

## МАГНИТНЫЕ ПРИМЕСИ В НЕМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛАХ \*)

A. A. Абрикосов

Тема этого обзора на первый взгляд кажется довольно узкой. Однако количество работ, посвященных разным относящимся сюда вопросам, за последнее время было исключительно велико и, насколько я могу судить, поток продолжает расти. Связано это в первую очередь с тем, что в этой области есть еще много загадочных и не понятых до конца явлений (как выразился Ф. Андерсон, «гора Эверест находится тут»). Кроме того, весьма удивительным является тот факт, что малая примесь атомов переходных металлов к немагнитному металлу может привести к большому изменению свойств, не зависящему от концентрации примеси, например к возрастанию электронной теплоемкости при низких температурах в несколько раз или возрастанию термоэлектродвижущей силы на несколько порядков. Эти экспериментальные факты получили объяснение лишь в самое последнее время. Однако, повторяю, остается еще много неясных вопросов.

## I. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СПИНЫ

В настоящее время ни у кого не осталось сомнений в том, что все особенности рассматриваемых объектов связаны с тем, что атомы переходных металлов, имевшие в изолированном состоянии незамкнутые  $d$ - или  $f$ -оболочки и отличный от нуля электронный спин, могут во многих случаях сохранить это качество при помещении в немагнитный металл. Вопросу о возможности наличия таких локализованных спинов в металлах в настоящее время посвящена большая литература. Основные идеи в этой области принадлежат Ж. Фриделю и Ф. Андерсону<sup>1</sup>. Я не имею возможности детально остановиться на этом вопросе, но несколько слов сказать все же необходимо. В основном дело сводится к следующему. При помещении магнитного атома в металл мы уже не можем говорить об отдельных уровнях энергии. Вместо этого можно говорить о возрастании плотности состояний в каком-то узком интервале энергий в полосе проводимости. Следует заметить, что это происходит, конечно, лишь при попадании уровня энергии примесного атома в полосу проводимости. Но так как полоса проводимости очень широкая, то это имеет место весьма часто. Однако сами эти состояния еще довольно близки к бывшим орбитальным состояниям электронов в изолированном атоме; поэтому в этих состояниях электроны значительную долю времени проводят близко друг к другу и сильно взаимодействуют между собой. В изолированном атоме кулоновское взаимодействие электронов приводит к известным

\*) Обзор составлен на основании докладов автора на Международном симпозиуме по современной физике, Триест, июль 1968 г., и Советско-американском симпозиуме по теории твердых тел, Москва, июль 1968 г.

правилам Хунда, согласно которым, в частности, незаполненная оболочка должна иметь максимальный спин. Поскольку, как уже отмечено, кулоновское взаимодействие в значительной степени сохраняется при помещении примесных атомов в металл, то правила Хунда действуют и здесь. Конечно, все зависит от того времени, которое электроны проводят вблизи примеси. Количественно возможность возникновения локализованного спина определяется соотношением между кулоновским взаимодействием электронов в  $d$ - или  $f$ -оболочках и вероятностью их перехода в число валентных электронов. Последняя выражается в ширине размытия бывшего дискретного энергетического уровня.

Как все это происходит и к каким изменениям свойств электронов проводимости в металлах приводит наличие таких квазисвязанных состояний? Это было продемонстрировано Ф. Андерсоном на примере очень простой модели<sup>1</sup>. Напишем следующий гамильтониан:

$$\mathcal{H} = \sum_{p\alpha} \varepsilon_p n_{p\alpha} + \sum_{\alpha} \varepsilon_d n_{d\alpha} + \frac{1}{2} \sum U n_{d\alpha} n_{d-\alpha} + \sum_{p\alpha} (V a_{p\alpha}^{\dagger} a_{p\alpha} + V^* a_{p\alpha}^{\dagger} a_{p\alpha}); \quad (1)$$

здесь  $a_{p\alpha}$  — оператор уничтожения электрона проводимости с квазимпульсом  $p$  и проекцией спина  $\alpha$ ,  $a_{d\alpha}$  — оператор уничтожения  $d$ -электрона с проекцией спина  $\alpha$ ;  $n_{p\alpha} = a_{p\alpha}^{\dagger} a_{p\alpha}$ ,  $n_{d\alpha} = a_{d\alpha}^{\dagger} a_{d\alpha}$  — числа заполнения; энергии  $\varepsilon_p$  и  $\varepsilon_d$  отсчитываются от границы Ферми, уровень примеси  $\varepsilon_d$  считается невырожденным, причем  $\varepsilon_d < 0$ . Член с  $U$  есть часть кулоновского взаимодействия электронов, которая обеспечивает выполнение правила Хунда (см. ниже), а последний член соответствует смешиванию между уровнем  $\varepsilon_d$  и электронами проводимости. По оценкам Андерсона  $U \sim 10$  эв, а  $V \sim 2$  эв. Поэтому в нулевом приближении можно пренебречь последним членом. При этом  $d$ -электроны не будут связаны с электронами проводимости. Согласно принципу Паули, если на уровне  $\varepsilon_d$  находится один электрон со спином вверх, то следующий электрон может сесть лишь со спином вниз. Но в этом случае его энергия будет  $\varepsilon_d + U$ . Если это положительная величина, то энергия такого электрона выше уровня Ферми и состояние не будет заполнено. Естественно, что это рассуждение годится и в том случае, когда на уровне  $\varepsilon_d$  находится один электрон со спином вниз. Таким образом, член с  $U$  приводит к тому, что уровню  $\varepsilon_d$  соответствует локализованный спин  $1/2$  (с проекцией  $+1/2$  или  $-1/2$ ). Конечно, учет члена с  $V$  усложняет ситуацию, и возникает ограниченная область значений  $V$  и  $U$ , где возможен локализованный спин.

Мы не будем входить в детали этого вопроса, а вместо того рассмотрим с помощью гамильтониана (1) рассеяние  $s$ -электрона на примеси с поворотом спина. Пусть на уровне  $\varepsilon_d$  находится один электрон со спином  $1/2$ , и происходит рассеяние электрона проводимости с импульсом  $p$  и спином  $-1/2$ . Такое рассеяние может идти двумя путями: а) электрон  $p$ ,  $-1/2$  превращается в  $d$ ,  $-1/2$ , а затем электрон  $d$ ,  $1/2$  превращается в  $p'$ ,  $1/2$ . Этому соответствует амплитуда перехода

$$-\frac{|V|^2}{\varepsilon_p - \varepsilon_d - U}.$$

б) электрон  $d$ ,  $1/2$  превращается в  $p'$ ,  $1/2$ , а затем электрон  $p$ ,  $-1/2$  превращается в  $d$ ,  $-1/2$ . В этом случае имеем

$$\frac{V^2}{\varepsilon_d - \varepsilon_{p'}} - \frac{|V|^2}{\varepsilon_d - \varepsilon_{p'}}.$$

Если считать рассеяние упругим и металл изотропным, то  $\epsilon_p = \epsilon_{p'}$ , и в сумме получаем

$$\frac{|V|^2 U}{(U + \epsilon_d - \epsilon_p)(\epsilon_p - \epsilon_d)}.$$

Обычно существенны лишь электроны вблизи самой Ферми-границы, так что  $\epsilon_p \approx 0$ . Тогда имеем матричный элемент, не зависящий от  $p$  и равный

$$\frac{|V|^2 U}{(U - \epsilon_d)(-\epsilon_d)}.$$

Это положительная величина, ибо для того, чтобы существовал локализованный спин в такой модели, во всяком случае нужно  $\epsilon_d < 0$  и  $U + \epsilon_d > 0$ .

Следует отметить три момента. Во-первых, результат эквивалентен «обменному» взаимодействию спина электрона с примесным спином вида

$$-\frac{J}{2N} \sum_{p, p', \alpha, \alpha', \beta, \beta'} a_{\alpha}^{+} \sigma_{\alpha \alpha'}^i a_{p' \alpha'} d_{\beta}^{+} \sigma_{\beta \beta'}^i d_{\beta'},$$

где

$$\frac{J}{2N} = -\frac{|V|^2 U}{(U + \epsilon_d)(-\epsilon_d)};$$

здесь  $N$  — плотность атомов основного металла, введенная для нормировки,  $\sigma^i$  — матрицы Паули. Во-вторых, из приведенного вывода следует, что  $J < 0$ , т. е. взаимодействие имеет антиферромагнитный характер. Наконец,  $\epsilon_d$  или  $U + \epsilon_d$  может быть близко в границе Ферми, а при этом  $J$  не будет малой величиной. Это существенно, так как обычно взаимодействия спинов типа  $\sigma_1 \sigma_2$  имеют истинное обменное происхождение, и соответствующие энергии в несколько раз меньше энергии Ферми. Такое взаимодействие, конечно, тоже присутствует, так что результатирующее взаимодействие определяется двумя механизмами. При этом замечание насчет знака всегда справедливо тогда, если изложенный выше механизм является главным, т. е. во всяком случае, когда  $J$  не мало. Однако в случаях примеси редких земель (т. е. незамкнутых  $f$ -оболочек) истинное обменное взаимодействие  $f$ - и  $s$ -электронов может иногда играть более существенную роль и знак  $J$  может быть положительным.

Эта эквивалентность гамильтониана Андерсона и обменного взаимодействия была продемонстрирована впервые Кондо<sup>2</sup>, примерно так, как это было изложено, а затем Шриффер и Вольф строго получили этот же результат путем канонического преобразования андерсоновского гамильтониана<sup>3</sup>. Конечно, андерсоновский гамильтониан — это простейшая модель, но если даже считать, что уровень  $\epsilon_d$  вырожденный, соответствующий орбитальному моменту  $l$ , то все равно можно преобразовать гамильтониан (1) к обменному виду. Правда, при этом энергия взаимодействия  $\mathcal{H}(p, p')$  начинает существенно зависеть от квазимпульсов  $p$  и  $p'$ . Согласно Кондо<sup>2</sup> она пропорциональна полиному Лежандра  $P_l(\cos \theta_{pp'})$ . Согласно расчетам Бернара Кароли (устное сообщение) это обстоятельство существенно при численном сравнении теории с опытом, так как в разные величины входят разные угловые интегралы от  $J$ . Поскольку нас больше будет интересовать принципиальная сторона дела, мы будем ниже всюду считать  $J = \text{const}$ .

Теперь я перейду к различным явлениям, обязанным примесям с локализованным спином. Таких явлений очень много, и мне трудно

будет охватить все. Но я попытаюсь рассказать то, что мне кажется наиболее важным. Этот круг вопросов можно представить в виде симметричной матрицы, изображенной на рис. 1, где  $O$  означает упорядочение,  $S$  — сверхпроводимость, а  $K$  — эффект Кондо.

$O$		
$OS$	$S$	
$OK$	$SK$	$K$

Рис. 1.

II. УПОРЯДОЧЕНИЕ ( $O$ )

Итак, мы будем рассматривать взаимодействие между локализованными спинами и электронами проводимости в виде

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -\frac{J}{N} \sum_{\mathbf{R}_n} \psi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{R}_n) \sigma_{\alpha\alpha'} \mathbf{S}_n \psi_{\alpha'}(\mathbf{R}_n); \quad (2)$$

здесь  $\sigma$  — матрицы Паули, а  $\mathbf{S}$  — операторы спина примеси (для  $S = 1/2$ ,  $\mathbf{S} = \sigma/2$ ); сумма идет по всем атомам примеси. Взаимодействие (2) приводит, как нетрудно увидеть, к взаимодействию локализованных спинов друг с другом: один спин поляризует электроны проводимости, а те в свою очередь поляризуют другой спин. Если считать  $|J| \ll \epsilon_F$  ( $\epsilon_F$  — энергия Ферми), то мы можем ограничиться низшим порядком теории возмущений, т. е. вторым. Нетрудно увидеть, что процесс взаимодействия двух примесных спинов с помощью электронов может быть описан картиной, изображенной на рис. 2. Примесный спин рождает пару — электрон и дырку, а затем последняя исчезает, взаимодействуя с другим примесным спином.

Рис. 2 не только иллюстрирует перенос поляризации спина электронами, но и является диаграммой Фейнмана, с помощью которой можно получить количественную величину эффекта; в результате получается известная формула Рудермана — Киттеля — Касуи — Иосиды (РККИ) <sup>4</sup>

$$H_{S_1 S_2} = -\left(\frac{J}{N}\right)^2 v(\epsilon_F) / (|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2, \quad (3)$$

где  $v(\epsilon_F) = p_0 m / 2\pi^2$  — плотность состояний электронов на границе Ферми, а

$$f(R) = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{\sin 2p_0 R}{2p_0 R^4} - \frac{\cos 2p_0 R}{R^3} \right), \quad (4)$$

$p_0$  — граничный импульс Ферми (здесь для простоты мы всюду пользуемся единицами, в которых  $\hbar = 1$ ). Фурье-образ функции  $f(R)$ , который обозначим через  $\chi(q)$ , равен

$$\chi(q) = \frac{1}{2} + \frac{4p_0^2 - q^2}{8p_0 q} \ln \left| \frac{2p_0 + q}{2p_0 - q} \right|. \quad (5)$$

Итак, взаимодействие убывает по абсолютной величине как  $1/R^3$  и в то же время быстро осциллирует с периодом  $1/2p_0$ , имеющим порядок межатомных расстояний. Поскольку примеси расположены хаотически, то это взаимодействие для одних пар является ферромагнитным, т. е. стремится поставить их спины параллельно, а для других антиферромагнитным. Какое же упорядоченное состояние может возникнуть под влиянием такого взаимодействия? Существуют два различных подхода. Хотя каждая точка зрения имеет своих сторонников, но пока еще вопрос не ясен.

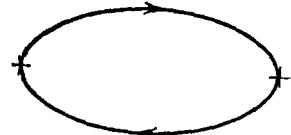


Рис. 2.

Один подход связан с именами Бландена, Фриделя<sup>5</sup>, Маршалла<sup>6</sup>. Идея заключается в следующем. Осциллирующее и убывающее взаимодействие не может установить дальнего порядка в металле. Поэтому образуется состояние, при котором спины ориентированы более или менее хаотически. Такая конфигурация при достаточно низкой температуре является жесткой, однако ее симметрия не отличается от парамагнитной фазы. Поэтому никакого точного фазового перехода нет, и все особенности термодинамических характеристик, таких, как теплоемкость или магнитная восприимчивость, будут иметь вид каких-то размазанных максимумов. Каждый спин можно рассматривать как находящийся в некотором эффективном обменном поле, т. е. имеющим энергию  $-SQ$  (величина  $Q$  эквивалентна  $\mu_0 H$ , где  $H$  — некое магнитное поле;  $\mu_0 S$  — магнитный момент примеси). Вводится функция распределения полей, зависящая, естественно, лишь от абсолютной величины  $Q$ ; она обозначается как  $p(Q)$ . После этого считается, что все спины можно рассматривать изолированно, а получаемые характеристики надо просто усреднить по  $Q$  с распределением  $p(Q)$ .

Конечно, для получения численных характеристик надо знать функции  $p(Q)$ . Вычислить ее никому не удалось. Однако Клейн и Браут<sup>7</sup> сделали расчет для несколько иного взаимодействия — так называемой модели Изинга, где вместо  $S_1 S_2$  берется  $S_1, S_{2z}$  и считается, что каждый из спинов равен  $1/2$ . Эта замена, конечно, является большим дефектом такого расчета.

Есть, однако, более общее размерностное соображение Бландена, вызывающее меньше возражений. На больших расстояниях амплитуда взаимодействия РККИ убывает как  $1/R^3$ . Среднее расстояние между примесями при увеличении концентрации  $c$  меняется пропорционально  $c^{-1/3}$ . Следовательно, можно предположить, что функция  $p(Q)$  такова, чтобы все средние величины размерности энергии, т. е., например,  $\sqrt{\overline{Q^2}}$ , или характерные значения температуры были пропорциональны  $1/\bar{R}^3$  или  $c$ . Для этого функция  $p(Q)$  должна иметь вид

$$p(Q, T) = \frac{1}{c} f \left( \frac{Q}{c}, \frac{T}{c} \right). \quad (6)$$

Уже отсюда сразу возникает много следствий. Например, если  $p(0, 0) \neq 0$ , то при низких температурах примесная часть теплоемкости и магнитной восприимчивости имеют вид

$$\Delta C = \frac{1}{2} \frac{\pi^2}{3} N c p(0, 0) \frac{4S^2}{2S+1} T, \quad (7)$$

$$\Delta \chi = 2p(0, 0) \mu^2 N c, \quad (8)$$

где  $\mu$  — магнитный момент примеси,  $c$  — концентрация,  $N$  — плотность атомов основного металла. Согласно формуле (6)  $p(0, 0) \propto 1/c$ . Следовательно,  $\Delta C$  и  $\Delta \chi$  не зависят от концентрации примеси. Поскольку  $\Delta C$  линейно зависит от температуры, то этот член создает впечатление увеличения линейной электронной теплоемкости в несколько раз, причем не зависящее от концентрации примеси. То же самое относится и к магнитной восприимчивости. Конечно, концентрация определяет «температуру Кюри», т. е. характерное значение температуры  $\Theta$ , после которого это «упорядочение» не чувствуется. Согласно (6)  $\Theta \propto c$ , т. е. область температур, где существуют добавки типа (7), (8), уменьшается с концентрацией.

Далее, поделив (7) на (8), получаем

$$\frac{\Delta C}{\Delta \chi} = \frac{\pi^2}{3} \frac{S^2}{\mu^2 (2S+1)}. \quad (9)$$

Отсюда выпадает  $p(0, 0)$ . Если считать  $\mu \approx 2\mu_B S$ , т. е. считать гиromагнитное отношение близким к 2 ( $\mu_B$  — магнетон Бора), то отсюда можно попытаться определить спин примеси и сравнить его с измерениями в области высоких температур  $T \gg \Theta$ , где очевидно имеет место парамагнетизм и магнитная восприимчивость имеет вид

$$\Delta \chi \approx \frac{4\mu_B^2 S (S+1)}{3T}.$$

Результаты для  $\text{Au} + \text{Fe}$ ,  $\text{Cu} + \text{Mn}$ , полученные в Гренобле, находятся в прекрасном согласии с этими соображениями<sup>8</sup>. Гренобльские физики провели также много измерений для проверки двух следствий формулы (6), и в целом согласие всегда имеется.

В пользу этой модели говорят также размазанность всех переходов (широкие максимумы  $C$  и  $\chi$  вместо резких особенностей) и большая коэрцитивная сила при намагничивании. Последняя объясняется тем, что в большом магнитном поле устанавливаются какие-то ориентации спинов, т. е. функция  $p(Q)$ . В данном случае она уже будет анизотропной. Эта функция обладает жесткостью, т. е. при изменении внешнего поля не будет следовать за ним.

Однако есть два принципиальных возражения. Прежде всего, так как  $Q$  — это вектор, хаотически направленный, то, строго говоря, его функция распределения должна была бы быть равной  $p(Q)dQ = p_1(Q)Q^2dQ$ . И если даже  $p_1(0) \neq 0$ , то  $p(0) = 0$ , а это полностью ниспропрергает всю концепцию. О втором возражении я расскажу позже. Есть и экспериментальное свидетельство против этой концепции. Об этом я тоже скажу ниже.

Теперь о втором подходе. Это идея так называемой волны плотности спина Оверхаузера<sup>9</sup>. Представим себе, что электроны проводимости перестроились так, что в пространстве установилось периодическое распределение плотности спина (в частности, оно может быть однородное, т. е. ферромагнетизм). Это, конечно, означает увеличение энергии электронов. Но если усреднить гамильтониан (2) по этому распределению электронов, то получается опять —  $\sum_n \mathbf{Q}(\mathbf{R}_n) \mathbf{S}_n$ , где

$$\mathbf{Q}(\mathbf{R}_n) = \frac{J}{N} \langle \psi_\alpha^\dagger(\mathbf{R}_n) \sigma_{\alpha\alpha'} \psi_{\alpha'}(\mathbf{R}_n) \rangle$$

( $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по электронам). Хотя поле  $\mathbf{Q}$  по-разному направлено в разных точках, но спин примеси везде ориентируется как нужно, и в результате возникает уменьшение энергии, которое может компенсировать увеличение энергии электронов. Можно показать, что это происходит ниже точки Кюри, пропорциональной концентрации примеси и имеющей порядок  $\Theta \sim cJ^2/\epsilon_F$  ( $\epsilon_F$  — энергия Ферми). Переход в этом случае должен быть резким. Наблюдаемая на опыте нерезкость перехода может объясняться неоднородностью концентрации примеси.

Какая же именно установится волна плотности спина? Очевидно, это определяется минимальностью энергии. Предположим, что волна имеет вид геликона (т. е. конец вектора  $\mathbf{Q}$  описывает спираль) с волновым вектором  $\mathbf{q}$ . В этом случае изменение энергии на единицу объема оказывается равным

$$\Delta E = -(cJ)^2 v(\epsilon_F) S^2 \chi(q), \quad (10)$$

где функция  $\chi(\mathbf{q})$  определяется формулой (5). Здесь предполагалось, что металл однороден, а примеси расположены совершенно хаотически. Функция  $\chi(\mathbf{q})$  монотонная, ее максимальное значение соответствует  $q = 0$ . А это означает, что в такой модели предпочтительна ферромагнитная конфигурация.

На самом деле при выводе выражения (10) не было учтено, что атомы примеси занимают определенные места в кристаллических ячейках и потому усреднение может производиться лишь по ячейкам, а не по положениям в ячейке. В результате получаем

$$\Delta E = -(cJ)^2 v(\varepsilon_F) S^2 \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_n \neq 0} f(\mathbf{R}_n) \cos(\mathbf{q}\mathbf{R}_n) \varphi(\mathbf{R}_n), \quad (11)$$

где суммирование ведется по всей кристаллической решетке, а функция  $\varphi(\mathbf{R}_n)$  учитывает корреляцию ячеек, в которых могут находиться атомы примеси. Важность учета этой функции связана с тем, что в сумме по  $\mathbf{R}_n$  наиболее существенные близкие расстояния — порядка межатомных размеров, где функция  $\varphi(\mathbf{R}_n)$  может существенно отличаться от единицы, ибо при застывании сплава, несомненно, сохранится корреляция, имевшаяся в жидком состоянии \*). Но, поскольку об этой функции мало что можно сказать, то обычно ее считают равной единице. При этом сумма по  $\mathbf{R}_n$  получается равной

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \left[ \sum_{|\mathbf{k}| < P} \chi(\mathbf{q} + \mathbf{K}) + \frac{1}{N} \int_{|\mathbf{K}| < P} \frac{d^3 \mathbf{K}}{(2\pi)^3} \chi(\mathbf{K}) \right],$$

где сумма идет по периодам обратной решетки. Отсюда удобно вычесть выражение для ферромагнитного случая, т. е. с  $q = 0$ . После этого можно взять предел  $P \rightarrow \infty$ . В результате имеем

$$\Delta E - \Delta E_{\text{ферр}} = -(cJ)^2 v(\varepsilon_F) S^2 \sum_{\mathbf{K}} [\chi(\mathbf{q} + \mathbf{K}) - \chi(\mathbf{K})]. \quad (11')$$

Как показывают конкретные вычисления для разных типов решеток, эта сумма часто имеет максимум при  $q \neq 0$ . Более того, здесь не принималась во внимание энергия анизотропии, которая, очевидно, будет стремиться привязывать период волны к периоду кристаллической решетки. Поэтому вполне вероятно, что реально осуществляется не то  $q$ , которое соответствует минимуму функции (11'), а другое, соответствующее, например, ближайшему  $\mathbf{K}$ <sup>10</sup>. Рассмотренный пример является простейшим. Не исключены и другие типы волны спиновой плотности.

Насколько я знаю, физические свойства этой модели еще недостаточно исследованы. В случае, если эффективное поле меняется по величине (например, плоская волна  $Q_x = A \cos(\mathbf{q}, \mathbf{R})$ ,  $Q_y = Q_z = 0$ ), то в принципе не возникает отличия от предыдущего подхода, ибо тоже имеется какое-то распределение  $p(Q)$ , причем можно показать, что его калибровочные свойства (формула (6)) сохраняются. Может быть, это в действительности единственная возможность получить  $p(0) \neq 0$ . Однако в том случае, когда имеется ферромагнетизм или геликоид, эффективное поле может меняться лишь по направлению, а не по величине. В этом случае  $p(Q) \sim \delta(Q - Q_0)$ . В свете предыдущего рассуждения может показаться, что это противоречит опыту. Действительно, примесная часть теплоемкости в этом случае экспоненциально зависит от температуры ( $\Delta C \sim e^{-Q/T}$ ). Тем не менее на самом деле никакого противоречия нет даже в этом случае.

\*). Это замечание принадлежит И. Е. Дзялошинскому.

Кондо был первым, кто заметил, что в присутствии примесей меняется энергетический спектр электронов<sup>11</sup>. Именно, в окрестности энергии Ферми в области порядка  $\Theta \sim cJ^2/\epsilon_F$  эффективная масса электронов (рис. 3) увеличивается. Кондо вводил эффективное поле, и его выражение для  $\Delta m/m$  было пропорционально  $c/Q$ . Поскольку  $\bar{Q}$  само пропорционально  $c$ , то изменение эффективной массы не зависело от концентрации и было порядка единицы. В эксперименте это должно было сказываться в виде увеличения коэффициента в линейной электронной теплоемкости. Значит, то, что наблюдалось на опыте, можно было объяснить не за счет примесной части теплоемкости, а за счет электронной. Однако, как указал Клейн<sup>12</sup>, если усреднить выражение для кондровской электронной теплоемкости по распределению  $p(Q)$ , то в него войдет

$$\int \frac{p(Q)}{Q} dQ,$$

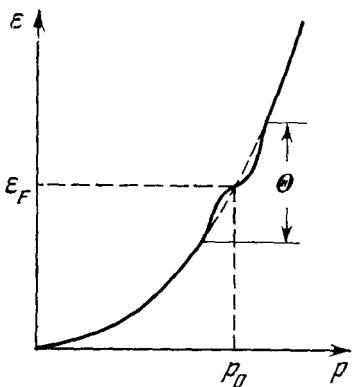


Рис. 3.

и если  $p(0) \neq 0$ , то интеграл логарифмически расходится. В результате возникает поправка к теплоемкости, пропорциональная не  $T$ , а  $T \ln(\Theta/T)$ , чего на опыте не наблюдается. Это является вторым аргументом против концепции Бландена, Фриделя и Маршалла.

На самом деле расчет Кондо следует уточнить \*). Рассмотренная им поправка является в действительности первой из бесконечного ряда. В случае наличия дальнего порядка эти поправки есть не что иное, как взаимодействие электронов со спиновыми волнами \*\*), и изменение эффективной массы имеет то же самое происхождение, что и при взаимодействии электронов с фононами. В случае ферромагнитного упорядочения поправка к теплоемкости пропорциональна  $T \ln(\Theta/T)$ , что, по-видимому, свидетельствует против ферромагнетизма. В случае любой антиферромагнитной структуры возникает поправка, пропорциональная  $T$ . Во всех случаях она не зависит от концентрации. Случай хаотического эффективного поля не рассматривался, но, по-видимому, результат Кондо качественно не изменится, т. е. аргумент против концепции Фриделя, Бландена и Маршалла сохраняется.

Наконец, скажу об экспериментах по определению магнитного поля на ядрах с помощью эффекта Мессбауэра. Результаты Вайолета и Борга<sup>13</sup> по определению поля на ядрах малой примеси Fe в Au свидетельствуют, во-первых, о том, что атомы железа занимают определенное положение в ячейке (это видно из четкого характера квадрупольного расщепления линий при температурах  $T \gg \Theta$ ). Во-вторых, при низких температурах результат свидетельствует о том, что на каждый атом действует поле определенной величины. Ширина линий не зависит от концентрации. Правда, зависимость температуры перехода от концентрации имеет вид  $\Theta \sim c^\alpha$ , где  $\alpha < 1$  (в разных работах по-разному), что может свидетельствовать о неточности принятого подхода (например, может быть, сказывается корреляция положений примеси). Результаты по Cu + Fe показывают, что в этом случае имеет место не б-образная зависимость  $p(Q)$ . Это может быть истолковано в пользу концепции Бландена —

\*) Неопубликованные результаты автора обзора.

\*\*) Отсутствие большого вклада в теплоемкость от самих спиновых волн можно объяснить энергией анизотропии.

Фриделя — Маршалла либо свидетельствует о другой форме волны спиновой плотности.

В целом можно сказать, что первая концепция более разработана, чем вторая, так что окончательные выводы делать рано. Но мне лично более импонирует концепция волны спиновой плотности, которая пока не встречает реальных противоречий (нелинейная зависимость  $\Theta$  от концентрации в Au + Fe противоречит обеим концепциям, но, как мне кажется, если этот эффект реальный, то его было бы легче объяснить в рамках второй концепции).

Я на этом пока покончу с упорядочением, хотя буду возвращаться к нему в связи со сверхпроводимостью и эффектом Кондо.

### III. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ (S)

В этом разделе я расскажу лишь о тех явлениях, которые не связаны с упорядочением. Измерения Маттиаса и других на лантане с малой примесью редких земель<sup>14</sup> показали, что сверхпроводимость очень чувствительна к наличию локализованных спинов. Критическая температура ( $T_c$ ) быстро падает с увеличением концентрации магнитной примеси, и одного процента бывает достаточно для ликвидации сверхпроводимости. Первые объяснения этого эффекта принадлежат Херрингу, Маттиасу и Сулу<sup>15</sup>. Они объяснили изменение  $T_c$  при малых концентрациях примеси. Впоследствии Л. П. Горьков и автор настоящего обзора<sup>16</sup>, применяя метод температурных функций Грина, построили теорию, пригодную для всех концентраций (при отсутствии упорядочения).

Физически действие магнитных примесей основано на возможности рассеяния электрона с поворотом спина, о котором уже говорилось в начале этого обзора. Как известно (см., например<sup>17</sup>), в сверхпроводнике электроны объединяются в так называемые куперовские пары с противоположными спинами. Размер пары или, иначе говоря, корреляционная длина в чистом металле имеет порядок  $\hbar v_F/T_c$  ( $v_F$  — скорость на границе Ферми), т. е. обычно  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  см. Рассеваясь на примеси, электрон, входящий в состав пары, может повернуть свой спин. В таком состоянии пара неустойчива. Ясно, что эффект рассеяния с поворотом спина должен подавлять сверхпроводимость. Это и имеет место в действительности. Изменение критической температуры описывается формулой

$$\ln \left( \frac{T_{c0}}{T_c} \right) = \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{\rho}{2} \right) - \psi \left( \frac{1}{2} \right), \quad (12)$$

где  $\psi(x) = [\ln \Gamma(x)]'$ ,  $\Gamma$  — гамма-функция,

$$\rho = \frac{1}{\pi \tau_s T_c}, \quad \frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{6} v(\varepsilon_F) \frac{J^2}{N} c S(S+1),$$

$\tau_s$  — время пробега электрона без поворота спина. При малых концентрациях имеем

$$T_c \approx T_{c0} - \frac{\pi}{4\tau_s}. \quad (13)$$

При концентрации  $c_{cr}$  такой, что

$$\tau_s c_{cr} = \frac{1,1}{T_{c0}}, \quad (14)$$

$T_c$  обращается в нуль.

В работе Абрикосова и Горькова<sup>16</sup> была обнаружена также возможность «бесщелевой» сверхпроводимости. При концентрации примерно 0,9  $c_{cr}$  обращалась в нуль щель в энергетическом спектре. Это означало,

что даже при  $T = 0$  такой сверхпроводник может поглощать кванты любой энергии и его теплоемкость будет линейно зависеть от температуры. При этом, однако, свойство отсутствия сопротивления малому электрическому току сохраняется. Связано это с тем, что так называемый параметр порядка, который характеризует число куперовских пар, находящихся в бозе-конденсате (см. <sup>17</sup>), неизбежно должен быть пропорционален энергетической щели, как это имеет место в чистом сверхпроводнике. Можно сказать, что подобно тому как в неидеальном бозегазе при  $T = 0$  не все частицы попадают в конденсат, в сверхпроводнике с магнитными примесями не все куперовские электронные пары находятся на уровне с наименьшей энергией. Остальные как-то распределяются по более высоким уровням и при определенных условиях доходят до уровня, соответствующего распаду пары на отдельные электроны. Замечу здесь, что после нашего предсказания выяснилось, что бесщелевая сверхпроводимость не является редкостью и встречается в самых различных ситуациях.

Впоследствии Рейф и Вулф <sup>18</sup> с помощью метода туннельного контакта проверили плотность состояний, получаемую в такой теории. По-видимому, в случае, когда примесь действительно имеет локализованный спин (например, Pb с примесью Gd), согласие получается хорошим. Правда, по этим измерениям бесщелевая сверхпроводимость наступает при меньших концентрациях, чем это следует из теории Абрикосова и Горькова. Но, как показали Фульде и Маки <sup>19</sup>, это объясняется, по-видимому, влиянием упорядочения.

Было проведено много расчетов различных свойств сверхпроводников с магнитными примесями, например теплопроводность, поглощение звука. Но я не буду на этом подробно останавливаться.

#### IV. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И УПОРЯДОЧЕНИЕ (SO)

Из приведенных выше формул для изменения критической температуры следует, что  $T_c$  существенно меняется в области концентраций, таких, что  $1/\tau_s \sim T_{c0}$ . Но порядок величины  $1/\tau_s$  — это  $cJ^2/\epsilon_F$ , т. е. как раз  $\Theta$  — температура упорядочения. Ввиду этого пересечение кривых  $T_c(c)$  и  $\Theta(c)$

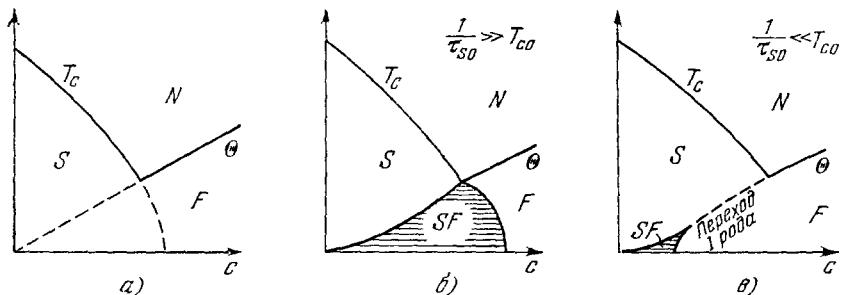


Рис. 4.

имеет вид, как на рис. 4, a. Возникает вопрос, как же ведут себя эти кривые дальше и, в частности, может ли существовать фаза, одновременно и упорядоченная, и сверхпроводящая? До сих пор вопрос этот решался всегда лишь для случая, когда упорядочение соответствует ферромагнетизму (F) <sup>20</sup>.

Л. П. Горьков и А. И. Русинов <sup>21</sup> показали, что сосуществование сверхпроводимости и ферромагнетизма возможно. Если при этом в металле достаточно велико спин-орбитальное взаимодействие (оно приводит к появле-

лению члена в амплитуде рассеяния, пропорционального  $\sigma [pp']$ , то по предсказанию<sup>21</sup> в окрестности пересечения кривых  $T_c$  и  $\Theta$  они не меняются и вся область ниже этой точки занята SF-фазой. Это предсказание было уточнено Беннеманом<sup>22</sup>, который обратил внимание на необходимость учета изменения времени  $\tau_s$  при поляризации спина обменным полем. Так как при этом подавляется рассеяние с перебросом спина (полный спин электрона и примеси сохраняется, а спин примеси заморожен эффективным полем), то реальная кривая для  $T_c$  после пересечения может пойти даже выше кривой для неупорядоченного случая (N) (рис. 4, б). Это уточнение соответствует опыту<sup>23</sup>.

Фульде и Маки<sup>19</sup> произвели расчет критической температуры и основных свойств при ферромагнитном упорядочении и в присутствии внешнего поля, и пришли к выводу, что дело сводится к замене  $1/\tau_s$ , входившего в теорию Абрикосова и Горькова, на комбинацию

$$\frac{1}{\tau_s} + \frac{\tau_{tr} v_F^2 e H}{3} + \frac{I^2 \tau_{SO}}{2}; \quad (15)$$

здесь второй член есть следствие закручивания орбит куперовских пар внешним магнитным полем ( $\tau_{tr}$  — обычное время пробега, входящее в проводимость нормального металла,  $v_F$  — скорость на границе Ферми). Последний член есть следствие упорядочения. Здесь  $I = NcJS_z$ , а  $\tau_{SO}$  — характерное время пробега, связанное со спин-орбитальным взаимодействием. Уменьшение  $\tau_{SO}$  редуцирует эффект упорядочения спинов. Расчет Фульде и Маки относится к случаю, когда  $1/\tau_{SO} \gg T_{c0}$ . Любопытно, что есть область концентраций, где критическое поле немонотонно зависит от температуры. Связано это с тем, что момент  $I$  сам зависит от поля. Вместо обычной монотонно падающей кривой получается кривая с максимумом. Это наблюдалось на опыте Кроу, Герстином и Парксом<sup>24</sup>. Если же эффекты спин-орбитального рассеяния невелики, то область существования сверхпроводимости и ферромагнетизма существенно меньше, и имеется область фазовых переходов I рода (рис. 4, в). Этот случай разобран подробно Сарма, де Женом и Сиро<sup>25</sup>. Здесь тоже возможна немонотонная зависимость критического поля от температуры. Есть много интересных деталей, которые я опускаю. Вместо этого я хочу остановиться на двух особенно необычных моментах.

Во-первых, вопрос о спаривании с ненулевым импульсом. Фульде и Феррел и независимо от них Ларкин и Овчинников<sup>26</sup> выдвинули следующую идею. Если рассматривать систему электронов, намагниченную, скажем, с помощью примесного ферромагнетизма, и не учитывать рассеяния с поворотом спина, то при  $T = 0$  будет иметь место фазовый переход I рода в чисто сверхпроводящую фазу при  $I = \Delta_0/\sqrt{2}$ , где  $I = NcJS$ ,  $\Delta_0$  — сверхпроводящая щель. Однако оказывается, что при большем  $I = 0,755\Delta_0$  появляется возможность перехода в особую сверхпроводящую фазу, в которой куперовские пары имеют отличный от нуля импульс и  $\Delta$  зависит от координаты с характерным периодом  $q_0^{-1} = (2,4I/v_F)^{-1}$ . У такой фазы много интересных особенностей; например, при  $T \ll \Delta_0$  теплоемкость зависит от температуры как  $1/\ln^3(\Delta_0/T)$ .

К сожалению, по-видимому, эта фаза на самом деле не осуществляется, во всяком случае, если электроны поляризуются магнитными примесями. Для осуществления этой фазы надо, чтобы обычная длина свободного пробега была больше периода структуры. Это невозможно осуществить даже в том случае, если никаких других примесей, кроме магнитных атомов, в веществе нет, ибо, как правило, энергия потенциального взаимодействия электрона с примесью порядка энергии Ферми, а энергия  $J$

в несколько раз меньше. Хотя в случае примеси редких земель к лантану потенциальное взаимодействие мало, но зато там есть заметное спин-орбитальное взаимодействие, которое очень сильно мешает этому эффекту.

Теперь я расскажу еще об одной гипотезе. Предыдущая гипотеза относилась к случаю малой щели  $\Delta$  и развитого магнетизма. Другая гипотеза, принадлежащая Андерсону и Сулу<sup>27</sup>, относится к противоположному случаю — сильной сверхпроводимости и слабого магнетизма, иначе говоря, к такой области концентраций, где  $\Theta \ll T_c$ . В этом случае можно считать сверхпроводящие характеристики такими же, как у чистого металла. Андерсон и Сул вычислили при этом функцию  $\chi(q)$ , определяющую, как я уже говорил раньше, энергию упорядоченного состояния со спиральной волной спиновой плотности с волновым вектором  $q$ . Оказалось, что при  $q < \Delta_0/v_F$  функция  $\chi(q)$  в этом случае падает и становится равной нулю при  $q \rightarrow 0$ . Это значит, что даже в однородной модели  $\chi(q)$  максимальна не при  $q = 0$ , а при конечном  $q$ , которое оказывается порядка  $(p_0^2 \Delta_0/v_F)^{1/2} \sim (50\text{\AA})^{-1}$ . Значит, в этом случае можно ожидать появления волны спиновой плотности с периодом порядка  $50\text{\AA}$ . Это явление было названо авторами «криптоферромагнетизмом». Поскольку период оказывается много большим межатомных расстояний, то можно ожидать, что неоднородности концентрации примеси меньше скажутся на размазывании точки перехода и переход станет более резким, чем без сверхпроводимости. По-видимому, это действительно наблюдается на опыте.

#### V. ЭФФЕКТ КОНДО (К)

Теперь я перехожу к самой трудной клетке матрицы — эффекту Кондо. Еще в 30-х годах было обнаружено, что в благородных металлах сопротивление, как функция температуры, нередко имеет минимум (см.<sup>28</sup>); значит, существует механизм рассеяния, эффективность которого повышается при понижении температуры. В ряде случаев ниже минимума наблюдался максимум. В дальнейшем было выяснено, что этот новый механизм сопротивления связан с магнитными примесями. Эксперименты проводились с различными комбинациями основного металла и примеси, например: AgMn, CuFe, AuFe, MgMn, CuMn, ZnMn, AuV, AuMo и др. Минимум наблюдался лишь при достаточно малых концентрациях магнитной примеси, как правило, 0,1% и ниже. В 1956 г. Н. Е. Алексеевский и Ю. П. Гайдуков<sup>29</sup> проделали измерения на золоте с исключительно малой примесью железа и обнаружили, что в большом интервале температур сопротивление подчиняется закону

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 \ln \left( \frac{1}{T} \right), \quad (16)$$

а затем, при более низких температурах, приближается к некоторому конечному пределу. Поэтому называть это явление эффектом Кондо не больше причин, чем называть ферромагнетизм эффектом Гейзенберга или Вейсса. Но так уже установилось в литературе, и поэтому я тоже буду придерживаться этого термина.

Был целый ряд неправильных попыток объяснить это явление, но только в 1964 г. Кондо<sup>30</sup> дал правильное объяснение. Дело в том, что обычно часть сопротивления, связанная с наличием  $J\sigma S$  взаимодействия, рассчитывалась в борновском приближении. Это оправдывалось малостью  $J$  (как я уже отмечал,  $J$  на самом деле отнюдь не всегда должно быть мало). При этом получалась константа, которая добавлялась к обычному остаточному сопротивлению. Кондо рассчитал следующее приближение для амплитуды рассеяния и нашел, что поправка имеет относи-

тельный порядок  $J/\epsilon_F \ln (\epsilon_F/\epsilon)$ , где  $\epsilon$  — энергия электрона, отсчитанная от границы Ферми. При  $J < 0$  поправка к сопротивлению имеет положительный знак.

Возникновение логарифма существенно для дальнейшего, и поэтому я приведу простой вывод. Рассмотрим амплитуду рассеяния электрона на примеси. В начальном состоянии квазимпульс электрона  $\mathbf{p}$ , проекция спина  $\alpha$ , спин примеси  $M$ , а в конечном состоянии соответственно  $\mathbf{p}'$ ,  $\alpha'$ ,  $M'$ .

В первом борновском приближении имеем

$$A_{p\alpha M}^{(1)p'\alpha'M'} = -\frac{J}{N} \left\langle OM' \left| a_{p'\alpha'} \sum_{p_1 p_1' \alpha_1 \alpha_1'} a_{p_1 \alpha_1}^+ \sigma_{\alpha_1 \alpha_1'} S a_{p_1' \alpha_1'} a_{p\alpha}^+ \right| OM \right\rangle,$$

где  $|OM\rangle$  означает равновесное состояние электронов и атом примеси с проекцией спина  $M$ . Выражение это равно

$$A_{p\alpha M}^{(1)p'\alpha'M'} = -\frac{J}{N} (1 - n_{p'}) (1 - n_p) (\sigma S)_{\alpha M}^{\alpha' M'}. \quad (17)$$

Множители  $1 - n_p$  выражают тот факт, что начальное и конечное состояния должны быть свободными.

Во втором приближении имеем

$$A_{p\alpha M}^{(2)p'\alpha'M'} = \left( \frac{J}{N} \right)^2 \left\langle OM' \left| a_{p'\alpha'} \sum_{p_1 p_1' \alpha_1 \alpha_1'} a_{p_1 \alpha_1}^+ \sigma_{\alpha_1 \alpha_1'} S a_{p_1' \alpha_1'} (E_{\text{нап}} - H_0 + i\delta)^{-1} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \sum_{p_2 p_2' \alpha_2 \alpha_2'} a_{p_2 \alpha_2}^+ \sigma_{\alpha_2 \alpha_2'} S a_{p_2' \alpha_2'} a_{p\alpha}^+ \right| OM \right\rangle.$$

Простое вычисление дает

$$A_{p\alpha M}^{(2)p'\alpha'M'} = \left( \frac{J}{N} \right)^2 (1 - n_{p'}) (1 - n_p) \left[ \sum_{p_1} \frac{1 - n_{p_1}}{\epsilon_{p'} - \epsilon_{p_1} + i\delta} (\sigma S \cdot \sigma S)_{\alpha M}^{\alpha' M'} - \right. \\ \left. - \sum_{p_1} \frac{n_{p_1}}{-\epsilon_{p'} + \epsilon_{p_1} + i\delta} \sum_{ik} (\sigma_i \sigma_k S_k S_i)_{\alpha M}^{\alpha' M'} \right].$$

Так как  $\epsilon_{p'} = \epsilon_p$ , то отсюда следует, что при обычном потенциальном рассеянии число  $n_{p_1}$  вообще не вошло бы под интеграл по  $p_1$ , но в данном случае благодаря некоммутативности операторов спина  $S_i$  мы имеем

$$(\sigma S) (\sigma S) = S (S + 1) - \sigma S, \\ \sum_{ik} \sigma_i \sigma_k S_k S_i = S (S + 1) + \sigma S. \quad (18)$$

Производя интегрирование по  $p_1$ , мы вспомним, что все энергии отсчитываются от ферми-поверхности, пределы будем считать симметричными, и  $|\epsilon_p| \ll \epsilon_F$ . При этом получаем

$$A_{p\alpha M}^{(2)p'\alpha'M'} = \left( \frac{J}{N} \right)^2 (1 - n_{p'}) (1 - n_p) \left[ -S (S + 1) \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{MM'} v(\epsilon_F) i\pi (1 - 2n_p) - \right. \\ \left. - (\sigma S)_{\alpha M}^{\alpha' M'} \sum_{p_1} \frac{1 - 2n_{p_1}}{\epsilon_{p'} - \epsilon_{p_1}} + (\sigma S)_{\alpha M}^{\alpha' M'} v(\epsilon_F) i\pi \right] \quad (19)$$

(все суммы по  $p_1$  переводятся в интегралы:  $\sum \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \oint d^3 p_1$ ;  $\sum'$  означает главное значение интеграла).

Второй член в этом выражении и дает логарифм. (Об остальных членах речь пойдет позже.) Ограничивааясь логарифмической точностью,

получаем

$$A_{p\alpha M}^{(2)p'\alpha'M'} \approx 2 \left( \frac{J}{N} \right)^2 v(\varepsilon_F) (1 - n_{p'}) (1 - n_p) (\gamma S)_{\alpha M}^{\alpha'M'} \ln \frac{\varepsilon_F}{\max \{ |\varepsilon_p|, T \}}. \quad (20)$$

Итак, результат в этом приближении сводится к замене

$$\frac{J}{N} \rightarrow \frac{J}{N} \left( 1 - 2 \frac{J}{N} v(\varepsilon_F) \ln \frac{\varepsilon_F}{\max \{ |\varepsilon_p|, T \}} \right). \quad (21)$$

Амплитуда рассеяния начинает логарифмически зависеть от энергии электронов. Поскольку в электропроводимости участвуют электроны с энергией порядка  $T$ , то отсюда следует, что обменная часть сопротивления в этом приближении имеет вид

$$\rho_{\text{обм}} \approx \rho_{\text{обм},0} \left( 1 - 4 \frac{J}{N} v(\varepsilon_F) \ln \frac{\varepsilon_F}{T} \right), \quad (22)$$

где  $\rho_{\text{обм},0}$  — постоянное борновское значение. Это и есть результат Кондо. В области температур, где поправка мала, формула (22) хорошо соответствует опыту \*). Теперь я прокомментирую полученный результат. В борновском приближении сопротивление не зависит от знака  $J$ , а здесь оно начинает зависеть, причем становится больше, если  $J < 0$ , т. е. если взаимодействие имеет антиферромагнитный знак. Простое объяснение этого дал Андерсон. Следующие приближения после борновского учитывают корреляции в положении электрона и примеси. Если  $J < 0$ , то электрон стремится подойти к примеси с противоположной ей ориентацией спина. Но при противоположной ориентации спинов имеется возможность рассеяния с перебросом спина, т. е. есть канал реакции, которого нет при параллельной ориентации спинов электрона и примеси. Значит, амплитуда рассеяния при  $J < 0$  будет больше, чем при  $J > 0$ .

Далее, из того, как был получен этот результат, следует, что здесь существенны два обстоятельства. Во-первых, острота края ферми-поверхности. Именно поэтому, как только  $|\varepsilon_p| \ll T$ , амплитуда рассеяния перестает зависеть от энергии электрона. Второе важное обстоятельство — это некоммутативность операторов спина. Это имеет место, если спины неполяризованы внешним или внутренним магнитным полем. Если такая поляризация имеет место, то изменение ориентации спина связано с изменением энергии. В результате в знаменателе суммы, которая давала логарифм, появляется член  $\pm Q$ . Значит, если  $Q \gg T$ , то логарифмический интеграл будет снизу обрезан на  $Q$ . В этом случае в сопротивление войдет тоже  $\ln(\varepsilon_F/Q)$ . Иными словами, рост логарифмического члена в сопротивлении с понижением температуры во всяком случае возможен лишь до тех пор, пока  $Q \ll T$ . Роль  $Q$  может играть либо введенное раньше эффективное поле (оно имеет порядок  $\Theta$  — температуры Кюри), либо  $\mu_0 H$ , где  $H$  — внешнее магнитное поле;  $\mu_0 S$  — магнитный момент примеси. Мы пока будем предполагать, что внешнего поля нет, а концентрация столь мала, что  $\Theta \sim cJ^2/\varepsilon_F$  значительно ниже той температуры, при которой логарифмическая поправка, имеющая порядок  $J/\varepsilon_F \ln(\varepsilon_F/T)$ , становится порядка единицы.

Прежде чем перейти к дальнейшему, я хочу остановиться на вопросе о так называемой гигантской термоэлектродвижущей силе. Напомню, о чем идет речь. Если в металле имеется электрическое поле и градиент температуры, то электрический ток имеет вид

$$j = \sigma E + \beta \nabla T.$$

\*) С логарифмической точностью обменное и потенциальное рассеяния не интерферируют. Поэтому полное сопротивление равно  $\rho_{\text{обм}} + \rho_{\text{пот}}$ , где  $\rho_{\text{обм}}$  определяется формулой (22).

Если цепь разомкнуть, то  $j = 0$  и  $E = -\frac{\beta}{\sigma} \nabla T$ . Введя потенциал  $E = \nabla \varphi$ , получаем  $\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{\beta}{\sigma}$ , т. е. разность потенциалов, отнесенная к одному градусу, есть  $-\frac{\beta}{\sigma}$ . С помощью кинетического уравнения с заданным временем пробега получается (см. 31)

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{\beta}{\sigma} = -\frac{\int \tau(\varepsilon) v^2 \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} v(\varepsilon) d\varepsilon}{eT \int \tau(\varepsilon) v^2 \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} v(\varepsilon) d\varepsilon}, \quad (23)$$

где  $\tau(\varepsilon) = 1/w(\varepsilon)$  — время между столкновениями или обратная вероятность рассеяния,  $v$  — скорость электрона,  $v$  — плотность состояний,  $n$  — функция распределения (энергии отсчитаны от  $\varepsilon_F$ ). Функция  $\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}$  близка к  $-\delta(\varepsilon)$ . Интегралы с этой функцией берутся по правилу

$$\int F(\varepsilon) \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -F(0) - \frac{\pi^2 T^2}{6} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2} \right)_0 - \dots$$

при условии, если функция  $F$  медленно меняется в окрестности  $\varepsilon = 0$ . Применимельно к формуле (23) это правило дает

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{\pi^2 T}{3e} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [\ln v^2 \tau v] \Big|_{\varepsilon=0}. \quad (24)$$

При этом  $d\varphi/dT$  имеет порядок  $T/e\varepsilon_F$  или при температуре порядка 1° К порядок  $10^{-8}$  в/град. Такие числа действительно наблюдаются в чистых металлах.

Однако если вероятность рассеяния содержит член, пропорциональный  $2n(\varepsilon) - 1$ , который быстро меняется в области  $\varepsilon \approx 0$ , то это правило уже не годится. Более того, величина  $2n(\varepsilon) - 1$  нечетна по  $\varepsilon$ , и с ней подынтегральное выражение в числителе (23) становится функцией, четной по  $\varepsilon$  в нулевом приближении. Это существенно меняет результат. Производная  $\frac{\partial}{\partial \varepsilon} (2n(\varepsilon) - 1)$  имеет порядок  $1/T$ . Если подставить это в (24), то видно, что термо-э. д. с. не будет зависеть от температуры. Члены с  $2n(\varepsilon) - 1$  появляются от обхода полюсов при взятии интеграла по промежуточным состояниям, как, например, это имело место при выводе формулы (19). Гораздо сложнее сохранить эту зависимость в вероятности рассеяния. Кондо показал, что такие члены в вероятности рассеяния появляются от интерференции между потенциальным и обменным рассеяниями. Если и то и другое считать изотропными, то получается выражение

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{4\pi^2}{e} v(\varepsilon_F) J U \frac{\rho_{\text{обм}}}{\rho}, \quad (25)$$

где  $\rho_{\text{обм}}/\rho = J^2 S (S + 1) / [U^2 + J^2 S (S + 1)]$  — отношение «обменной» части сопротивления к полному,  $U$  — амплитуда потенциального рассеяния. Здесь предполагается  $J \ll U$ . Порядок величины этого выражения  $J^3/e U \varepsilon_F^2$ . Если считать  $U \sim \varepsilon_F$ ,  $J \sim 0,2\varepsilon_F$ , то получается  $10^{-6}$  в/град. На опыте для AuFe получается  $10^{-6} - 10^{-5}$  в/град. В противоположность чистому металлу  $d\varphi/dT$  согласно (25) не зависит от температуры. На опыте это тоже наблюдается вплоть до очень низких температур, где термо-э. д. с. уменьшается по абсолютной величине. Это может быть связано либо с упорядочением, либо с образованием квазисвязанного состояния, о кото-

ром речь пойдет позже. Знак  $d\varphi/dT$  определяется соотношением знаков  $J$  и  $U$ . Для большинства сплавов с эффектом Кондо он отрицательный. Со стороны высоких температур эффект начинает уменьшаться, когда за счет фононов начинает возрастать полное рассеяние.

Замечу, что до этого объяснения Кондо было другое объяснение гигантских термо-э. д. с., связанное с интерференционным рассеянием при упорядочении. Это объяснение, по всей вероятности, неверно, так как гигантские термо-э. д. с. имеют место и выше температуры упорядочения.

Вернемся теперь к выражениям (21), (22). Если концентрация достаточно мала, то, еще не доходя до температуры Кюри  $\Theta \sim CJ^2/\varepsilon_F$ , мы можем достигнуть той ситуации, что поправка станет порядка единицы. Что произойдет в этом случае? Впервые Сул <sup>33</sup> и автор настоящего обзора <sup>34</sup> просуммировали основные члены.

В логарифмическом приближении результат (для  $T = 0$ ):

$$\frac{J}{N} \rightarrow \frac{J}{N} \left( 1 + 2 \frac{J}{N} \nu(\varepsilon_F) \ln \frac{\varepsilon_F}{|\varepsilon|} \right)^{-1}. \quad (26)$$

Если  $J > 0$ , то этим выражением можно пользоваться всегда. Однако если  $J < 0$ , то это выражение при некоторой энергии обращается в бесконечность. То же самое относится и к сопротивлению. При некоторой температуре

$$T_K = a \varepsilon_F e^{-\frac{N}{2|J|\nu(\varepsilon_F)}}, \quad (27)$$

где  $a$  — константа порядка единицы,  $\rho \rightarrow \infty$ . Эта температура получила название температуры Кондо. Она не зависит от концентрации. Ясно, что при температурах порядка или ниже  $T_K$  логарифмическое приближение недостаточно. Были предложены две идеи решения этого вопроса.

Один способ принадлежит Сулу и Уонгу <sup>35</sup>. В этом же направлении работают Малеев и Гинзбург <sup>36</sup> в Ленинграде. Пожалуй, именно последние сформулировали его наиболее четко. Считается, что амплитуда рассеяния как функция энергии, рассматриваемой как комплексная переменная, аналитична во всей комплексной плоскости, если в ней проведен разрез от 0 до  $\infty$  вдоль положительной полуоси. Далее используется условие унитарности для матрицы рассеяния

$$i(T^+ - T) = T^+ T. \quad (28)$$

Если написать это операторное соотношение в матричной форме, то справа стоит сумма по промежуточным состояниям, содержащим, кроме одного электрона, произвольное число электронно-дырочных пар. Предполагается, что эти многочастичные состояния не вносят существенного вклада. При этом допущении условие унитарности превращается в уравнение для матрицы рассеяния  $T$ . Решение находится с учетом отмеченных выше аналитических свойств и требования, чтобы при больших энергиях или температурах результат переходил в формулу, полученную из теории возмущений (26).

Недостатком такого подхода являются:

а) Некоторая сомнительность ограничения промежуточных состояний. Дело в том, что по теории возмущений можно получить уравнения, имеющие, как легко показать, нужную точность. Однако не удается показать, что они совпадают с уравнениями Сула и Малеева более чем с логарифмической точностью.

б) Предположение об аналитических свойствах амплитуды рассеяния не однозначно.

Результаты этого подхода (я назову его унитарным) таковы. При  $T = 0$  и  $\sigma \rightarrow 0$  эффективное сечение рассеяния электронов на примеси достигает «унитарного» предела

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} (2l + 1), \quad (29)$$

где множитель  $(2l + 1)$  учитывает то обстоятельство, что «эффект Кондо» может появиться в каждой частичной амплитуде по-отдельности и, естественно, наиболее существенна та, в которой он появляется раньше.

Кривая  $\rho(T)$  при понижении температуры постепенно приближается к соответствующему значению, причем

$$\rho(0) - \rho(T) \sim \begin{cases} \frac{1}{\ln \frac{T_K}{T}}, & l \neq 0, \\ \frac{1}{\ln^2 \frac{T_K}{T}}, & l = 0. \end{cases} \quad (30)$$

Есть добавочная теплоемкость, пропорциональная концентрации примесей. Она имеет максимум при какой-то температуре порядка температуры Кондо, а при  $T \rightarrow 0$  уменьшается по закону  $1/\ln^2(T_K/T)$ . Коэффициент теплопроводности удовлетворяет закону Видемана — Франца, т. е. может быть получен из электропроводности. Найдена термо-э.д.с., на которой я останавливаюсь не буду. Магнитный момент примеси не был рассчитан. Предсказания качественно соответствуют опыту, но количественно логарифмический закон для  $\rho(0) - \rho(T)$ , по-видимому не подтверждается.

Другую идею высказал впервые Нагаока<sup>37</sup>, хотя сейчас это направление развивается не им, а Иосидой<sup>38</sup> и мной<sup>39</sup>. (Близко к этому стоят работы Кондо<sup>40</sup> и Андерсона<sup>41</sup>.)

Идея состоит в том, что поведение амплитуды рассеяния при  $J < 0$  очень похоже на поведение амплитуды рассеяния электронов друг на друге в случае, когда их взаимодействие является притяжением. Как известно, это — признак неустойчивости основного состояния, и он соответствует сверхпроводящему переходу (см. 17). Естественно предположить и в данном случае образование некоторого «квазисвязанного» состояния электрона с локализованным спином, типа куперовских пар в сверхпроводнике. На самом деле речь идет о коллективном эффекте, выражаящемся в появлении некоторой корреляции электрон — примесь. Но так же как в сверхпроводниках, ситуация во многом похожа на ситуацию, когда появляются истинные связанные состояния.

Я не буду рассказывать обо всех работах в этой области. Те из них, которые опираются на теорию возмущений, как правило, учитывают не все нужные диаграммы. В частности, это относится и к работе самого Нагаока для спина 1/2<sup>37</sup>. Ввиду этого мне представляются бессмысленными попытки (например, Хаманна<sup>42</sup>) решать уравнения более точно, чем это сделал сам Нагаока в первых работах. С другой стороны, существуют работы, основанные на вариационном подходе<sup>40, 41</sup>. Но, как всегда, точность результатов такого подхода трудно проверить. Каковы результаты идеи «связанного состояния»? Здесь мне трудно устоять против искушения привести собственные результаты<sup>39</sup>.

Техника расчета основана на представлении операторов спина с помощью операторов рождения и уничтожения фиктивных фермионов<sup>34</sup>:

$$\hat{S}^i = \sum_{\beta\beta'} a_{\beta}^i S_{\beta\beta'}^i a_{\beta'}, \quad (31)$$

где  $S_{\beta\beta'}^i$  — матрицы соответствующего спина, например, матрицы Паули для  $S = 1/2$ , а то, что стоит справа, есть просто запись суммы (например, для  $S = 1/2$ )  $\hat{S}_z = 1/2 (a_{\frac{1}{2}}^\dagger a_{\frac{1}{2}} - a_{-\frac{1}{2}}^\dagger a_{-\frac{1}{2}})$ . Хотя введение таких фермионов означает введение нефизических состояний (физическими являются те состояния, в которых одно из чисел заполнения  $n_\beta$  равно 1, а остальные нули), но от них можно избавиться, когда это нужно. Введение квазифермионов дает возможность перейти к обычной технике теории поля (см. <sup>43</sup>). В частности, амплитуда рассеяния получается из суммирования особой двумерной последовательности диаграмм Фейнмана, которую мы называем «паркетом». Примеры их приведены на рис. 5, а, г, а на рис. 5, д

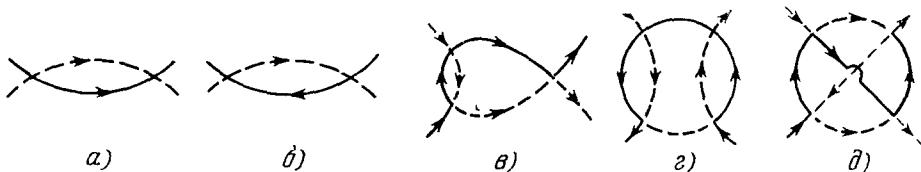


Рис. 5.

изображена диаграмма, не относящаяся к этой последовательности. Здесь пунктиры соответствуют фиктивным фермионам  $a_\beta$ , а сплошные линии электронам. Именно так в <sup>34</sup> и было найдено выражение (26). Диаграммы «паркета» небольшой модификацией пунктирных линий и «затравочных» вершин в действительности дают амплитуду рассеяния с нужной точностью, а не только с логарифмической. Поскольку мне не удалось доказать, что соответствующие уравнения переходят в уравнение Сула — Малеева <sup>35, 36</sup>, последнее и внушает мне сомнение.

Образование квазисвязанных состояний учитывается введением «средних» типа  $\langle \phi_\alpha a_\beta \rangle$ . Их всего четыре, так как вместо  $\phi$  и  $a$  могут стоять  $\phi^+$  и  $a^+$ . На первый взгляд такие величины неправомочны, ибо они не сохраняют числа электронов. Однако на самом деле такой матричный элемент означает просто переход электрона в квазисвязанное состояние. Точно так же в сверхпроводимости такого рода величины означают переход свободных электронов в куперовскую пару. Здесь, однако, ситуация несколько отличается из-за того, что «паркет» — это значительно более сложная последовательность, чем сверхпроводящая «лестница». Результаты таковы. При  $T = 0$  удается показать, что связанное состояние может образоваться лишь при  $J < 0$  с полным спином  $S = 1/2$ . Энергия связи равна

$$\epsilon_{\text{св}} = K \epsilon_F \left( \frac{N}{v(\epsilon_F) |J|} \right)^{S-1} \exp \left( -\frac{N}{2v(\epsilon_F) |J|} \right), \quad (32)$$

где  $K \sim 1$ . К сожалению, задачу удается решить только в логарифмическом приближении, и полной уверенности в том, что  $K \neq 0$ , нет. Именно это же препятствует получению термодинамических характеристик при  $T \neq 0$  для произвольного спина. Однако для  $S = 1$  имеется существенное облегчение. В этом случае вместо паркета для суммарного спина  $S = 1/2$  возникает лестница. В результате (при некоторых дополнительных предположениях) задача по сложности не намного отличается от сверхпроводимости. Результаты для этого случая следующие. Есть температура перехода  $T_k$ , связанная с энергией связи при  $T = 0$  соотношением

$$\epsilon_{\text{св}} = \frac{8}{3\gamma} T_k, \quad (33)$$

где  $\gamma = 1,78$ . Связанное состояние разрушается магнитным полем  $H_K$ , которое имеет следующие асимптотики:

$$g\mu_B H_K \approx \Lambda \left\{ 1 - \left[ 2\gamma^2 (\epsilon_F) \left( \frac{J}{N} \right)^2 \ln \left( \frac{T_K}{T} \right) \right]^{-1} \right\}, \quad T \rightarrow 0, \quad (34)$$

$$g\mu_B H_K \approx \pi \sqrt{\frac{6}{7} \zeta(3) T_K (T_K - T)}, \quad T \rightarrow T_K,$$

где  $\Lambda$  — порядка энергии Ферми (она связана с  $T_K$  соотношением  $T_K = \frac{2\Lambda\gamma}{\pi} \exp \left( -\frac{N}{2\gamma(\epsilon_F) |J|} \right)$ ), значит, при низких температурах разрушить это состояние магнитным полем практически невозможно.

Теплоемкость имеет вид

$$\Delta C = cN \cdot 3,16 \frac{T}{T_K}, \quad T \rightarrow 0, \quad (35)$$

$$\Delta C = cN \left( 1,08 + 0,34 \frac{T - T_K}{T_K} \right), \quad T \rightarrow T_K.$$

Линейная теплоемкость при низких температурах свидетельствует об отсутствии энергетической щели. Скорее можно говорить о появлении максимума в плотности состояний на самой ферми-границе. Ширина этого максимума порядка  $T_K$ , и он постепенно сглаживается при  $T \rightarrow T_K$ . Скачок при  $T = T_K$ , по-видимому, нереален.

Магнитный момент

$$\left. \begin{aligned} \Delta M &= \frac{2}{3} cN \frac{(g\mu_B)^2 H}{T}, \quad T \gg T_K, \quad \mu_B H \ll T, \\ \Delta M &= \frac{2}{27} cN \frac{(g\mu_B)^2 H}{T}, \quad T \ll T_K, \quad \mu_B H \ll T, \\ \Delta M &= cN \left[ \frac{3}{7} g\mu_B + \frac{16\gamma}{7\pi^2} \frac{(g\mu_B)^2 H}{T_K} \left( \ln \frac{3\pi T_K}{2\gamma g\mu_B H} + \frac{1}{2} \right) \right], \quad T \ll \mu_B H \ll T_K. \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

При измерении восприимчивости в малом поле дело выглядит так, будто эффективный магнитный момент примеси уменьшается в три раза, но не обращается в нуль.

Для спина  $S = 1/2$  из-за паркетной ситуации не удается получить аналогичных выражений, однако можно выразить магнитный момент через величину «параметра порядка»  $R$ , который должен быть близок к  $T_K$ :

$$\Delta M = cN \frac{(g\mu_B)^2 H}{R}, \quad T \rightarrow 0 \quad (37)$$

(соотношение между  $H$  и  $T$  произвольно). Аналогичный результат был получен Ишии и Иосидой<sup>44</sup>. Отсюда следует, что при  $S = 1/2$  есть лишь поляризуемость комплекса, а никакого момента не остается.

Относительно электрического сопротивления для  $S = 1$  можно сказать, что оно приближается к унитарному пределу по закону («обменная» часть!)

$$\rho_{\text{обм}} = \rho_{\text{обм}}(0) \left[ 1 - \alpha \left( \frac{T}{T_K} \right)^2 \right], \quad \alpha \sim 1, \quad T \ll T_K. \quad (38)$$

Константу  $\alpha$  точно определить не удается. Замечу, что результаты по теплоемкости и сопротивлению качественно соответствуют первым работам

Нагаоки. Хотя приведенные результаты во многом соответствуют экспериментальным данным, но тем не менее не все представляется мне совершенно бесспорным. Чтобы не входить в технические детали, я ограничусь лишь этим замечанием.

Скажу еще о результатах других работ. Андерсон<sup>41</sup> из вариационной процедуры получил закон  $\Delta\chi \sim T^{-1/2}$  и  $\Delta C \sim T^{1/2}$  для случая  $S = 1/2$ , а Хаманн и Блумфильд<sup>42</sup> получили  $\Delta C \sim T^0$ ,<sup>57</sup> из точного решения уравнения Нагаоки для  $S = 1/2$ . Отсюда же Мюраты и Уилкинс<sup>45</sup> получили закон  $1/\ln^2(T_K/T)$  для подхода сопротивления к унитарному пределу при  $T \rightarrow 0$ . О своих возражениях против этих подходов я уже говорил.

Далее, существует мнение, хотя строго никем не доказанное, что при любом спине примеси  $S$  основное квазисвязанное состояние обязательно будет бесспиновым, т. е. электронное облако обязательно компенсирует спин примеси. Я в этом несколько сомневаюсь, так как мне не удалось обнаружить логарифмических особенностей в диаграммах с двумя электронными линиями для  $S = 1$ . Однако уже полная экранировка локализованного спина электронами проводимости при  $S = 1/2$ , не говоря уж о такой возможности при любом спине, ставит заново вопрос о правильности самой концепции локализованного спина и о правомочности  $J\sigma S$  взаимодействия. Это побудило целый ряд авторов, в частности, Дворина<sup>46</sup> и Сула<sup>47</sup>, исходить не из «обменного» взаимодействия спинов, а из более фундаментальных моделей. Наиболее обещающим является новый подход Сула<sup>47</sup>. В нем рассматривается взаимодействие электронов с атомом примеси и друг с другом. Ставится условие, что амплитуда взаимного рассеяния электронов в триплетном состоянии должна иметь полюс.

Решение связанных уравнений для гриновской функции электронов и электрон-электронной вершины после ряда упрощающих предположений дает при этом следующие результаты. При высоких температурах для сопротивления получается логарифмический рост с понижением  $T$ , а магнитная восприимчивость следует закону Кюри с локализованным спином  $S = 1/2$ . При низких температурах сопротивление приближается к унитарному пределу по квадратичному закону, а магнитная восприимчивость стремится к константе порядка (37). Таким образом, результаты «квазисвязанного» подхода для спина  $1/2$  подтверждаются. Но, кроме этого, новый метод Сула ценен тем, что дает в принципе возможность выяснить вопрос об экранировке спина при  $S > 1/2$ . Это, по-видимому, будет сделано в недалеком будущем.

Как обстоит дело с опытом? Измерения сопротивления Дейбеллом и Стейертом<sup>48</sup> в CuFe и CuCr показывают, что при  $T \rightarrow 0$   $\rho(T)$  перестает увеличиваться и идет к конечному пределу по квадратичному закону. Предельное значение эффективного сечения для Cr было в 2,4 раза больше, чем для Fe, и если верить, что это унитарный предел (что получается из всех теорий), то ясно, что эффект Кондо имеет место не только для  $s$ -рассеяния.

Что касается магнитной восприимчивости, измеренной в тех же опытах, то из нее видно, что при понижении температуры магнитный момент уменьшается, но трудно судить, обращается ли он в нуль. Андерсон считает, что эти результаты хорошо согласуются с его законом  $\Delta\chi \sim -T^{-1/2}$ , но, по-моему, они не противоречат и тем формулам<sup>39</sup>, которые я приводил, хотя, конечно, последние относятся лишь к спину  $S = 1$  и не могут претендовать на универсальность.

Из формулы для температуры Кондо следует, что если  $|J| < \epsilon_F$ , то  $T_K < \epsilon_F$ . Однако, как я уже отмечал,  $J$  совсем не обязательно мало.

И это подтверждается экспериментами Куме<sup>49</sup> в золоте с примесью ванадия, где  $T_K$  оказывается в окрестности  $300^\circ\text{K}$ . Кстати, в этих экспериментах благодаря возможности исследования в большом интервале температур удается хорошо подтвердить квадратичный закон убывания сопротивления. Что касается магнитной восприимчивости, то она ведет себя скорее как  $T^{-0.2}$ . Впрочем, все теоретические расчеты относятся реально лишь к случаю  $|J| \ll \varepsilon_F$ , а поэтому возможно, что сравнивать результаты Куме с существующей теорией не всегда имеет смысл. Но квадратичный закон для сопротивления, если он существует, должен быть очень общим, так как он связан со статистикой Ферми. И то, что он имеет место в случае AuV, лишний раз свидетельствует против унитарных результатов.

Еще один интересный экспериментальный результат получен в работе Франкеля с соавторами<sup>50</sup> с помощью эффекта Мессбауэра. Было изменено поле на ядре железа в разбавленном растворе CuFe. Оказалось, что хотя это поле насыщается при понижении температуры по закону

$$H_{hf} = H_{\text{нас}} B_J \frac{g \mu_B H_0}{T},$$

где  $H_0$  — внешнее поле,  $B_J$  — функция Бриллюэна, но само поле насыщения  $H_{\text{нас}}$  зависит от приложенного поля вплоть до очень больших полей. Отсюда авторы заключают, что связанное состояние при низких температурах не разрушается вплоть до  $\mu_B g H_0 > (4-5) T_K$ . Это соответствует приведенному выше результату (34) о критическом поле при низких температурах.

Я нарочно перечислил основные концепции, поскольку ни одна из них пока не может считаться окончательной. Отмечу еще интересную идею Шриффера<sup>51</sup> о том, что все примеси переходных металлов в немагнитных металлах имеют локализованный спин, но у некоторых температура Кондо выше точки плавления, а при более низких температурах электронное облако полностью экранирует спин примеси. Это напоминает изречение: «Все эти люди лысы, но у некоторых лысина заросла волосами».

В заключение расскажу еще об одном результате, имеющем отношение к эффекту Кондо. Речь идет о виде туннельных характеристик при малых разностях потенциала. Если разделить два металла слоем изолятора толщиной всего в несколько межатомных расстояний, то между металлами может идти электрический ток за счет так называемого туннельного эффекта. Обычно в качестве изолятора употребляется пленка окиси на поверхности металла. Это устройство называется туннельным контактом. Такой контакт при не слишком больших напряжениях имеет линейную характеристику, т. е. постоянное сопротивление. Однако более детальные эксперименты показали, что во многих случаях эффективное сопротивление зависит от разности потенциалов и имеет максимум при  $V = 0$ . Аппельбаум, Андерсон<sup>52</sup>, Завадовский и Шойом<sup>53</sup> объяснили это присутствием магнитных примесей в слое изоляции между металлами. При этом в туннельном гамильтониане появляется также  $\sigma S$ -член и, интерферируя с обменным рассеянием без туннелирования, он дает тот же эффект Кондо. При низких температурах логарифмический интеграл обрезается снизу на  $eV$ , что и дает зависимость эффективного сопротивления от разности потенциалов типа  $\ln(\varepsilon_F/eV)$  вплоть до  $eV \sim T$ . Эти соображения хорошо подтверждаются опытами Вайатта, Роуэлла<sup>54</sup> и других. В частности, Мецей<sup>55</sup> специально вводил хром в алюминиевый туннельный контакт и подтвердил окончательно, что максимум связан с магнитными примесями.

## VI. ЭФФЕКТ КОНДО И УПОРЯДОЧЕНИЕ (КО)<sup>56</sup>. ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ

Как уже отмечено в предыдущей главе, внешние или внутренние поля, упорядочивающие спин, приводят к подавлению эффекта Кондо. Это значит, что ниже температур  $T < Q$ , где  $Q$  — либо внутреннее эффективное поле порядка  $\Theta$ , либо  $\mu_B g H$ , логарифм приобретает вид  $\ln(\epsilon_F/\Theta)$  или  $\ln(\epsilon_F/\mu_B g H)$  и перестает расти при понижении температуры.

Но роль поляризации спинов не только в этом. Амплитуда рассеяния  $\sigma S$  приводит к эффективному сечению рассеяния, пропорциональному  $S(S+1)$ . Но в этом случае, если спины примеси поляризованы, от  $\sigma S$  остается  $\sigma_z S$ . Поэтому в вероятности рассеяния появляется  $S^2$  вместо  $S(S+1)$ . Можно сказать и иначе об этом эффекте — запрещается рассеяние с переворотом спина. Итак, кроме того, что логарифм становится константой, еще и коэффициент в части сопротивления, связанной с  $\sigma S$ -взаимодействием, уменьшается.

Если упорядочение является ферромагнитным или происходит под влиянием внешнего поля, то имеет место еще один эффект — интерференция между потенциальным рассеянием и  $\sigma S$ -взаимодействием. Действительно, для электрона с проекцией спина по полю получаем амплитуду рассеяния  $U - JS$ , а для электрона со спином против поля  $U + JS$  (конечно, если  $T \ll Q$ ;  $U$  — амплитуда потенциального рассеяния). Соответствующие вероятности рассеяния пропорциональны  $U^2 \pm \pm 2JSU + (JS)^2$ . Вероятность надо усреднить по всем примесям. Если упорядочение имеет антиферромагнитный или хаотический характер, то интерференционный член при таком усреднении исчезнет. Но если имеет место ферромагнетизм или поляризация внешним полем, то он остается. Для соответствующих времен получаем

$$\tau \pm \infty \frac{1}{U^2} \pm \frac{2JS}{U^3} + \frac{4(JS)^2}{U^4} - \frac{(JS)^2}{U^4}$$

(здесь считается  $J \ll U$ ). Предпоследний член здесь происходит от интерференции. Так как проводимости от «плюс»-и «минус»-электронов складываются, то полная проводимость будет пропорциональна

$$\frac{\tau_+ + \tau_-}{2} \infty \frac{1}{U^2} + \frac{3(JS)^2}{U^4},$$

а соответственно сопротивление

$$\rho \infty U^2 - 3(JS)^2.$$

При отсутствии интерференции было бы

$$\rho \infty U^2 + (JS)^2.$$

Мы здесь не учитывали эффект Кондо. Если  $Q \gg T_k$ , то при  $T \ll Q$  имеем

$$\rho \infty U^2 + (JS)^2 \left[ 1 + \frac{2J}{N} v(\epsilon_F) \ln \frac{\epsilon_F}{Q} \right]^{-2} - 4(JS)^2. \quad (39)$$

Итак, во втором слагаемом при  $T \sim Q$  прекращается рост логарифма и  $S(S+1)$  заменяется на  $S^2$ . Кроме того, появляется третий отрицательный член. Это все приводит к тому, что на кривой зависимости сопротивления от температуры упорядочение вызывает не просто прекращение роста при понижении температуры, но и появление максимума при температуре  $T_{\max} \sim Q$ . Подчеркну еще раз, что максимум происходит от двух причин, а поэтому может иметь место и в случае антиферромагнитного упорядочения. Конечно, для этого надо, чтобы соответствующая темпе-

ратура была ниже  $T_{\min}$ , при которой полное сопротивление имеет минимум. Если  $Q$  связано с упорядочением, то  $T_{\max} \sim \Theta$ , т. е. пропорционально концентрации. Если же оно вызвано внешним полем, то  $T_{\max}$  пропорционально  $H$ .

Кроме этого, надо заметить, что внешнее поле, поляризуя спины, обязательно вызывает уменьшение сопротивления, связанного с физическим взаимодействием. Это уменьшение может быть больше, нежели увеличение сопротивления из-за закручивания электронных орбит, и в целом может возникнуть эффект отрицательного магнитосопротивления.

Все эти явления — максимумы, их положение и отрицательное магнитосопротивление — наблюдаются на опыте и хорошо согласуются с изложенными соображениями (см. <sup>28</sup>). Я не буду приводить довольно сложных формул, которые к тому же могут претендовать на какую-то строгость только в том случае, если ориентация спинов связана с внешним полем, ибо, как я уже раньше рассказывал, вопрос о типе упорядочения еще пока не ясен. Отмету только, что при  $\mu_B g H \ll T$  поправка к сопротивлению будет, очевидно, пропорциональна  $-(\mu_B g H)^2/T^2$  или  $\rho(H) - \rho(0) \sim -(\Delta M)^2$ , где  $\Delta M$  — примесная часть магнитного момента <sup>57</sup>.

Конечно, в том случае, если эффект Кондо действительно приводит к образованию связанных состояний с полным спином, равным нулю, вопрос об упорядочении ниже температуры Кондо теряет смысл; однако если спин компенсируется неполностью, то вопрос об упорядочении при  $\Theta < T_K$  существует. Но, конечно, его нет смысла решать, пока не ясен вопрос о компенсации спина.

## VII. ЭФФЕКТ КОНДО И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ (SK)

В этом направлении есть целый ряд работ. Почти во всех рассмотрен случай малых концентраций. По-видимому, заслуживающий наибольшего доверия результат был получен Фаулером и Маки <sup>58</sup> с помощью некоторой модификации теории Сула. Такой же результат получил и я <sup>59</sup> для  $S = 1$  с помощью метода, о котором я говорил. Согласно этим результатам связанное состояние не может возникнуть, если  $T_K$  меньше температуры сверхпроводящего перехода чистого образца. Если же  $T_K$  больше этой температуры, то  $T_c$  снижается, причем, по моим расчетам,

$$\frac{\delta T_c}{T_{c0}} \sim -\frac{c \epsilon_F}{T_K}. \quad (40)$$

Для сравнения напомню, что если  $T_{c0} \gg T_K$ , то изменение критической температуры с концентрацией примеси при малых концентрациях имеет порядок

$$\frac{\delta T_c}{T_{c0}} \sim -\frac{c J^2}{\epsilon_F T_{c0}}. \quad (41)$$

Итак, согласно этим результатам критическая температура заметно снижается в присутствии эффекта Кондо. Однако есть и результат Гинзбурга <sup>60</sup>, основанный на унитарном подходе, согласно которому  $T_c$  увеличивается от присутствия магнитных примесей, если  $T_c \ll T_K$ . По физическим причинам этот результат кажется мне очень сомнительным.

В заключение этой главы скажу, что если  $T_{c0} \gg T_K$ , то тем не менее кондровские поправки, по-видимому, сказываются на свойствах сверхпроводников. Во всяком случае учет этих поправок в  $\tau_s$ , определяющем свойства сверхпроводников с магнитными примесями, улучшает сходство между теорией и экспериментом <sup>61</sup>.

На этом я заканчиваю настоящий обзор. Конечно, как было сказано в начале, я не мог коснуться всех вопросов, связанных с магнитными

примесями. Например, полностью был выпущен вопрос о магнитных примесях в так называемых почти ферромагнитных металлах типа палладия <sup>62</sup>. Там тоже есть немало интересного, например, гигантские магнитные моменты, ферромагнитный переход под влиянием малой магнитной примеси и многое другое. Но эти вопросы, на мой взгляд, требуют отдельного обзора не меньшего объема, чем настоящий, базирующийся на подробном изложении и развитии концепции Ландау о ферми-жидкости.

Институт теоретической физики  
им. Л. Д. Ландау АН СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Friedel, Nuovo Cimento, Suppl. 7, 287 (1958); E. Daniel, J. Friedel, Proc. IX Int. Conf. Low Temp. Phys., Plenum Press, N.Y., 1965; P. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961).
2. J. Kondo, Progr. Theor. Phys. 28, 846 (1962).
3. J. R. Schrieffer, P. A. Wolff, Phys. Rev. 149, 491 (1966).
4. M. A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev. 96, 99 (1954); T. Kasuya, Progr. Theor. Phys. 16, 45 (1956); K. Yosida, Phys. Rev. 106, 893 (1957).
5. A. Blandin, J. Friedel, J. Phys. Pad., 20, 160 (1959).
6. W. Marshall, Phys. Rev. 118, 1519 (1960).
7. M. W. Klein, R. Broult, Phys. Rev. 132, 2412 (1963), M. Klein, Phys. Rev. 136, 1156 (1964).
8. B. Dreyfus, J. Souletie, J. L. Tholence, R. Tournier, Proc. Int. Symp. Magnet., Boston, 1967.
9. A. W. Overhauser, Phys. Rev. Lett. 3, 414 (1959); J. Phys. Chem. Sol. 13, 71 (1960); J. Appl. Phys. 34, 1019 (1963).
10. C. Herring, Magnetism (Ed. G. Rado, H. Suhl), vol. 4, Acad. Press, 1966.
11. J. Kondo, Progr. Theor. Phys. 33, 575 (1965).
12. M. W. Klein, Phys. Rev. Lett. 16, 127 (1966).
13. C. E. Violet, R. J. Borg, Phys. Rev. 149, 540 (1966); 162, 608 (1967).
14. B. T. Matthias, H. Suhl, E. Corenzwit, Phys. Rev. Lett. 1, 92 (1958).
15. C. Herring, Physica 24, Suppl. 184 (1958); H. Suhl, B. T. Matthias, Phys. Rev. 114, 977 (1959).
16. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, ЖЭТФ 39, 1781 (1960); S. Skalski, O. Betbeder-Matibet, P. R. Weiss, Phys. Rev. 136, A1500 (1964).
17. А. А. Абрикосов, И. М. Халатников, УФН 65, 551 (1958).
18. F. Reif, M. A. Wolff, Phys. Rev. Lett. 9, 315 (1962); Rev. Mod. Phys. 36, 238 (1964); M. A. Wolff, F. Reif, Phys. Rev. 137, A557 (1965).
19. P. Fulde, K. Maki, Phys. Rev. 141, 275 (1966).
20. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, ЖЭТФ 43, 2230 (1962).
21. Л. П. Горьков, А. И. Русинов, ЖЭТФ 46, 1363 (1964).
22. К. Н. Веннеманн, Phys. Rev. Lett. 17, 438 (1966).
23. R. A. Hein, R. L. Falge, B. T. Matthias, C. Corenzwit, Phys. Rev. Lett. 2, 500 (1959).
24. J. E. Graw, R. P. Guerstin, R. D. Parks, Phys. Rev. Lett. 19, 77 (1967).
25. P. G. de Gennes, G. Sarma, Solid State Commun. 4, 449 (1966); M. Cyrot, Preprint, 1967.
26. P. Fulde, R. A. Ferrel, Phys. Rev. 135, A550 (1964); А. И. Ларкин, Ю. Н. Овчинников, ЖЭТФ 47, 1136 (1964).
27. P. W. Anderson, H. Suhl, Phys. Rev. 116, 898 (1959).
28. G. J. Van den Berg, Proc. IX Int. Conf. Low Temp. Phys., Plenum Press, N.Y., 1965, стр. 955.
29. Н. Е. Алексеевский, Ю. П. Гайдуков, ЖЭТФ 31, 947 (1966) 32, 1589 (1957).
30. J. Kondo, Progr. Theor. Phys. 32, 37 (1964).
31. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, М., Гостехиздат, 1949, стр. 196.
32. J. Kondo, Progr. Theor. Phys. 34, 372 (1965).
33. H. Suhl, Phys. Rev. 138, A515 (1965).
34. А. А. Абрикосов, Physics 2, 21 (1965).
35. H. Suhl, D. Wong, Physics 3, 47 (1967).
36. С. В. Малеев, ЖЭТФ 51, 1940 (1966); 53, 1038 (1967); С. Л. Гинзбург. Письма ЖЭТФ 6, 766 (1967).
37. Y. Nagaoka, Phys. Rev. 138, A1112 (1965).

38. K. Yosida, Phys. Rev. **147**, 223 (1966); A. Okiji, Progr. Theor. Phys. **36**, 712 (1966); K. Yosida, Progr. Theor. Phys. **36**, 875 (1966); A. Yoshimori, K. Yosida, Techn. Rep. ISSP, Ser. A, N 296 (1968); A. Yoshimori, preprint (1968).
39. A. A. Абрикосов, ЖЭТФ **53**, 1078 (1967); **53**, 2109 (1967).
40. J. Kondo, Progr. Theor. Phys. **36**, 429 (1966); Phys. Rev. **154**, 644 (1967); J. A. Appelbaum, J. Kondo, Phys. Rev. Lett. **19**, 906 (1967).
41. P. W. Anderson, Phys. Rev. **164**, 352 (1967).
42. D. R. Hamann, Phys. Rev. **158**, 570 (1967); R. Bloomfield, D. R. Hamann, Phys. Rev. **164**, 856 (1967).
43. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике, М., Физматгиз, 1962.
44. H. Ishii, K. Yosida, Progr. Theor. Phys. **38**, 61 (1967).
45. K. K. Murata, J. W. Wilkins, preprint (1968).
46. L. Dworkin, Phys. Rev. **164**, 818 (1967); Phys. Rev. **164**, 841 (1967).
47. H. Suhl, Phys. Rev. Lett. **19**, 442 (1967); M. Levine, H. Suhl, preprint (1968); M. J. Levine, T. V. Ramakrishnan, R. A. Weiner, preprint (1968); H. Suhl, Communication at Int. Sympos. Contemp. Phys., Trieste, 1968.
48. M. D. Daybell, W. A. Steyert, Phys. Rev. Lett. **18**, 398 (1967), **20**, 195 (1968).
49. K. Kume, J. Phys. Soc. Japan, **22**, 1116, 1309 (1967); **23**, 1226 (1967).
50. R. B. Frankel, N. A. Blum, B. B. Schwartz, D. J. Kim, Phys. Rev. Lett. **18**, 1051 (1967).
51. J. R. Schrieffer, J. Appl. Phys. **38**, 1143 (1967).
52. J. Appelbaum, Phys. Rev. Lett. **17**, 91 (1966); P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **17**, 95 (1966).
53. J. Solyom, A. Zawadowski, KFKI rep. 14/1966; Proc. X Int. Conf. Low Temp. Phys., Moscow, 1966.
54. A. F. G. Wyatt, Phys. Rev. Lett. **13**, 401 (1964); J. M. Rowell, L. Y. L. Shen, Phys. Rev. Lett. **17**, 15 (1966).
55. F. Mezei, Phys. Lett. **25A**, 534 (1967).
56. A. A. Абрикосов, Physics **2**, 71 (1965); R. J. Harrison, M. W. Klein, Bull. Amer. Phys. Soc. **11**, 237 (1966); Preprint (1967).
57. K. Yosida, Phys. Rev. **107**, 396 (1957).
58. M. Fowler, K. Makai, Phys. Rev. **164**, 484 (1967).
59. А. А. Абрикосов, ЖЭТФ (1969).
60. С. Л. Гинзбург, ФТТ **54**, 380 (1968).
61. T. Sugawara, H. Eguchi, Phys. Lett. **25**, 668 (1967).
62. S. Doniach, S. Engelsberg, Phys. Rev. Lett. **17**, 750 (1966); N. F. Berk, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. Lett. **17**, 433 (1966).