние может содержать любое нецелое число спинов. Здесь мы рассматриваем единственный невырожденный d -уровень; случай вырождения описан в приложении к цитированной статье [10].

Гамильтониан для модели Андерсона запишется в виде

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + E(n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow}) + \\ + Un_{d\uparrow}n_{d\downarrow} + \sum_{k\sigma} V_{dk}(c_{k\sigma}^+c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^+c_{k\sigma}). \quad (18.69)$$

Здесь ϵ_k — энергия свободного электрона; $n_{k\sigma} \equiv c_{k\sigma}^+c_{k\sigma}$, E — невозмущенная энергия d -состояния примесного атома; U — энергия кулоновского отталкивания d -электронов со спинами, направленными вверх ($d\uparrow$) и вниз ($d\downarrow$); V_{dk} — энергия взаимодействия между электроном в d -состоянии и электроном, состояние которого описывается функцией Ванье, локализованной у атомов, являющихся ближайшими соседями примесного атома. Предположим, что функция Φ_d ортогональна ко всем функциям Ванье зоны проводимости. Пусть

$$\Phi_0 = \prod_{\epsilon < \epsilon_F} c_n^+ \Phi_{\text{вак}} \quad (18.70)$$

означает основное состояние системы в приближении Хартри — Фока с приведенным выше гамильтонианом (18.69). Согласно результатам, полученным в гл. 5, отсюда следует, что

$$-ic_{n\sigma}^+ = -\epsilon_{n\sigma}c_{n\sigma}^+ = [c_{n\sigma}^+, H]_{\text{ср}}, \quad (18.71)$$

где индекс σ означает, что трехфермионные члены в коммутаторе нужно свести к однофермионным, умноженным на среднее значение, взятое по состоянию Φ_0 . Далее запишем $c_{n\sigma}^+$ в виде

$$c_{n\sigma}^+ = \left(\sum_{\mathbf{k}} \langle n | \mathbf{k} \rangle_{\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ \right) + \langle n | d \rangle_{\sigma} c_{d\sigma}^+, \quad (18.72)$$

где операторы $c_{\mathbf{k}\sigma}^+$, $c_{d\sigma}^+$ относятся к невозмущенным состояниям и удовлетворяют соотношениям

$$-[c_{\mathbf{k}\sigma}^+, H]_{\text{ср}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ + V_{\mathbf{k}d} c_{\mathbf{k}\sigma}^+, \quad (18.73)$$

$$-[c_{d\sigma}^+, H]_{\text{ср}} = (E - U \langle n_{d, -\sigma} \rangle) c_{d\sigma}^+ + \sum_{\mathbf{k}} V_{d\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^+. \quad (18.74)$$

Подставим (18.72) в (18.71) и используем соотношения (18.73) и (18.74); приравнявая коэффициенты при $c_{\mathbf{k}\sigma}^+$ и $c_{d\sigma}^+$, получим

$$\varepsilon_{n\sigma} \langle n | \mathbf{k} \rangle_{\sigma} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \langle n | \mathbf{k} \rangle_{\sigma} + V_{\mathbf{k}d} \langle n | d \rangle_{\sigma}, \quad (18.75)$$

$$\varepsilon_{n\sigma} \langle n | d \rangle_{\sigma} = (E + U \langle n_{d, -\sigma} \rangle) \langle n | d \rangle_{\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} V_{d\mathbf{k}} \langle n | \mathbf{k} \rangle_{\sigma}. \quad (18.76)$$

Наша задача состоит в том, чтобы вычислить величину

$$\rho_{d\sigma}(\varepsilon) \equiv \sum_n |\langle n | d \rangle_{\sigma}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_n); \quad (18.77)$$

она представляет собой среднюю плотность (как функцию от энергии ε) системы, в которой к непрерывному спектру n состояний с энергией ε примешаны $d\sigma$ -состояния.

Величину $\rho_{d\sigma}(\varepsilon)$ можно вычислить весьма простым и изящным способом. Рассмотрим функцию Грина

$$G(\varepsilon + is) = \frac{1}{\varepsilon + is - H}, \quad (18.78)$$

которая диагональна в представлении n точных собственных состояний, т. е.

$$G_{nn}^{\sigma}(\varepsilon + is) = \langle n\sigma | G | n\sigma \rangle = \frac{1}{\varepsilon + is - \varepsilon_{n\sigma}}. \quad (18.79)$$

Известно, далее, что мнимая ее часть

$$\text{Im} \{G_{nn}^{\sigma}\} = -\pi \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\sigma}) \quad (18.80)$$

и, следовательно,

$$\rho_{d\sigma}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \sum_n |\langle n | d \rangle_{\sigma}|^2 \text{Im} \{G_{nn}^{\sigma}\} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ \langle d\sigma | G | d\sigma \rangle \}. \quad (18.81)$$

Напомним, что полная плотность состояний равна

$$\rho_{\sigma}(\varepsilon) = \sum_n \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\sigma}) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \{ \operatorname{Sp} G^{\sigma} \}. \quad (18.82)$$

Из (18.81) видно, что решение нашей задачи сводится к определению матричных элементов G_{dd}^{σ} ; уравнение для матричных элементов G , согласно определению (18.78) функции G , имеет вид

$$\sum_{\nu} (\varepsilon + is - H)_{\mu\nu} G_{\nu\lambda} = \varepsilon_{\mu\lambda}. \quad (18.83)$$

Если положить

$$E_{\sigma} = E + U \langle n_{d, -\sigma} \rangle, \quad \xi = \varepsilon + is, \quad (18.84)$$

то матричные элементы $(\varepsilon + is - H)$ можно найти из (18.75) и (18.76). Итак, мы получим

$$(\xi - E_{\sigma}) G_{dd}^{\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} V_{d\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}d}^{\sigma} = 1, \quad (18.85)$$

$$(\xi - \varepsilon_{\mathbf{k}}) G_{\mathbf{k}d}^{\sigma} - V_{\mathbf{k}d} G_{dd}^{\sigma} = 0, \quad (18.86)$$

$$(\xi - E_{\sigma}) G_{d\mathbf{k}}^{\sigma} - \sum_{\mathbf{k}'} V_{d\mathbf{k}'} G_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\sigma} = 0, \quad (18.87)$$

$$(\xi - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) G_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\sigma} - V_{\mathbf{k}'d} G_{d\mathbf{k}}^{\sigma} = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}. \quad (18.88)$$

Разрешив (18.85) и (18.86) относительно G_{dd}^{σ} , получим

$$G_{dd}^{\sigma}(\xi) = \left[\xi - E_{\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{d\mathbf{k}}|^2}{\xi - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right]^{-1}. \quad (18.89)$$

В этом выражении имеется сумма по \mathbf{k} , которую можно без труда вычислить; действительно,

$$\lim_{s \rightarrow +0} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{d\mathbf{k}}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + is} = \mathcal{P} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{d\mathbf{k}}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}} - i\pi \sum_{\mathbf{k}} |V_{d\mathbf{k}}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}). \quad (18.90)$$

Первый член в правой части (18.90) дает энергетический сдвиг, который можно включить в E_{σ} ; если пренебречь им, то правая часть (18.90) примет вид

$$-i\pi \langle V_{d\mathbf{k}}^2 \rangle_{\text{ср}} \rho(\varepsilon) \equiv i\Delta, \quad (18.91)$$

где $\rho(\varepsilon)$ — плотность состояний. Итак, если отвлечься от энергетического сдвига, функция G_{dd}^{σ} ведет себя точно так, как если

бы имелось виртуальное состояние при

$$\xi = E_\sigma - i\Delta, \quad (18.92)$$

где Δ определено соотношением (18.91).

Если считать, что Δ не зависит от E_σ , то для искомой величины (18.81) окончательно получим

$$\rho_{d\sigma}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{\varepsilon - E_\sigma + i\Delta} \right\} = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\varepsilon - E_\sigma)^2 + \Delta^2}. \quad (18.93)$$

Полное число d -электронов со спином σ запишется в виде

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \rho_{d\sigma}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \frac{E_\sigma - \varepsilon_F}{\Delta}. \quad (18.94)$$

Но в величину E_σ , согласно определению (18.84), входит $\langle n_{d,-\sigma} \rangle$. Поэтому величины $n_{d\uparrow}$ и $n_{d\downarrow}$ должны быть взаимно согласованы, т. е.

$$\langle n_{d\uparrow} \rangle = \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \frac{E - \varepsilon_F + U \langle n_{d\downarrow} \rangle}{\Delta}, \quad (18.95)$$

$$\langle n_{d\downarrow} \rangle = \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \frac{E - \varepsilon_F + U \langle n_{d\uparrow} \rangle}{\Delta}. \quad (18.96)$$

Решение этих уравнений детально рассмотрено в работе Андерсона. Результаты для основного состояния показаны на рис. 18.3. Если $\langle n_{d\uparrow} \rangle = \langle n_{d\downarrow} \rangle$, то решение соответствует отсутствию намагниченности. Для элементов группы железа величина U порядка 10 эв; для s -зоны меди величина $\rho(\varepsilon)$ может быть порядка $0,1$ (эв) $^{-1}$. Величину $V_{\text{ср}}$ можно грубо оценить из данных об энергии сцепления, что дает 2—3 эв. Следовательно, $\Delta = \pi(V^2)_{\text{ср}}\rho(\varepsilon) \sim 2 - 5$ эв, а отношение $\pi\Delta/U$ уменьшается и оказывается в интервале значений от 0,6 до 1,5, что соответствует переходной области между магнитным и немагнитным состояниями. Если примесями служат атомы редкоземельных элементов, то потенциал V , соответствующий $s-f$ -взаимодействию, окажется значительно меньше и, следовательно, при малых Δ можно ожидать, что мы будем часто сталкиваться с магнитным поведением рассматриваемых веществ. Наблюдения подтверждают этот вывод.

Отметим, что изложенная теория не дает автоматически решений, удовлетворяющих правилу сумм Фриделя, что является

недостатком теории, который желательно было бы устранить. Этот вопрос обсуждается в работах Клогстона [11, 12], Бландена [4] и Фриделя.

Рассмотрим теперь несколько примеров, в которых можно встретиться с виртуальными уровнями.

Примеси атомов переходных элементов в алюминии. Если растворять Ti, находящийся в начале первой группы переходных элементов, в алюминии, то можно ожидать, что d -оболочка титана будет относительно неустойчивой по сравнению с d -оболочкой никеля, стоящего в конце группы. Если вводить в Al в качестве примесей последовательно элементы от Ti до Ni, то d -уровни примеси будут понижаться и где-то пересекут уровень Ферми алюминия, что сделает возможным возникновение виртуальных связанных d -состояний. Остаточное сопротивление, обусловленное этими примесями в Al, иллюстрируется графиком на рис. 18.4; на нем виден большой широкий максимум в районе Sg. Считают, что максимум обусловлен резонансным рассеянием электронов, находящихся на уровне Ферми алюминия, когда этот уровень пересекает расширенные уровни электронов d -оболочки примесных атомов.

Примеси атомов переходных элементов в меди. В этом случае обменное и особенно кулоновское взаимодействие электронов в d -оболочке приводит к тому, что электроны разбиваются на две группы — число электронов в них одинаково, но направления их спинов противоположны. В соответствии с правилом Хунда в свободном атоме первые пять d -электронов имеют параллельные спины; у шестого и последующих d -электронов спины направлены антипараллельно спинам первых пяти электронов. В сплаве это распределение направлений спинов сохраняется, если связанная с ним энергия больше ширины виртуального уровня и, кроме того, больше энергетического расстояния между уровнем Ферми и виртуальным уровнем. Численные оценки для соответствующих критериев подробно обсуждаются в работе Андерсона [10]. Не все переходные элементы, введенные в качестве

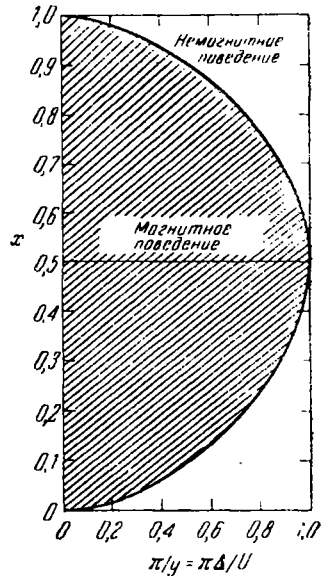


Рис. 18.3. Области магнитного и немагнитного поведения (по Андерсону).

Здесь $x = (\epsilon_F - E)/U$, $u = U/\Delta$.

примесей в медь, приводят к появлению сильно магнитных свойств такого сплава.

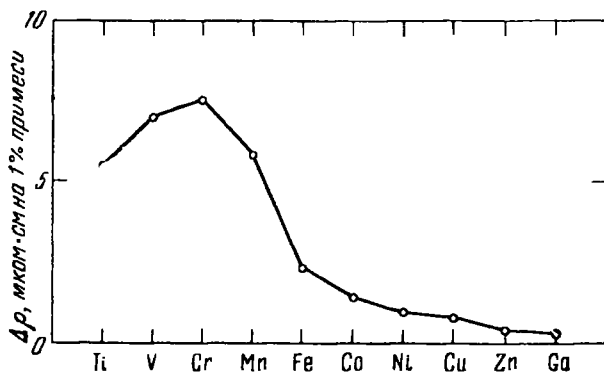


Рис. 18.4. Остаточное сопротивление $\Delta\rho$ алюминия, содержащего примеси различных переходных и непереходных элементов.

Обменное разделение электронов на две группы объясняет наличие двух максимумов на графике остаточного сопротивле-

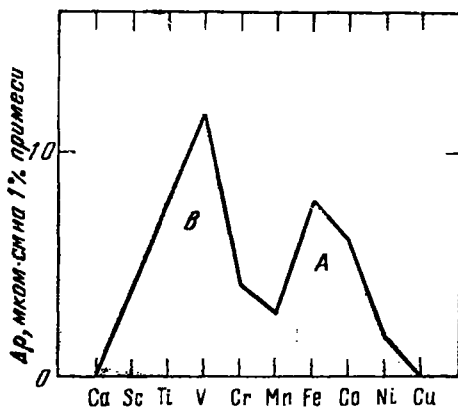


Рис. 18.5. Остаточное сопротивление $\Delta\rho$ меди, содержащей примеси переходных элементов.

ния $\Delta\rho$, построенном для меди с добавками различных металлов переходной группы (от Ti до Ni) (рис. 18.5); аналогичная кар-

тина наблюдается также для серебра и золота. Максимум, обозначенный буквой *A*, соответствует уменьшению числа электронов в верхней половине *d*-оболочки (область *A* на рис. 18.6), а максимум *B* — в нижней половине оболочки, где спины электронов направлены антипараллельно (область *B* на рис. 18.6). Магнитные измерения позволяют сформулировать следующий полезный критерий для установления факта наличия локализованного магнитного момента: если примеси вносят вклад в зависящий от температуры член в законе Кюри — Вейсса для магнитной восприимчивости, то в данном веществе имеется локализованный магнитный момент; если же они не вносят никакого вклада, зависящего от температуры, то локализованный магнитный момент отсутствует. На рис. 18.7 приведена кривая зависимости величины локального магнитного момента железа, введенного в различные металлы-растворители, от концентрации электронов в них. Изменение концентрации электронов влияет на ширину виртуального уровня и положение уровня Ферми.

Локальный магнитный момент возникает в том случае, когда уровень Ферми близок к виртуальному уровню, а сам виртуальный уровень достаточно узок. Именно относительная ширина виртуального уровня и является причиной того, что Fe обнаруживает магнитные свойства в меди, но не в алюминии.

Обменное взаимодействие через электроны проводимости¹⁾. В теории металлов имеется две тесно связанные между собой проблемы: 1) косвенное взаимодействие двух ядер через их сверхтонкое взаимодействие с системой электронов проводимости и 2) косвенное взаимодействие двух ионов через обменное взаимодействие их внутренних оболочек (*d* или *f*) с электронами проводимости. Для исследования свойств металлов с магнитным упорядочением ионное взаимодействие представляет значительный интерес. Рассмотрим сначала первую проблему, пренебрегая корреляционными эффектами. Кроме того, мы будем исходить из одноэлектронной модели и считать энергию электрона пропорциональной k^2 . Основные выводы из приводимых

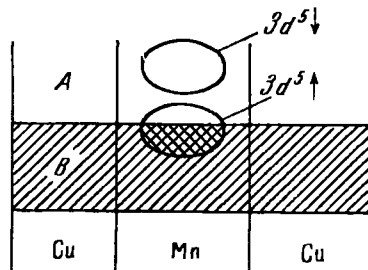


Рис. 18.6. Схематическое изображение *d*-оболочки примесного атома переходного элемента, например Mn в Cu, иллюстрирующее разбиение электронов на две группы с противоположными ориентациями спина, соответствующее двум виртуальным связанным состояниям.

¹⁾ См. работы [16—19].

ниже расчетов можно было бы легко извлечь из полученных выше выражений (18.29') или (18.54), однако вопрос стоит того, чтобы рассмотреть его детально, проведя необходимые вычисления.

Спин одного ядра в металле «чувствует» направление спина другого ядра следующим образом. Контактная часть $I_1 \cdot S$ сверхтонкого взаимодействия описывает рассеяние электрона проводимости в данном спиновом состоянии S , зависящее от величины ядерного спина I_1 . Второй ядерный спин I_2 «воспринимает»

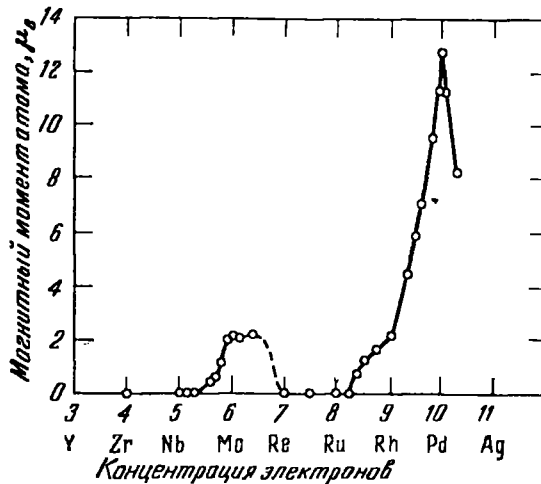


Рис. 18.7. Магнитный момент атома железа (в магнетонах Бора) как функция концентрации электронов.

Железо растворено (в качестве примеси) в различных металлах и сплавах второй группы переходных элементов.

плотность рассеянного электрона, что описывается оператором $I_2 \cdot S$; тем самым, состояние I_2 «ощущает» состояние I_1 . В силу описанного процесса осуществляется связь двух ядерных спинов I_1 и I_2 .

Пусть электроны описываются нормированными на единицу объема блоховскими функциями

$$\varphi_{ks}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{ks}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) |s\rangle, \quad (18.97)$$

где s — спиновый индекс, который для компоненты S_z принимает одно из двух значений: \uparrow или \downarrow .

Сначала вычислим возмущение плотности электронов, вызываемое сверхтонким взаимодействием электрона с ядром, нахо-

дящимся в точке \mathbf{R}_n . Гамильтониан контактного взаимодействия имеет вид

$$H = \sum_j A(\mathbf{x}_j - \mathbf{R}_n) \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{I}_n, \quad (18.98)$$

где множитель $A(\mathbf{x}_j - \mathbf{R}_n)$, согласно (19.63), пропорционален дельта-функции, а \mathbf{x}_j — положение электрона с номером j . Контактное взаимодействие в металлах часто является основной частью сверхтонкого взаимодействия.

На языке формализма вторичного квантования операторы электронного поля имеют вид

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}s} c_{\mathbf{k}s} \varphi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{x}), \quad \Psi^+(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}s} c_{\mathbf{k}s}^+ \varphi_{\mathbf{k}s}^*(\mathbf{x}), \quad (18.99)$$

где c, c^+ — фермионные операторы. Гамильтониан в этом представлении мы получим по обычным рецептам. Итак, исходя из одноэлектронного ожидаемого значения

$$\int d^3x \varphi^*(\mathbf{x}) A(\mathbf{x} - \mathbf{R}_n) \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_n \varphi(\mathbf{x}),$$

получим

$$H = \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}' \\ s s'}} \left[\int d^3x \varphi_{\mathbf{k}'s}^*(\mathbf{x}) A(\mathbf{x} - \mathbf{R}_n) \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_n \varphi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{x}) \right] c_{\mathbf{k}'s}^+ c_{\mathbf{k}s}, \quad (18.100)$$

где оператор \mathbf{S} действует на спиновую часть функции $\varphi_{\mathbf{k}s}$. Поскольку $\varphi_{\mathbf{k}s}(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})|s\rangle$, мы сразу получим

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_n] J(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \{ I_n^+ c_{\mathbf{k}'\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow} + \\ + I_n^- c_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}\downarrow} + I_n^z (c_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{\mathbf{k}'\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}\downarrow}) \}, \quad (18.101)$$

где

$$J(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \int d^3x \varphi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{x}) A(\mathbf{x}) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (18.102)$$

Предположим, что $J(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ — константа, не зависящая от \mathbf{k} и \mathbf{k}' . Заметим, что константу $J(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ можно представить в ином виде, полагая

$$A(\mathbf{x}) = J\delta(\mathbf{x}); \quad (18.103)$$

тогда

$$J(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = J. \quad (18.104)$$

Эта константа имеет размерность произведения энергии на объем. Величину $J\delta(\mathbf{x})$ можно рассматривать как псевдопотенциал, связанный с длиной рассеянной s -волны и фазовым сдвигом η_0 соотношениями

$$b = \frac{mJ}{2\pi}, \quad \eta_0 = -kb. \quad (18.105)$$

(Это будет показано ниже в гл. 19.)

В борновском приближении (в первом порядке по J) для волновых функций при $\mathbf{R}_n = 0$ можно записать

$$\begin{aligned} |k\uparrow\rangle &= |k\uparrow\rangle_0 + \sum'_{k's} |k's\rangle_0 \frac{\langle k's | H | k\uparrow \rangle}{\epsilon_k - \epsilon'_{k'}} = \\ &= |k\uparrow\rangle_0 + \sum'_{k'} \frac{m^*J}{k^2 - k'^2} (I_n^+ |k'\downarrow\rangle_0 + I_n^z |k'\uparrow\rangle_0). \end{aligned} \quad (18.106)$$

Эта запись относится к волновым функциям, описывающим состояния электронов со спинами, направленными главным образом вверх. Аналогично для волновых функций, соответствующих случаю, когда электронные спины направлены главным образом вниз, имеем

$$|k\downarrow\rangle = |k\downarrow\rangle_0 + \sum'_{k'} \frac{m^*J}{k^2 - k'^2} (I_n^- |k'\uparrow\rangle_0 - I_n^z |k'\downarrow\rangle_0). \quad (18.107)$$

Стрелки указывают направление спина. На данном этапе мы еще не производили каких-либо манипуляций с оператором ядерного спина. Штрих у знака суммы в (18.106) и (18.107) означает, что состояние с $k's = k\uparrow$ следует исключить при суммировании. Это довольно тонкое обстоятельство, так как теория возмущений с адиабатическим включением взаимодействия предписывает нам исключать энергетическую поверхность $\epsilon_k = \epsilon_{k'}$, т. е. брать главное значение интеграла, получающегося в результате суммирования. Детальное обоснование причин, по которым главное значение приводит нас в итоге к правильному результату, изложено в оригинальных работах Иосида [17] и Ван Флека [18].

Если u_k — часть блоховской функции, не зависящая от \mathbf{k} , то (18.106) можно представить в виде

$$|k\uparrow\rangle = |k\uparrow\rangle_0 + \frac{m^*J}{(2\pi)^3} \mathcal{P} \int d^3k' \frac{e^{ik'\cdot x}}{k^2 - k'^2} (I_n^+ |\downarrow\rangle + I_n^z |\uparrow\rangle). \quad (18.108)$$

Главное значение интеграла в (18.108) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathcal{P} \int &= 2\pi \mathcal{P} \int_{-1}^{+1} d\mu \int_0^{\infty} dk' \frac{\exp(ik'r\mu) k'^2}{(k+k')(k-k')} = \\ &= 2\pi (ir)^{-1} \mathcal{P} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\rho \frac{\rho e^{i\rho}}{\rho^2 - \sigma^2} - \int_{-\infty}^{\infty} d\rho \frac{\rho e^{-i\rho}}{\rho^2 - \sigma^2} \right\}. \end{aligned} \quad (18.109)$$

где $\rho = k'r$ и $\sigma = kr$. Подынтегральные функции являются четными функциями ρ , когда ρ — вещественная величина, и поэтому

$$\mathcal{P} \int = \left(\frac{\pi}{ir}\right) \mathcal{P} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\rho \frac{\rho e^{i\rho}}{\rho^2 - \sigma^2} - \int_{-\infty}^{\infty} d\rho \frac{\rho e^{-i\rho}}{\rho^2 - \sigma^2} \right\}. \quad (18.110)$$

Первый интеграл в фигурных скобках можно оценить, выбирая контур интегрирования в виде бесконечной полуокружности в верхней полуплоскости; эта полуокружность не вносит никакого вклада в интеграл, так как в этом сегменте экспонента исчезающе мала. Вычет в полюсе $\rho = \sigma$ равен $\frac{1}{2} e^{i\sigma}$, а в полюсе $\rho = -\sigma$ он равен $\frac{1}{2} e^{-i\sigma}$. Таким образом, для величины первого интеграла получаем

$$\frac{1}{2} 2\pi i \left(\frac{1}{2} e^{i\sigma} + \frac{1}{2} e^{-i\sigma} \right) = \pi i \cos \sigma, \quad (18.111)$$

где $1/2$ в левой части появилась потому, что в (18.110) мы должны брать главное значение. Контуром интегрирования для второго интеграла в (18.110) служит бесконечная полуокружность в нижней полуплоскости; аналогичным путем получаем для интеграла величину $-\pi i \cos \sigma$. Таким образом, для (18.109) получаем

$$\mathcal{P} \int = \frac{2\pi^2}{r} \cos kr, \quad (18.112)$$

откуда

$$|k\uparrow\rangle = |k\uparrow\rangle_0 + \frac{m^* J \cos kr}{4\pi r} (I_n^- |\downarrow\rangle + I_n^z |\uparrow\rangle). \quad (18.113)$$

Соответствующая (18.113) плотность электронов (с точностью до $O(J)$) равна

$$\rho(k\uparrow) = 1 + \frac{m^* J \cos kr}{2\pi r} \cos kx \quad I_n^z, \quad (18.114)$$

и аналогично

$$\rho(k\downarrow) = 1 - \frac{m^* J \cos kr}{2\pi r} \cos kx \quad I_n^z. \quad (18.115)$$

Интересно просуммировать $\rho(\mathbf{k}\uparrow)$ по основному состоянию ферми-фона; тогда получим

$$\rho(\uparrow) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \rho(\mathbf{k}\uparrow) = \frac{k_F^3}{6\pi^2} + \frac{m^* J I_n^z}{4(2\pi)^3 r^4} \int_0^{2k_F r} dx x \sin x, \quad (18.116)$$

или

$$\rho(\uparrow) = \frac{k_F^3}{6\pi^2} \left\{ 1 - \frac{3m^* J I_n^z k_F}{\pi} F(2k_F r) \right\}, \quad (18.117)$$

где

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}. \quad (18.118)$$

Если концентрация электрона равна $2n$, причем в единице объема имеется по n электронов с каждой ориентацией спина, то мы можем просуммировать (18.117) и получить соответствующее выражение для $\rho(\downarrow)$, пользуясь соотношением¹⁾

$$\rho_{\pm}(\mathbf{x}) = n \left[1 \mp \frac{9n}{\varepsilon_F} \pi J F(2k_F r) I_n^z \right]. \quad (18.119)$$

Мы видим, что под действием ядерного момента электронная спиновая поляризация испытывает возмущение, носящее характер осцилляций. Результирующую поляризацию при $k_F r \gg 1$ можно записать в следующей асимптотической форме:

$$\rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow} \approx \frac{9\pi n^2}{4\varepsilon_F} J I_n^z \frac{\cos 2k_F r}{(k_F r)^3}. \quad (18.120)$$

Предположим теперь, что в узле решетки с номером m имеется ядро с ядерным моментом \mathbf{I}_m , причем узел m находится на расстоянии r от узла n . Ядро в узле m будет испытывать возмущение со стороны спиновой поляризации, возникшей под действием ядерного момента в узле n , и наоборот, что в результате приведет к эффективному косвенному взаимодействию двух ядерных моментов через электроны проводимости.

Во втором порядке оператор взаимодействия между двумя ядерными спинами дается выражением

$$H''(\mathbf{x}) = \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}' \\ ss'}} \frac{\langle \mathbf{k}s | H | \mathbf{k}'s' \rangle \langle \mathbf{k}'s' | H | \mathbf{k}s \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}}. \quad (18.121)$$

¹⁾ Второй член в правой части этого соотношения отличается от формулы (2.23), приведенной в работе Йосида [17]. Это различие — просто дело определения используемых величин, что становится очевидным из рассмотрения выражения (3.1) в той же работе.

Воспользовавшись для H выражением (18.101) и учитывая предположение (18.104), получим

$$H''(x) = \sum_s (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_n) (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_m) m^* J^2 (2\pi)^{-6} \rho \times \\ \times \int_0^{k_F} d^3k \int_{k_F}^{\infty} d^3k' \frac{\exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}]}{k^2 - k'^2} + \text{компл. сопр.} \quad (18.122)$$

Сумму по электронным спиновым состояниям можно вычислить при помощи обычного соотношения (см. книгу Шиффа [5]) между операторами Паули

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{I}_n) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{I}_m) = \mathbf{I}_n \cdot \mathbf{I}_m + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{I}_n \times \mathbf{I}_m. \quad (18.123)$$

Тогда шпур, взятый по любым компонентам $\boldsymbol{\sigma}$, исчезает, и поэтому

$$\sum_s (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_n) (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_m) = \frac{1}{2} \mathbf{I}_n \cdot \mathbf{I}_m. \quad (18.124)$$

Итак, косвенное взаимодействие, обусловленное изотропным сверхтонким взаимодействием, имеет тот же характер, что и изотропное обменное взаимодействие двух ядерных спинов.

Интегрирование в (18.122) выполняется тем же способом, какой мы применяли выше. Принцип Паули фактически не играет роли при интегрировании по k' — величина всего интеграла не изменяется, если при выполнении интегрирования мы понизим нижний предел до $k'=0$. Окончательно выражение (18.122) примет вид

$$H''(x) = \mathbf{I}_n \cdot \mathbf{I}_m \frac{4J^2 m^* k_F^4}{(2\pi)^3} F(2k_F r), \quad (18.125)$$

где функция $F(x)$, зависящая только от расстояния, определена формулой (18.118). При малых x функция $F(x)$ стремится к $-1/6x$, и поэтому осциллирующее взаимодействие (18.125) для значений x , меньших первого нуля функции $F(x)$, приводит к случаю ферромагнетика. Первый нуль этой функции соответствует значению $x=4,49$. Оценки энергии взаимодействия по формуле (18.125) подкрепляются экспериментальными данными о ширине линий ядерного резонанса в чистых металлах. Оценка величины J рассмотрена в работе [16].

Весьма заманчиво попытаться распространить следствия, вытекающие из результата (18.125), на косвенное обменное взаимодействие парамагнитных ионов в металле. Тогда опера-

тор \mathbf{I} станет оператором электронного спинового момента парамагнитного иона; параметр J , характеризующий связь ядерного момента \mathbf{I} со спином электрона проводимости \mathbf{S} , станет параметром обменного взаимодействия, которое заменит сверхтонкое контактное взаимодействие. Прототипом такой системы может служить хорошо изученная на опыте система CuMn с малыми концентрациями Mn в Cu . Результаты исследований были детально проанализированы Бланденом и Фриделем [19]. Они установили, что все свойства сплава можно объяснить взаимодействием типа (18.125), но тогда само взаимодействие должно быть значительно сильнее, чем это следует из величин параметров связи, определенных на основе атомной спектроскопии. Это не удивительно, поскольку фазовый сдвиг (18.105), соответствующий потенциалу в виде дельта-функций, оказывается порядка 0,1 (отношение энергии обменного взаимодействия атомов к энергии Ферми), тогда как из правила Фриделя для d -состояний при $Z=1$ следует, что η_2 равна $\pi/10$, т. е. значительно большей величине. Кроме того, указанные выше авторы [19] показали, что учет самосогласованной спиновой поляризации вокруг иона Mn приводит к взаимодействию, которое значительно сильнее взаимодействия, обусловленного связанной d -оболочкой.

Из осциллирующего характера косвенного обменного взаимодействия вытекает большое разнообразие возможных упорядоченных спиновых структур в магнитных кристаллах, в том числе возможность существования спиральных (геликоидальных) спиновых структур. Характер спиновой структуры определяется величиной k_F и, следовательно, концентрацией электронов [20].

Металлы группы редких земель (лантаниды) имеют очень малую $4f^{(n)}$ -оболочку с магнитными электронами, «диспергированными» в океане электронов проводимости из $6s$ — $6p$ -зон; диаметр f -оболочки составляет примерно 1/10 межатомного расстояния. Магнитные свойства этих металлов можно хорошо объяснить, исходя из представления о косвенном обменном взаимодействии электронов магнитных оболочек через электроны проводимости. Ионные остовы отделены друг от друга расстоянием, столь сильно превышающим их радиус, что прямое обменное взаимодействие не может приобрести сколько-нибудь заметное значение. Тот факт, что в металлах температура Кюри значительно выше, чем в окислах, согласуется с ролью, которую мы приписываем электронам проводимости в явлениях магнитного упорядочения.

Запишем косвенное обменное взаимодействие в форме (18.125), но вместо ядерного спина \mathbf{I} возьмем спиновый момент

иона S; тогда

$$H''(x) = \Gamma_S S_n \cdot S_m F(2k_{Fr}). \quad (18.126)$$

Экспериментально установлено, что для большинства редкоземельных металлов параметр связи Γ_S можно приближенно считать константой. Это вполне совместимо с моделью косвенного обмена, что весьма обнадеживает. В предельном случае сильной спин-орбитальной связи результаты более естественно анализировать, исходя из $J_n \cdot J_m$ -взаимодействия. т. е. из соотношения

$$H''(x) = \Gamma_J J_n \cdot J_m F(2k_{Fr}), \quad (18.127)$$

но теперь оказывается, что константа Γ_J не согласуется с рядом экспериментальных данных.

Напомним, что g -фактор для свободного атома или иона определяется соотношением

$$g\mu_B J = \mu_B (L + 2S), \quad (18.128)$$

или

$$gJ = L + 2S. \quad (18.129)$$

Однако, по определению,

$$J = L + S, \quad (18.130)$$

и поэтому

$$(g - 1)J = S, \quad (18.131)$$

откуда

$$\Gamma_S (g - 1)^2 = \Gamma_J. \quad (18.132)$$

Это соотношение, установленное де Женом, прекрасно удовлетворяется в том смысле, что константу Γ_S легко получить из константы Γ_J , которая определяется из эксперимента. Например, эксперименты по определению понижения температуры перехода лантана в сверхпроводящее состояние (это понижение вызывалось добавлением в лантан примесей различных редкоземельных элементов) соответствуют значению $\Gamma_S \approx 5,1 \text{ эв} \cdot \text{А}^3$ [13]. Обзор теоретических исследований по структурным и магнитным свойствам редкоземельных металлов был составлен Рочером [21].

Согласно модели молекулярного поля ферромагнитная температура Кюри пропорциональна $J(J+1)\Gamma_S^2(g-1)^2$. Значения температуры Кюри, вычисленные Рочером с использованием

величины $\Gamma = 5,7 \text{ эв} \cdot \text{А}^3$, и экспериментально наблюдаемые значения даны ниже ¹⁾

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
$T_c, \text{ }^\circ\text{К}$ {	эксп.	300	237	154	85	41	20	0	0
	теор.	300	200	135	85	48	25	0	0

Как мы видим, согласие теории с экспериментом вполне удовлетворительно.

ЗАДАЧИ

18.1. Показать, пользуясь (18.30), (18.34) и вытекающим из (18.28) выражением для плотности состояний, что в борновском приближении экранирующий заряд имеет вид

$$Z = \rho_F (\mathbf{k} | V_P | \mathbf{k}), \quad (18.133)$$

где ρ_F — невозмущенная плотность состояний на единичный энергетический интервал. Из этого результата следует, что уровень Ферми не изменяется в присутствии изолированных примесей, хотя они и смещают дно зоны.

18.2. Предположим, что плотность состояний $g(\epsilon)$ в зоне постоянна и равна g_0 в интервале $0 < \epsilon < \epsilon_1$, а вне этого интервала всюду равна нулю. Найти, пользуясь (18.67), положение виртуальных уровней для положительного и отрицательного потенциала V .

18.3. а. Показать, что в задаче о локализованном магнитном состоянии функция Грина записывается в виде

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^\sigma = \frac{1}{\xi - \epsilon_{\mathbf{k}}} + \frac{|V_{d\mathbf{k}}|^2}{(\xi - \epsilon_{\mathbf{k}})^2 (\xi - E_\sigma + i\Delta)}. \quad (18.134)$$

б. Показать, что плотность свободных электронов (по энергиям) равна

$$\rho_{\text{св}}^\sigma(\epsilon) \equiv -\frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d^3k \operatorname{Im} \{G_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^\sigma(\epsilon)\} \approx \rho_0^\sigma(\epsilon) + \frac{d\rho_0^\sigma}{d\epsilon_{\mathbf{k}}} \cdot \frac{|V_{d\mathbf{k}}|^2 (\epsilon - E_\sigma)}{(\epsilon - E_\sigma)^2 + \Delta^2}, \quad (18.135)$$

где $\rho_0^\sigma(\epsilon_{\mathbf{k}})$ — плотность состояний в отсутствие возмущения. Заметим, что если ρ_0^σ не зависит от $\epsilon_{\mathbf{k}}$, то наличие виртуального d -состояния не изменяет плотности свободных электронов. В этом случае суммарная спиновая поляризация свободных электронов будет равняться нулю. Этот результат известен под названием теоремы компенсации.

18.4. Оценить величину $\Delta\rho(R)$ для больших R , пользуясь (18.29) и считая, что потенциал имеет вид дельта-функции с $\eta_L = 0$; однако фазовый сдвиг $\eta_0 \neq 0$ и связан с длиной рассеяния b соотношением (18.105). Согласно результатам, полученным после формулы (18.19), мы имеем $\eta_0 = -kb$.

18.5. Выразить коэффициент C_F и фазу φ_F в выражении (18.54) через $f_{\mathbf{k}}$, проведя интегрирование по \mathbf{k} . Следует иметь в виду, что $\operatorname{tg} \varphi_{\mathbf{k}} = \frac{\operatorname{Im} \{f_{\mathbf{k}}(\pi)\}}{\operatorname{Re} \{f_{\mathbf{k}}(\pi)\}}$,

¹⁾ Укажем, что приведенное значение $\Gamma = 5,7 \text{ эв} \cdot \text{А}^3$ определено по наблюдаемой точке Кюри гадолиния.

и интегрировать по частям, сохраняя только члены наимизшего порядка по $1/r$. Предположить, что существенными являются лишь два фазовых сдвига: η_0 и η_1 ; исходя из этого, составить уравнения для C_F и F_F , выразив эти величины через остаточное сопротивление и разность валентностей элемента-примеси и элемента-растворителя. Решить эти уравнения для случая малых η_0 и η_1 .

Литература

1. Mattuck R. D., Phys. Rev. 127, 738 (1962).
2. Friedel J., Phil. Mag. Suppl. 3, 446—507 (1954).
3. Friedel J., Nuovo Cimento Suppl. 7, 287—311 (1958).
4. Blandin A., Thesis, Paris, 1961.
5. Шифф Л., Квантовая механика, ИЛ, 1959.
6. Kohn W., Voski S. H., Phys. Rev. 119, 912 (1960).
7. Messiah A., Quantum Mechanics, Amsterdam, 1961—1962.
8. Koster G. F., Slater J. C., Phys. Rev. 96, 1208 (1954).
9. Wolff P. A., Phys. Rev. 124, 1030 (1961).
10. Anderson P. W., Phys. Rev. 124, 41 (1961).
11. Clogston A. M., Phys. Rev. 125, 439 (1962).
12. Clogston A. M. a. o., Phys. Rev. 125, 541 (1962).
13. Suhl H., Matthias B. T., Phys. Rev. 114, 977 (1959).
14. Suhl H. в сб. «Low Temperature Physics», ed. by C. DeWitt, a. o., N. Y., 1962, p. 233.
15. Merzbacher, Quantum mechanics, N. Y., 1961.
16. Ruderman M. A., Kittel C., Phys. 96, 99 (1954).
17. Yosida K., Phys. Rev. 106, 893 (1957).
18. Van Vleck J. H., Rev. Mod. Phys. 34, 681 (1962).
19. Blandin A., Friedel J., J. Phys. Rad. 20, 160 (1956).
20. Mattis D., Donath W. E., Phys. Rev. 128, 1618 (1962).
21. Rocher Y. A., Adv. Phys. 11, 233 (1963).