

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Разделение фаз в высокотемпературных сверхпроводниках и родственных им магнитных материалах

Э.Л. Нагаев

Дан обзор теоретических и экспериментальных данных по спонтанному разделению фаз в несверхпроводящих вырожденных магнитных полупроводниках и родственных им высокотемпературных купратных сверхпроводниках. Рассмотрены: 1) электронное разделение фаз, происходящее при фиксированных положениях примесных атомов в результате сосредоточения носителей заряда в областях с измененным магнитным состоянием, 2) примесное (химическое) разделение фаз, когда создается неоднородное распределение примеси по кристаллу одновременно из-за взаимодействия между примесными атомами и их тенденции собраться в областях с измененным магнитным упорядочением.

PACS numbers: 74.72.-h, 74.90.+n, 72.20.Dr, 75.50.Pp

Содержание

1. Введение (529).
 2. Модель и одноэлектронное разделение фаз (531).
2.1. Модель. 2.2. Одноэлектронное и одноатомное примесное разделение фаз. 2.3. Ферромагнитные области в антиферромагнетике. 2.4. Области иной фазы во фрустрированных антиферромагнетиках и магнитоэкситонных системах.
 3. Кооперативное электронное разделение фаз (534).
3.1. Общая физическая картина. 3.2. Методика расчетов и двухфазные состояния при $T = 0$. 3.3. Фазовые диаграммы при разделении фаз. 3.4. Экспериментальные данные (магнитные и магнитооптические исследования). 3.5. Экспериментальные данные (электрические явления).
 4. Примесное (химическое) разделение фаз (541).
4.1. Примесное разделение фаз в немагнитных полупроводниках. 4.2. Примесное разделение фаз в магнитных системах. 4.3. Крупномасштабное разделение фаз в LaMnO_3 .
 5. Разделение фаз в высокотемпературных сверхпроводниках (546).
5.1. Разделение фаз в материалах на основе La_2CuO_4 . 5.2. Разделение фаз в других ВТСП. 5.3. Теоретические проблемы разделения фаз в ВТСП. 5.4. Электронное и примесное разделения фаз в квазидвумерных системах, описываемых $s-d$ -моделью.
 6. Заключение (552).
- Список литературы (553).

1. Введение

Тема этого обзора — термодинамически-равновесное разделение фаз в высокопроводящих материалах, в состав которых входят атомы с отличным от нуля магнитным моментом. К этой категории относятся почти все высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) и вырожденные несверхпроводящие магнитные полупроводники. По существу, ВТСП, о которых пойдет речь в этом обзоре, тоже следует отнести к вырожденным магнитным полупроводникам, хотя в качестве магнитных в них обычно фигурируют атомы не переходных или редкоземельных элементов, а атомы меди.

Фазы, на которые происходит разделение этих материалов, отличаются друг от друга электрическими, магнитными, а часто и химическими свойствами. Сам по себе факт, что разделение фаз наблюдается как в сверхпроводящих, так и в несверхпроводящих материалах, означает, что разделение фаз не вызвано непосредственно сверхпроводимостью. С другой стороны, сверхпроводимость возможна и в отсутствие разделения фаз, т.е. одно-однозначная связь между этими явлениями отсутствует. Тем не менее можно полагать, что в ряде материалов разделение фаз создает для сверхпроводимости оптимальные условия. Во всяком случае оно существенно влияет на свойства сверхпроводников. Будучи обнаружено во многих ВТСП (например, на основе La_2CuO_4 , в иттриевых керамиках и т.д.), разделение фаз стало сейчас одним из главных направлений в исследовании этих материалов.

Не является разделение фаз и монополией магнитных материалов. Однако в них это явление наблюдается гораздо чаще, чем в немагнитных материалах, что вполне естественно, коль скоро появляется очень эффективный дополнительный канал разделения фаз — магнитный. И даже в тех случаях, когда первопричиной разделения фаз являются немагнитные факторы, магнит-

Э.Л. Нагаев. Институт физики высоких давлений РАН,
142092 Троицк, Московская обл., Россия
Факс (095) 334-00-12
E-mail: tsir@elch.chem.msu.su

Статья поступила 22 февраля 1994 г.

ные явления могут существенно способствовать им. Именно описанию магнитных механизмов разделения фаз и посвящен этот обзор.

Как известно, полупроводники становятся вырожденными в результате их сильного легирования донорной или акцепторной примесью. При высоких концентрациях примеси происходит делокализация электронов доноров или дырок акцепторов подобно тому, как, например, происходит делокализация внешних электронов атомов типа К или Na при образовании щелочного металла. В результате этого внутри полупроводникового кристалла образуется фактически примесный металл.

Говоря о термодинамически-равновесном разделении фаз, следует иметь в виду существование двух совершенно различных ситуаций. Первая из них соответствует очень малой подвижности примесных атомов, когда их можно считать замороженными при всех актуальных температурах. В этом случае можно говорить лишь о термодинамическом равновесии по отношению к носителям заряда. Второй случай — высокоподвижные примесные атомы, которые могут распределиться по кристаллу термодинамически-равновесно. Тогда имеет место полное термодинамическое равновесие. Этим двум возможностям соответствуют два различных типа разделения фаз, рассматриваемых в этом обзоре, — впервые предсказанное автором [1–4] электронное и обнаруженное впоследствии примесное разделение фаз.

Электронное разделение фаз, строго говоря, может реализоваться и в невырожденных полупроводниках с легко изменяемым фазовым состоянием, к которым как раз и относятся магнитные полупроводники. Оно состоит в том, что каждый носитель заряда (для определенности, электрон проводимости) может создать внутри кристалла область иной, нормально нестабильной фазы и стабилизировать ее своей автолокализацией внутри этой области. Для этого необходимо, чтобы энергия электрона в измененной фазе была существенно ниже, чем в исходной фазе.

Возможность такого явления, получившего название гетерофазной автолокализации носителя заряда, была впервые доказана на примере антиферромагнитного (АФМ) полупроводника, внутри которого электрон создает область ферромагнитной (ФМ) фазы [1, 2] (ферронное состояние носителя заряда). Существуют АФМ-полупроводники, в которых разность энергий между АФМ- и ФМ-состояниями очень мала, и тогда размер ФМ-области, находимый из условия минимума полной энергии системы, может быть достаточно велик. Например, в EuSe он может достигать 10000 магнитных атомов [5]. Возможна гетерофазная автолокализация электронов и внутри областей иных фаз. Например, если исходная структура полупроводника — шахматная АФМ, то электрон может автолокализоваться внутри него еще в слоистой АФМ- или спин-жидкостной фазе [6–8].

Если в невырожденных полупроводниках каждый электрон независим от остальных, то в вырожденных полупроводниках существенны корреляции между электронами, в результате которых автолокализация в областях иной фазы принимает характер кооперативного явления: в каждой области измененной фазы находится много электронов одновременно, и области измененной и исходной фаз, взаимодействуя друг с другом, образуют сложную геометрическую структуру [3, 4, 9–13].

Так как все электроны оказываются сконцентрированными в областях с измененным магнитным упорядочением (например, ФМ- в АФМ-полупроводнике), но их нет в исходной АФМ-части кристалла, ФМ- и АФМ-части кристалла заряжены противоположно. Поэтому возникают кулоновские силы, ведущие к перемешиванию фаз. Таким образом, в этом случае обе фазы не являются независимыми друг от друга и не могут быть разделены, будучи связаны в единую систему этими силами. В этом отношении общепринятый термин "разделение фаз" неточен для его электронного варианта, обсуждаемого здесь.

Кулоновское взаимодействие вместе с поверхностной межфазной энергией определяют и топологию двухфазного состояния. При достаточно малых электронных концентрациях высокопроводящая ФМ-часть кристалла состоит из несоприкасающихся малых капель внутри изолирующей АФМ-матрицы. Следовательно, кристалл как целое ведет себя подобно изолятору. Но с ростом концентрации одновременно происходит перколяция электронной жидкости и ФМ-упорядочения, что означает переход изолятор–металл.

Следует подчеркнуть, что описанное состояние есть основное состояние кристалла, радикально отличающееся от разделения фаз при фазовом переходе первого рода. По сути, это специфическое состояние твердых тел, напоминающее в какой-то мере кристалл Вигнера. Впервые экспериментальные подтверждения электронного разделения фаз в вырожденных АФМ-полупроводниках были получены для EuSe и EuTe [14–19].

Подобный магнитный механизм электронного разделения фаз может реализоваться и в ВТСП. Альтернативой ему мог бы быть решеточный механизм, который может осуществляться в материалах с легко изменяемым состоянием решетки [20–22].

Переходя к примесному разделению фаз, следует указать, что обычно примесь обладает высокой подвижностью только при достаточно высоких температурах. В ряде важных случаев, в частности в ВТСП, заметная диффузия примеси наблюдается до 150–200 К. Однако возможна и еще более низкотемпературная диффузия примеси — посредством квантового туннелирования или под действием освещения [23].

Примесное разделение фаз состоит в возникновении неоднородного распределения примеси по кристаллу, фазовое же состояние кристалла-матрицы при этом может не меняться. Поэтому такое разделение фаз может реализоваться и в немагнитных вырожденных полупроводниках, где оно и было впервые обнаружено (Si:Li, GeTe:Te [23–26]). Поскольку каждая из фаз при примесном разделении электронейтральна, такое разделение фаз — истинное. Теория этого эффекта, основанная на концепции примесного металла, дана в [27].

Хотя при примесном разделении фаз кулоновские силы не возникают, тем не менее и здесь есть физические причины, по которым энергетически выгодно перемешивание фаз, но только с возникновением гораздо более крупных их областей, чем при электронном разделении фаз: перемешивание понижает упругую энергию системы [28, 29].

В магнитных кристаллах как сверхпроводящих, так и несверхпроводящих, примесное разделение фаз должно обладать существенной спецификой. С одной стороны, вообще говоря, неоднородность в распределении при-

меси должна вести и к неоднородности магнитных свойств. С другой стороны, если изменение магнитной фазы приводит к понижению энергии примесных атомов, оно способствует примесному разделению фаз. В отличие от электронного разделения фаз, при таком магнито-примесном разделении фаз возможно, например, двух-фазное состояние (ФМ–АФМ или другое), в котором обе фазы высокопроводящие (одна из них или обе могут быть сверхпроводящими) [30].

2. Модель и одноэлектронное разделение фаз

2.1. Модель

Ниже и сверхпроводящие, и несверхпроводящие материалы будут рассматриваться с единой точки зрения — как магнитные проводники (точнее, как полупроводники). Общеизвестно, что свойства полупроводниковых соединений редкоземельных и переходных элементов в большинстве случаев адекватно описываются $s-d$ - (или, что то же самое, $s-f$ -) моделью.

Что же касается ВТСП, то обычно их свойства принято описывать моделью Хаббарда в пределе очень большого отталкивания U электронов на одном и том же узле или близкой ей $t-J$ -моделью. Но на самом деле и для ВТСП можно использовать $s-d$ -модель, дополненную учетом электростатического взаимодействия между электронами, поскольку она более общая, чем эти модели.

Гамильтониан $s-d$ -модели записывается в виде

$$H = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^* a_{\mathbf{k}\sigma} - \frac{A}{N_t} \sum_{\mathbf{h}} S_{\mathbf{h}} s_{\sigma\sigma'} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{g}] \times \\ \times a_{\mathbf{k}\sigma}^* a_{\mathbf{k}'\sigma'} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{g}} I(\mathbf{g} - \mathbf{f}) S_{\mathbf{g}} S_{\mathbf{f}} + H_C, \quad (1)$$

где $a_{\mathbf{k}\sigma}^*$, $a_{\mathbf{k}\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения s -электрона, моделирующего носители заряда обоих знаков, $\mathbf{k}$ — его квазиимпульс, σ — проекция его спина, $S_{\mathbf{g}}$ — оператор d -спина атома с номером $\mathbf{g}$, $s_{\sigma\sigma'}$ — матрицы Паули, N_t — полное число ячеек в кристалле. Если s -электрон движется по магнитным атомам, индекс $\mathbf{h}$ во втором слагаемом в (1) совпадает с $\mathbf{g}$; если же он движется по немагнитным атомам (например, дырка по атомам кислорода), то $\mathbf{h}$ соответствует ближайшим магнитным соседям этих атомов, и по ним производится суммирование. Слагаемое в (1), билинейное по d -спиновым операторам, ниже будет называться для краткости гамильтонианом прямого $d-d$ -обмена, хотя в реальности он скорее соответствует сверхобмену. Член H_C описывает электростатическое взаимодействие в системе электронов и ионизованных доноров.

Основными параметрами $s-d$ -модели являются ширина s -зоны проводимости $W = 2zt \propto 1/ma^2$ (m — эффективная масса s -электрона, a — постоянная решетки, $\hbar = 1$), энергия $s-d$ -обмена AS (S — величина d -спина), энергия прямого обмена zIS^2 , пропорциональная температуре магнитного упорядочения T_N и электростатическая энергия $e^2 n^{1/3}/\epsilon$, где n — концентрация s -электронов, ϵ — диэлектрическая проницаемость кристалла, z — число ближайших соседей. Как обсуждено в [9], для соединений редкоземельных металлов, где электроны проводимости, действительно, находятся в состояниях s -типа, типично неравенство $AS \ll W$. В соедине-

ниях же переходных элементов носители заряда могут быть тоже в состояниях d -типа, и тогда должно выполняться противоположное неравенство.

Что же касается ВТСП, то если ВТСП — n -типа, то электроны проводимости в плоскостях Cu–O движутся по магнитным ионам Cu^{++} : приход на такой ион электрона означает его превращение в Cu^+ . При этом он не обязательно находится в состоянии $3d^{10}$: состояние $3d^9 4s^1$ может оказаться более энергетически выгодным из-за того, что блоховский интеграл перекрытия между $4s$ -орбитами соседних атомов t_s превышает интеграл t_d между $3d$ -орбитами этим атомов. В общем случае эти состояния должны гибридизоваться.

Если электрон проводимости находится в гибридизованном состоянии преимущественно d -типа, то должно выполняться неравенство $W \ll AS$, если же преимущественно s -типа, то скорее — противоположное. В пользу относительно слабого обменного взаимодействия электронов проводимости с d -спинами свидетельствует экспериментальный факт, согласно которому дырки разрушают АФМ-порядок несравненно сильнее, чем электроны (см., например, [31]).

Перейдем к дыркам. В принципе, они тоже могут двигаться по ионам Cu, образуя Cu^{3+} , и тогда должно выполняться неравенство $W \ll AS$. Однако принято считать, что они на самом деле движутся по ионам кислорода. Не настаивая на универсальности первого варианта, надо, вместе с тем, отметить, что в рамках второго варианта трудно объяснить уже упоминавшийся экспериментальный факт, что дырки разрушают магнитный порядок гораздо сильнее, чем электроны. Между тем, обменное взаимодействие дырок с магнитными ионами Cu должно быть в этом случае слабее, чем электронов, поскольку дырки пространственно разделены с этими ионами. Поэтому кажется более предпочтительным допустить для дырок обе эти возможности, а в случае движения дырок по кислороду — и возможность неравенства $W \gg AS$ для дырок.

Независимо от соотношения между AS и W обе эти величины должны существенно превышать zIS^2 , поскольку даже для узких d -зон эти величины соответственно нулевого, первого и второго порядков по перекрытию орбит соседних атомов (обобщение на сверхобмен очевидно).

Все количественные результаты, представленные ниже, получены для случая $W \gg AS$. В этом случае знак A несущественен и ниже для простоты записи A будет считаться положительным. Будет использовано также неравенство

$$AS > \mu \gg \frac{e^2 n^{1/3}}{\epsilon}, \quad (2)$$

где μ — энергия Ферми s -электронов. Его левая часть связана с относительной малостью концентрации электронов в вырожденном полупроводнике, правая часть — стандартное условие вырожденности полупроводника.

Обсудим вкратце случай $W \ll AS$. Результаты в нем существенно зависят от знака A , т.е. от величины спина иона Cu^{3+} . Согласно [9], при $A < 0$ и $S = 1/2$ гамильтониан (1) сводится к гамильтониану $t-J$ -модели. Последний отличается от исходного гамильтониана отсутствием в нем члена, пропорционального A (последний сводится к аддитивной константе). Однако собственные состояния оставшейся части гамильтониана подчинены

условию, чтобы число электронов на каждом атоме не превышало единицы.

Такой гамильтониан может быть применим к некоторым n -ВТСП. Однако нет уверенности, что он применим и к p -ВТСП. Если дырка движется по кислороду, то, как уже указывалось выше, вряд ли A очень велико. Обращаясь к гипотетическому случаю, когда дырки движутся по меди, следует отметить, что по правилу Хунда спин иона Cu^{3+} должен равняться единице, т.е. должен соответствовать $A > 0$. Быть равным нулю он мог бы лишь в сильном кристаллическом поле подходящей симметрии. Между тем, свойства систем с малыми W , но с s - d -обменными интегралами A разного знака отличаются друг от друга даже качественно. Так, результаты, полученные для $W \gg AS$, качественно справедливы при $W \ll AS$ лишь при $A > 0$ [9].

2.2. Одноэлектронное и одноатомное примесное разделение фаз

Основная особенность магнитных полупроводников состоит в сильной зависимости электронной энергии от магнитного упорядочения. Чтобы представить эту зависимость в достаточно общей форме, рассмотрим структуру, промежуточную между ФМ и АФМ — неколлинеарную двухподрешеточную с вектором структуры $\mathbf{Q}$ и с углом 2ϑ между моментами подрешетки. Чтобы упростить рассмотрение, решетка предполагается простой кубической или квадратной. Тогда во втором порядке по AS/W электронная энергия дается следующим выражением, вытекающим из (1) [31]:

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}\sigma}^t &= E_{\mathbf{k}\sigma}^c(\mathbf{Q}) + E_{\mathbf{k}\sigma}^q, \\ E_{\mathbf{k}\sigma}^c(\mathbf{Q}) &= E_{\mathbf{k}} - AS\sigma \cos \vartheta + \frac{A^2 S^2 \sin^2 \vartheta}{4(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})}, \\ E_{\mathbf{k}\sigma}^q &= \frac{1}{4} A^2 S (1 - 2\sigma \cos \vartheta) G(E_{\mathbf{k}}), \\ G(E) &= \frac{1}{N} \sum (E - E_{\mathbf{p}} - i0)^{-1}. \end{aligned} \quad (3)$$

Если же d -спины полностью разупорядочены, для электронной энергии можно написать:

$$E_{\mathbf{k}}^{sl} = E_{\mathbf{k}} + A^2 S(S+1) G(E_{\mathbf{k}}). \quad (4)$$

Как следует из (3) и (4), наиболее низкая электронная энергия достигается при ФМ-упорядочении, будучи в главном приближении на $U_{\text{ФА}} = AS/2$ ниже, чем энергия АФМ- или разупорядоченного (спин-жидкостного) состояния. Но и энергии различных АФМ-структур тоже отличаются друг от друга. Например, если сравнить минимальные энергии шахматного упорядочения типа Нееля с $\mathbf{Q}_N = (\pi, \pi, \pi)$ и слоистого упорядочения типа Ландау с $\mathbf{Q}_L = (\pi, 0, 0)$, то нетрудно убедиться, что вторая ниже первой на величину $U_{\text{LN}} = E_{0\sigma}(\mathbf{Q}_N) - E_{0\sigma}(\mathbf{Q}_L) \propto A^2 S^2 / W$.

Этот вывод остается в силе и в противоположном пределе $|A|S \gg W$. В этом случае разность энергий электрона при ФМ- и шахматном АФМ-упорядочении в приближении ближайших соседней дается выражениями, приведенными в [1, 2, 9]. Она стремится к $W/2$ при $S \Rightarrow \infty$ и уменьшается с ростом S , обращаясь в нуль при $S = 1/2$, если $A < 0$. Соответствующие выражения для U_{LN} довольно громоздки; величина U_{LN} также пропорциональна

W и резко уменьшается с уменьшением величины d -спина S [13]. При $S \Rightarrow \infty$ величина U_{LN} равна $W/6$.

Хотя в вырожденных полупроводниках разделение фаз носит кооперативный характер, для выяснения физики явления целесообразно начать с "элементарного акта" разделения фаз — гетерофазной автолокализации отдельного электрона в невырожденном полупроводнике. Представим себе, что в отсутствие s -электронов кристалл находится в магнитном состоянии с высокой энергией s -электронов. Электроны стремятся установить состояние с низкой их энергией, преодолевая прямое обменное взаимодействие, которое определяет порядок в изолирующем кристалле. Очевидно, один электрон не в состоянии изменить упорядочение во всем кристалле макроскопических размеров. Но он может сделать это в некой микрообласти. Такая микрообласть будет для электрона потенциальной ямой глубины U . Радиус R потенциальной ямы должен быть найден из условия минимума полной энергии, равной сумме энергии электрона внутри потенциальной ямы и энергии прямого обмена, затраченной на перестройку магнитного упорядочения в соответствующей области.

Нетрудно получить следующее условие энергетической выгоды такого состояния [9, 13]:

$$\frac{D}{W} \leq \frac{D_c}{W} = 0,2(4-d) \left(\frac{U}{W} \right)^{1+d/2}. \quad (5)$$

Здесь D — энергия прямого обмена на магнитный атом, затраченная на создание области измененной фазы, d — размерность пространства. Выражение (5) получено в приближении ближайших соседей для s -электронов с $W = 12|t|$. Адекватность используемой модели, в которой предполагается существование резкой границы между фазами, подтверждена специальным расчетом в [32].

При больших радиусах R нетрудно получить явные выражения для энергии и радиуса автолокализованного состояния. В $3d$ -случае [1, 2]

$$E = -U + \frac{5}{3} |\pi B|^{5/3} D^{2/5}, \quad R = a \left| \frac{\pi B}{2D} \right|^{1/5}, \quad (6)$$

где a — постоянная решетки. В $2d$ -случае [33]

$$E = E_c(R) + \frac{\pi R^2 D}{a^2}, \quad R = 0,63 \left(\frac{W}{D} \right)^{1/4} a, \quad (7)$$

где E_c — наиболее низкий электронный уровень в круговой потенциальной яме глубины U .

Если электрон захвачен примесью, то он может вызвать изменение типа магнитного порядка в окрестности примесного атома [2, 9]. В результате на электрон, кроме электростатического потенциала примесного атома, действует еще эффективный потенциал измененной фазы, соответствующий потенциальной яме с центром на примесном атоме. Таким образом, взаимодействие электрона с магнитной подсистемой уменьшает радиус электронного состояния. Это явление можно назвать одноатомным примесным разделением фаз.

2.3. Ферромагнитные области в антиферромагнетике

Выражение (6) было получено в пионерских работах по гетерофазной автолокализации [1, 2], где была выдвигалась гипотеза о существовании ферромагнитных областей в антиферромагнетике.

нута идея об автолокализации электрона в ФМ-области внутри АФМ-полупроводника. В этих работах для предложенной квазичастицы был использован термин "магнитный полярон", но в [34] был предложен термин "феррон" как более адекватный для нее. Результаты (6) были повторены многими авторами (см., например, [35]).

Если АФМ-система гейзенберговская или изинговская, тогда в приближении обмена только между ближайшими соседями $D = 6|J|S^2$, т.е. D — это величина порядка температуры Нееля T_N . Поэтому можно ожидать, что ферроны могут существовать в таких антиферромагнетиках, лишь если они низкотемпературные. Тем не менее существуют АФМ-материалы с $D \ll T_N$. В них существует либо обмен между более отдаленными соседями, либо обмен высших порядков по спинам.

Например, для изотропного метамagnetика EuSe с $T_N = 4,6 \text{ K} \propto 5 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$, у которого очень сложная фазовая диаграмма (см. [9]), для перехода из АФМ- в ФМ-состояние достаточна энергия $D \propto 10^{-5} \text{ эВ}$. Энергия, еще на порядок меньшая, достаточна для перехода этого антиферромагнетика в ферромагнитное состояние. В этом случае радиус ФМ-области в ферронном состоянии должен быть около $10a$, т.е. она должна содержать несколько тысяч атомов. Момент феррона дополнительно увеличивается за счет того, что ФМ-область оказывается окруженной ферромагнитным слоем. Таким образом, с учетом того факта, что спин иона Eu^{++} равен $7/2$ получается, что электрон проводимости создает в EuSe область с моментом, на четыре порядка превышающим его собственный [5].

Если феррон существует в отсутствие внешнего магнитного поля H , он разрушается полем, значение которого превышает критическое значение $H_c = 2D(1 - 25D^2W^3/U^5)$ [9]. Феррон может быть также разрушен нагревом. Тем не менее он может оставаться стабильным до довольно высоких температур, даже превышающих в ряде случаев T_N . Тогда можно говорить о ферронных состояниях в парамагнитной (ПМ) области. При конечных температурах величина D в (5) определяется как разность между свободной энергией ФМ-состояния и свободной энергией АФМ- ($T < T_N$) или ПМ- ($T > T_N$) состояний на атом. В последнем случае

$$D(T) = T \ln(2S + 1) + \frac{I^2(S + 1)^2}{24T} - 3IS^2. \quad (8)$$

Приравняв $D(T)$ и $D_c(5)$, можно получить температуру разрушения феррона.

Как следует из (4)–(6), феррон в $2d$ -случае гораздо более стабилен, чем в $3d$ -случае. Согласно (5) критическое значение D_c затрат энергии прямого обмена в $2d$ -случае в $(3/2)(2W/AS)^{1/2}$ раз выше, чем в $3d$ -случае. Соответственно температура разрушения $2d$ -ферронов при тех же самых W , AS и D в несколько раз выше, чем $3d$ -ферронов (см. [33]).

В идеальном кристалле при $T = 0$ феррон должен двигаться как единое целое вследствие трансляционной инвариантности кристалла. Но его энергетическая зона должна быть крайне узкой, экспоненциально уменьшаясь с ростом его радиуса [8]. (Тот же тип зависимости энергии от R был указан в [36] в противоположном пределе $W \ll AS$ без публикации вычислений.) Вследствие этого эффективная масса феррона должна быть порядка атомной массы, что делает сценарий зонного движения

нереалистичным для феррона. Учитывая несовершенство реальных кристаллов и то, что даже очень малой его степени достаточно для андерсоновской локализации квазичастицы с такой гигантской эффективной массой, следует заключить, что движение феррона по кристаллу должно происходить путем случайных блужданий. Такой механизм с участием фононов рассмотрен в [8].

Стабильность ферронов повышается из-за поляронных эффектов, которые в магнитных полупроводниках могут быть сильными из-за того, что они — ионные кристаллы. Как хорошо известно, локализованный электрон поляризует решетку гораздо сильнее, чем делокализованный. Поэтому поляронные эффекты благоприятствуют магнитной автолокализации электрона, делая возможным существование ферронов в антиферромагнетиках с D , вдвое большим, чем в неполярных кристаллах [37, 38]. В некоторых случаях (например, EuSe) интеграл прямого обмена весьма чувствителен к внешнему давлению, т.е. к параметру решетки. Теория ферронов в таких материалах развита в [39].

В [2] были рассмотрены ферроны, локализованные на примеси. Строго говоря, каждый электрон, захваченный примесным атомом, должен создать магнитный момент в его окрестности. При благоприятных условиях вблизи этого атома образуется ФМ-область, окруженная областью скошенных спинов. Локализованные ферроны, по существу, реализуют одноатомное примесное разделение фаз.

Строго говоря, дальний АФМ-порядок не является необходимым условием для существования ферронов: они могут возникнуть и в других немагнитных или слабо намагнитных материалах. В частности, они могут существовать в материалах с ближним АФМ-порядком, например в спиновых стеклах [40] или в ферромагнетиках [41].

В [9] проанализированы экспериментальные данные, подтверждающие существование ферронов в EuTe и EuSe [9], а также представлены данные, подтверждающие существование локализованных ферронов в различных АФМ-полупроводниках. В [9, 12] содержится также большая теоретическая литература по ферронам, опубликованная в 70-е – 80-е годы.

Открытие ВТСП возобновило интерес к ферронам. Они были переоткрыты во многих теоретических работах (см., например, [36, 42–46]), и спаривание ферронов было предложено как возможный механизм высокотемпературной сверхпроводимости. Но, по-видимому, такой механизм на самом деле не работает, поскольку подвижность ферронов слишком мала для этого: она должна быть сравнима с подвижностью ионов. Для классических же систем такое существование квантовое явление, как сверхпроводимость, невозможно. Интерес к локализованным ферронам (магнитным поляронам) связан с разрушением дальнего АФМ-порядка легирующей примесью при приближении к сверхпроводящему состоянию [47, 48].

2.4. Области иной фазы во фрустрированных антиферромагнетиках и магнитоэкситонных системах

В случаях, когда ферроны невозможны, могут осуществляться другие формы гетерофазной автолокализации. Прежде всего будет обсуждена возможность электронной автолокализации в АФМ-полупроводнике, когда в области локализации устанавливается иной тип АФМ-

упорядочения. Электронная энергия в этой фазе должна быть ниже, чем в исходной. Пример был уже дан в предыдущем разделе: исходная фаза — шахматная АФМ, а фаза, в которой происходит локализация электрона, — слоистая АФМ. Дополнительный выигрыш в энергии автолокализованного состояния может быть получен, если допустить возможность схода моментов подрешеток в области автолокализации.

Такая квазичастица, названная афмоном [6, 7, 13], особенно энергетически выгодна, если в пространстве интегралов прямого обмена между n -ми по дальности соседями I_n нелегированный кристалл близок к границе между этими фазами. В $3d$ -случае, кроме фаз с $\mathbf{Q} = (\pi, \pi, \pi)$ и $(\pi, 0, 0)$, возможна еще АФМ-фаза с $\mathbf{Q} = (\pi, \pi, 0)$. Если допустить, что $I_1 > 4I_3$, последняя может быть исключена из рассмотрения как энергетически невыгодная.

Описанная выше ситуация осуществляется, если $2I_2 > I_1$ ($I_n < 0$). В этом случае $D = 4(2I_2 - I_1)S^2$. Используя вариационную процедуру со следующими вариационными параметрами: угол схода ϑ и размер L области Ландау (предполагаемой в $3d$ - и $2d$ -случаях кубической и квадратной соответственно), получаем при $D \Rightarrow 0$ с учетом (3): $\cos \vartheta \propto D^{d/d+2}$, $L \propto D^{-1/d+2}$. Последняя оценка согласуется с (5).

Причина расходимости размера при $D \Rightarrow 0$ очевидна. Исчезновение схода моментов подрешеток при том же условии есть следствие факта, что с ростом L электронная плотность на магнитный атом уменьшается. Следовательно, уменьшается и молекулярное поле электрона, действующее на спины магнитных атомов. Тем не менее полный момент афмона остается конечным при $D \Rightarrow 0$, хотя, в отличие от феррона, он не расходится при $D \Rightarrow 0$.

Случай $AS \ll W$, рассмотренный выше, отноду не наиболее благоприятный для существования афмона. При больших d -спинах более благоприятен противоположный предел (при фиксированных W и D). При малых спинах оптимален случай $W \propto AS$. Тогда U_{LN} может быть вполне сравнимым с U_{FA} . Вместе с тем, для афмонов ограничения на значения D не очень жестки: как следует из (4), при реалистических значениях параметров D может достигать значений, сравнимых с T_N , т.е. на самом деле система может быть далека от границы фаз [13]. Существуют попытки объяснить некоторые экспериментальные данные в терминах афмонов [49].

В качестве альтернативы ферронам и афмонам может быть рассмотрена автолокализация электрона внутри полностью разупорядоченной по спинам области [13]. Особенно благоприятны условия для такой автолокализации в $2d$ -случае, когда $s-d$ -сдвиг (4) в неупорядоченной области логарифмически расходится на дне зоны проводимости. Сдвиг же энергии в АФМ-состоянии должен быть гораздо меньше (при постоянном AS и $S \Rightarrow \infty$ он остается конечным). Поэтому разупорядоченная область является потенциальной ямой для электрона проводимости в антиферромагнетике, хотя из-за флуктуаций спинов электронный уровень в ней размыт. Разумеется, ее глубина должна быть меньше, чем в случае ФМ-области, но, с другой стороны, и затраты энергии $d-d$ -обмена на создание ФМ-области гораздо больше, чем на ее магнитное разупорядочение. Поэтому может оказаться, что автолокализация в разупорядоченной области энергетически выгоднее, чем в ФМ-области или области иной

АФМ-фазы. При этом нет необходимости в том, чтобы система была фрустрированной. Энергия квазичастицы может быть дополнительно понижена из-за появления у нее небольшого магнитного момента.

Можно указать и другие возможные типы одноэлектронного разделения фаз. Однако они не могут быть получены в рамках стандартной $s-d$ -модели (1). В этой модели учтен только внутризонный интеграл $s-d$ -обмена A , поскольку межзонный интеграл $s-d$ -обмена, связывающий состояния зоны проводимости и валентной зоны, нормально мал по сравнению с A . Но по случайным причинам может быть выполнено противоположное неравенство между ними. Тогда электронная энергия в АФМ-состоянии ниже, чем в ФМ-состоянии. По этой причине электрон стремится автолокализоваться внутри АФМ-области, возникающей в ФМ-полупроводнике. Такая квазичастица была названа антиферроном [50]. Хотя такая ситуация кажется довольно экзотической, тем не менее, существуют некоторые ФМ-полупроводники с аномальными свойствами (например, $\text{CdCr}_2\text{Se}_4\text{S}_{1-x}$ [9]), в которых, возможно, антиферроны существуют [51].

Далее, в некоторых материалах входящие в них d - или f -ионы диамагнитны, но требуется очень небольшая энергия ($\sim 0,01$ эВ), чтобы сделать их парамагнитными. В качестве примера могут быть приведены соединения Co [9]. В таких материалах электрон проводимости может создать ФМ-область, вызвав переход из синглетного в триплетное состояние в ионах этой области своей автолокализацией внутри нее [52]. В отличие от ферронов в антиферромагнетиках, здесь глубина возникающей потенциальной ямы равна $AS/2$ независимо от AS/W . Таким образом, при $W \ll AS$ она может быть гораздо больше, чем в антиферромагнетике. По этой причине стабильность такого аналога феррона может быть гораздо выше, чем в антиферромагнетике.

Безусловно, даже если магнитный ион обладает исходным магнитным моментом, этот момент может быть изменен электроном проводимости путем аналогичного экситонного перехода в d -оболочке. Экситонный переход в ней может привести также к такому изменению состояния локализованных d -электронов, при котором существенно усилится $s-d$ -обмен. Это тоже может привести к образованию состояний типа феррона. Синглетные магнетики тоже предоставляют благоприятные возможности для образования подобных состояний [53, 54].

3. Кооперативное электронное разделение фаз

3.1. Общая физическая картина

В этом разделе рассматривается разделение фаз в вырожденном полупроводнике, когда положения примесных атомов заморожены ("электронное разделение фаз"). Безусловно, гетерофазная автолокализация электронов возможна и в вырожденных полупроводниках, и в них она тоже должна соответствовать состоянию с минимальной энергией, т.е. основному состоянию. Но в них плотность электронов проводимости настолько велика, что электроны не могут вести себя как независимые друг от друга. Следовательно, нет оснований думать, что каждый электрон переходит в автолокализованное состояние независимо от остальных: автолокали-

зация в вырожденных полупроводниках — это кооперативное явление [3, 4].

Тенденция к кооперативной автолокализации вызвана тем фактом, что если несколько электронов локализованы в одной и той же области новой фазы, то энергия прямого обмена, требуемая для ее создания, меньше той энергии, которая потребовалась бы для создания отдельной области для каждого электрона. Но, с другой стороны, концентрация нескольких электронов в одной и той же области вызывает разделение зарядов в кристалле, поскольку области, где электронов не осталось, заряжены противоположно областям, обогащенным электронами. Это повышает кулоновскую энергию системы.

Конечно же, чтобы понизить кулоновскую энергию, следует обе фазы перемешать друг с другом. В противном случае кулоновская энергия на электрон λ_C была бы микроскопически велика. Например, в $3d$ -случае

$$\lambda_C \propto \frac{e^2 n^{1/3}}{\varepsilon} \left(\frac{L}{a} \right)^{2/3}, \quad (9)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость, a — постоянная решетки, n — электронная концентрация, L — размер кристалла. Но, с другой стороны, если размеры областей, содержащих электроны, будут слишком малы, их энергия будет сильно возрастать из-за пространственного квантования. Следовательно, детальную структуру кооперативного автолокализованного состояния следует искать, учитывая все эти факторы.

Необходимо подчеркнуть, что в рассматриваемом случае термин "разделение фаз" не вполне точен и при кооперативной автолокализации, поскольку обе фазы, на которые разделен кристалл, объединены кулоновскими силами и не могут быть отделены друг от друга. С другой стороны, эти силы определяют детальную структуру состояния, разделенного на фазы, и его электрические свойства. Наконец, они могут сделать разделение фаз энергетически невыгодным вообще. Это показывает, какую принципиально важную роль при разделении фаз играют кулоновские силы.

Обсуждая основное состояние вырожденного полупроводника с разделением фаз, целесообразно начать со случая относительно низкой электронной плотности. Здесь еще возможны одноэлектронные ферроны (или афмоны и т.д.). Прежде всего будет обсуждено АФМ–ФМ-разделение фаз. При увеличении средней электронной концентрации число электронов в каждой ФМ-области и ее размер возрастают. Если пренебречь электростатическими флуктуациями примесного потенциала, то высокопроводящие ФМ-области (капли) должны были бы образовать периодическую структуру внутри изолирующей АФМ-матрицы (рис. 1а). Такая структура напоминает кристалл Вигнера, но только в каждом узле находится не один, а несколько электронов, и магнитное упорядочение в узле отлично от упорядочения в остальной части кристалла. С другой стороны, она соответствует суперпозиции нелинейных волн плотности заряда и спина.

Из-за потенциала примеси решетка ФМ-капель не является строго периодической. Капли припилены к определенным местам в кристалле и не могут свободно двигаться через него. С другой стороны, так как капли отделены друг от друга изолирующими АФМ-слоями,

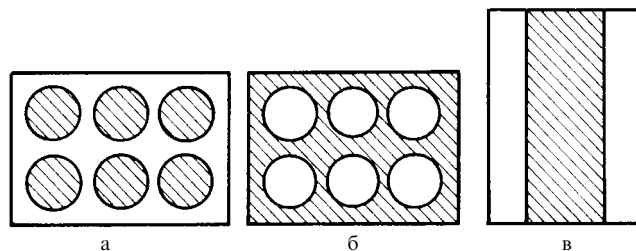


Рис. 1. Двухфазное состояние вырожденного антиферромагнитного полупроводника: (а) изолирующее в массивном образце, (б) проводящее в массивном образце, (в) слоистое в тонкой пленке (заштрихована ферромагнитная часть, незаштрихована антиферромагнитная часть кристалла) [4, 10]

электроны заперты каждый в своей капле и не могут свободно переходить из одной капли в другую. Таким образом, кристалл с рассматриваемой здесь топологией, будучи вырожденным полупроводником, ведет себя как изолятор.

Начиная с определенной критической концентрации n_p , ФМ-капли приходят в контакт друг с другом. С этого момента ("порог протекания") двухфазное состояние становится проводящим. Оно соответствует изолирующим АФМ-каплям внутри высокопроводящей ФМ-матрицы (рис. 1б). Иными словами, при n_p происходит изменение топологии ФМ-части кристалла: из не связной она превращается в односвязную. Это превращение соответствует концентрационному фазовому переходу из изолирующего в высокопроводящее состояние, происходящему при $T = 0$. Такой же переход может быть вызван также внешним магнитным полем или подъемом температуры.

В случае тонких пленок, где существенную роль играет притягивающий или отталкивающий поверхностный потенциал электронов, слоистая структура двухфазного состояния с чередующимися проводящими ФМ- и изолирующими АФМ-слоями может оказаться более энергетически выгодной, чем описанная выше [10]. При такой геометрии пленка всегда изолирующая в перпендикулярном к ней направлении и высокопроводящая в параллельном направлении (рис. 1в).

Двухфазное состояние может быть разрушено внешним магнитным полем или подъемом температуры. В первом случае кристалл переходит в однофазное ФМ-состояние, во втором — в ПМ-состояние. Оба эти состояния — высокопроводящие. Если исходное АФМ–ФМ-состояние было изолирующим, это означает существование в рассматриваемой системе переходов изолятор–металл, индуцированных подъемом температуры или магнитным полем.

Ситуация в случае двухфазного шахматного АФМ-слоистого АФМ-состояния отличается от описанной выше тем, что скос моментов подрешеток должен зависеть от концентрации электронов. Чтобы проиллюстрировать это, заметим, что в афмоне достаточно большого радиуса скос отличен от нуля, а в биафмоне он равен нулю, так как оба его электрона стремятся занять один и тот же уровень [13, 55]. В общем случае скос может быть найден только численным расчетом. Небольшая намагниченность может существовать и при разделении фаз на шахматную АФМ и спиновую жидкость.

Кстати, конкуренция между автолокализацией внутри ФМ- и спин-жидкостной фазы, упомянутая в разделе 2.4, имеет гораздо больше шансов быть выигранной спиновой жидкостью при многоэлектронной автолокализации, чем при одноэлектронной. Действительно, если магнетизация спиновой жидкости мала или отсутствует вообще, то кинетическая энергия электронов должна быть в ней ниже, чем в ФМ-фазе, где согласно (2) одно и то же орбитальное состояние не может быть занято двумя электронами с противоположными спинами.

После выхода работ [3, 4] были опубликованы многочисленные работы других авторов, в которых в пренебрежении кулоновским взаимодействием установлена нестабильность однородного состояния вырожденных АФМ-полупроводников (например, [56, 57]). Но такой подход, будучи модельным, еще не доказывает возможности реального разделения фаз в магнитных полупроводниках. Тем более, он не в состоянии воспроизвести свойства реальных материалов с разделением фаз. Впрочем, по-видимому, результаты [56, 57] приложимы к ФМ–АФМ-состоянию кристаллов ^3He , в которых вакансии должны концентрироваться в ФМ-части кристалла — проблемы кулоновских сил там не возникает (специально этому явлению посвящены работы [58–61]).

В некоторых работах (например, [62–65]) результаты [3, 4] использованы в качестве основы для дальнейших исследований. В ряде работ исследовано существенно более простое явление — образование биферронов (например, [66]). Новый всплеск интереса к теории разделения фаз произошел после открытия ВТСП. Соответствующие работы обсуждены в разделе 5.3.

3.2. Методика расчетов и двухфазные состояния при $T=0$

Здесь будет описана методика расчета двухфазного АФМ–ФМ-состояния вырожденного АФМ-полупроводника [10]. Эта методика, позволяющая исследовать фазовые переходы в такой системе при конечных температурах и плавление неоднородного состояния, является прямым обобщением методики [3, 4] на случай конечных температур. Расчет производится при помощи вариационного принципа для свободной энергии системы, учитывая, что намагниченность областей, где сосредоточены электроны, отлична от максимальной. Соответственно в областях, где электронов нет, АФМ-упорядочение при конечных температурах либо полностью, либо частично разрушено (строго говоря, при конечных температурах электроны проводимости должны быть и в этих областях, но их число экспоненциально мало). Эти области могут быть намагничены внешним магнитным полем, наличие которого учитывается при расчете. Отношение x объема этих областей к объему ФМ-областей является вариационным параметром. Геометрия неоднородного состояния соответствует рис. 1а или рис. 1б. Радиус R сферического включения "неосновной" фазы служит вторым вариационным параметром.

Полная свободная энергия системы дается выражением

$$F = E_V + E_S + E_C + F_M. \quad (10)$$

Здесь E_V и E_S — соответственно объемная и поверхностная энергии электронного газа. Учитывается, что из-за

вырожденности электронов вкладом тепловых возбуждений в их свободную энергию можно пренебречь. Разделение электронной энергии на объемную и поверхностную части соответствует квазиклассическому приближению и производится введением сглаженной плотности уровней $g(E)$ подобно тому, как это делается в теории малых частиц [67]:

$$g(E) = \pi^{-2} m^{3/2} \left(\frac{E}{2} \right)^{1/2} V \left[1 - \frac{\pi S}{4(2mE)^{1/2} V} \right], \quad (11)$$

где V и S — соответственно объем ФМ-фазы и площадь поверхности раздела между ней и АФМ-фазой. При написании выражения (11) учитывалась полная поляризация электронов проводимости по спину.

С помощью (11) получается для единицы объема кристалла:

$$E_V = \frac{3}{5} \mu_f(n) n(1+x)^{2/3}, \quad \mu_f = \frac{(6\pi^2 n)^{2/3}}{2m}. \quad (12)$$

Поверхностная энергия соответствует обращению в нуль электронных волновых функций на границе АФМ- и ФМ-фаз:

$$E_S = \frac{5}{16} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} \beta \frac{E_V}{n^{1/3}(1+x)^{1/3} R}, \quad (13)$$

где $\beta = 3$ для случая заполненных электронами сфер и $\beta = 3x$ для случая пустых сфер.

Кулоновская энергия E_C находится путем разбиения кристалла на ячейки Вигнера (каждая заряженная сфера окружена шаровым слоем с равным по величине, но противоположным по знаку зарядом):

$$E_C = \frac{2\pi n^2 e^2 R^2 f(x)}{\varepsilon}; \quad (14)$$

$$f(x) = 2x + 3 - 3(1+x)^{2/3} \quad \text{для занятых сфер},$$

$$f(x) = x[3x + 2 - 3x^{1/3}(1+x)^{2/3}] \quad \text{для пустых сфер}.$$

Свободная энергия магнитной подсистемы F_M вычисляется в приближении самосогласованного поля с учетом того, что в первом порядке по AS/W в заполненной электронами фазе на d -спины действует эффективное "магнитное поле" электронов $H_e = Ana^3(1+x)/2$, возникающее из-за $s-d$ -обмена. При этом предполагается, что электроны в сильно намагниченной фазе полностью поляризованы по спину. Тогда F_M дается суммой вкладов от слабо и сильно намагниченных фаз:

$$F_M = \frac{x}{1+x} F_M(H, T) + \frac{1}{1+x} F_M(H + H_e, T); \quad (15)$$

$$a^3 F_M = -\frac{H^2}{4K} + KS_1^2 - TL \left(\frac{KS_1}{T} \right) \quad \text{при } H \leq 2KS_1,$$

$$a^3 F_M = -\frac{KS_2^2}{2} - TL \left(\frac{H - KS_2}{T} \right) \quad \text{при } H \geq 2KS_1,$$

где в приближении ближайших соседей $K = -zI$ и

$$L(y) = \ln \sum_{m=-S}^S \exp\{my\}.$$

Средние спины S_1 и S_2 удовлетворяют следующим уравнениям самосогласования:

$$\begin{aligned} S_1 &= SB_S \left(\frac{SKS_1}{T} \right), \\ S_2 &= SB_S \left[S \left(\frac{H - KS_2}{T} \right) \right], \end{aligned} \quad (16)$$

где B_S — функция Бриллюэна. Два различных выражения для F_M в (15) соответствуют неколлинеарному упорядочению и спин-флоп-фазе.

При минимизации полной свободной энергии F по R имеется в виду, что при $x > 1$ реализуется геометрия рис. 1а, а при $x < 1$ — геометрия рис. 1б. Во всех случаях от R зависят только кулоновская энергия, уменьшающаяся с уменьшением R , и поверхностная энергия, растущая с уменьшением R . Это дает возможность прооптимизировать выражения (13) и (14) по R аналитически, после чего требуется численная минимизация по x .

Расчет смешанного шахматного АФМ — слоистого АФМ-состояния — производится таким же образом, но только он сложнее из-за дополнительного вариационного параметра — угла ϑ , определяющего скос моментов подрешеток в области, где находятся электроны [13, 55].

Численные расчеты АФМ-ФМ-состояния произведены при значениях параметров, соответствующих редкоземельным соединениям типа EuTe : $S = 7/2$, $JS^2 = 0,001$ эВ (это соответствует $T_N = 5$ К), $AS = 1$ эВ, $\varepsilon = 20$, $a^{-3} = 4 \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$, и эффективной массе, равной истинной массе электрона. Численные результаты для основного состояния массивного образца следующие. Электронная концентрация n_p , соответствующая протеканию, равна $1,05 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$. Такая концентрация типична для вырожденных полупроводников, что подтверждает реальность исследуемого явления. Соответствующие ей значение радиуса ФМ-капли и число электронов в ней таковы: $R = 3,14$ нм, $N_d = 28$. Они свидетельствуют об адекватности использованного выше многоэлектронного приближения. Максимальный выигрыш в энергии из-за разделения фаз составляет 0,15 эВ на электрон (однородное состояние в зависимости от концентрации электронов проводимости считается коллинеарным АФМ, скошенным подрешеточным или коллинеарным ФМ).

В случае двухфазного АФМ-АФМ-состояния использованы те же значения электронных параметров и следующие значения параметров обмена: $I = (2I_2 - I_1)S^2 = 5 \cdot 10^{-4}$ эВ, $k = -(6I_1 + 8I_2)S^2 = 0,01$ эВ. Тогда получаются следующие значения параметров протекания:

$n_p = 1,3 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$, $R = 2$ нм и $N_d = 8$, а скос отсутствует. Но если уменьшить k вдвое при неизменных остальных параметрах, появляется скос: $\cos \vartheta = 0,097$. При $k = 0,001$ эВ АФМ-ФМ-состояние более энергетически выгодно, чем АФМ-АФМ-состояние. Тенденция к росту намагниченности электронных капель при уменьшении k наблюдается и при других параметрах.

3.3. Фазовые диаграммы при разделении фаз

Обсуждаемое АФМ-ФМ-состояние очень чувствительно к внешним магнитным полям и к повышению температуры. В таком состоянии возможны разнообразные фазовые переходы. Они могут быть проиллюстрированы численными расчетами [10], упоминавшимися выше. Будут рассмотрены явления в массивном образце при следующих значениях электронной плотности, которые меньше, чем n_p : 10^{19} , $5 \cdot 10^{19}$ и 10^{20} см $^{-3}$. Эти результаты представлены на рис. 2 (кривые а, б и в) в виде фазовых диаграмм в T – H -плоскости. Цифры 1, 2, 3 обозначают области абсолютной устойчивости соответственно для однородного двухфазного проводящего и двухфазного изолирующего состояний. Очевидно, однородное состояние должно быть проводящим, поскольку электронная жидкость не локализована внутри капель, а распределена по всему кристаллу.

Из рис. 2 (кривая а) очевидно, что при достаточно малых электронных концентрациях при увеличении T или H возможен только переход из двухфазного изолирующего в однородное проводящее состояние. В противоположность переходу кристалл–жидкость, этот переход даже в приближении самосогласованного поля скачкообразен по магнитной структуре кристалла и пространственному распределению электронов.

В области стабильности двухфазного изолирующего состояния с ростом T и H параметры этого состояния изменяются следующим образом: радиус электронных сфер и число электронов в каждой сфере возрастают, в то время как концентрация этих сфер и параметр x падают.

При достаточно высоких концентрациях электронов в рамках принятого приближения могут быть устойчивыми три состояния: однородное, проводящее гетерофазное и изолирующее гетерофазное (рис. 2, кривые б, в). Соответственно расширяется класс фазовых переходов, возможных в такой системе при изменении температуры: наряду с переходами из гетерофазных в однородное состояние становятся возможными и фазовые переходы между гетерофазными проводящим и изолирующим состояниями.

При концентрации, соответствующей рис. 2 (кривая б), они происходят только в магнитном поле, а соответ-

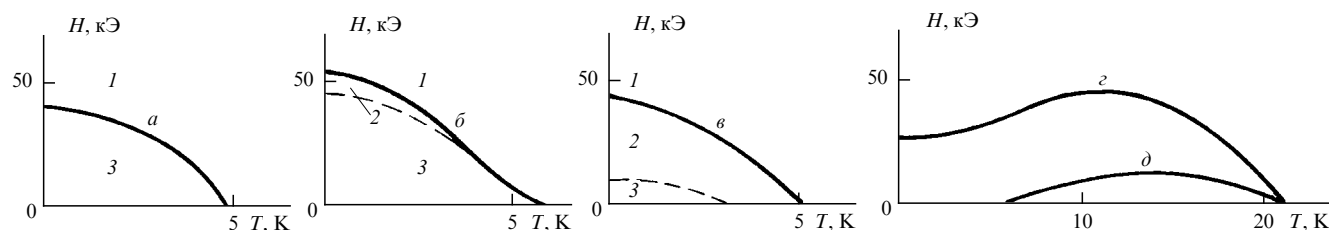


Рис. 2. Фазовые диаграммы для различных значений электронной концентрации. Для массивного образца n равно 10^{19} , $5 \cdot 10^{19}$ и 10^{20} см $^{-3}$ соответственно для кривых а, б и в. Для тонкой пленки толщины 5 нм $n = 2 \cdot 10^{20}$ (кривая з) и $3,5 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ (кривая д). Сплошные линии соответствуют границам между однородным и двухфазным состояниями, штриховые линии — границам между проводящим и изолирующим двухфазными состояниями [10]

ствующей рис. 2 (кривая ϵ), — и в его отсутствие. Это подразумевает, что если кристалл находился при $T = 0$ в гетерофазном изолирующем состоянии, то с ростом температуры он сначала переходит в гетерофазное проводящее состояние, т.е. происходит переход изолятор–металл. После этого происходит фазовый переход первого рода в однородное состояние. Таким образом, здесь реализуется новый тип перколяции: если стандартно она происходит с ростом концентрации протекающей субстанции, то в рассматриваемом случае она индуцируется полем или подъемом температуры.

Что же касается переходов между изолирующим и проводящим состояниями (им соответствуют на рис. 2 штриховые линии), то, к сожалению, геометрии, принятые здесь (сферы одной фазы внутри матрицы другой фазы), хотя и вполне удовлетворительны вдали от точки перехода, не дают возможности точно описать гетерофазное состояние вблизи точки перехода: там его геометрия заведомо более сложная. Между тем, формально геометрии рис. 1а и рис. 1б соответствуют две различные ветви свободной энергии (10), поскольку выражения для E_C (14) и E_S (13) для них различны. Как следствие этого, переход изолирующего в проводящее гетерофазное состояние получается формально первого рода, но близким ко второму роду. Действительно, скачки параметров невелики: параметр χ меняется при n_p только на 20 %.

Естественно допустить, что геометрия рис. 1а должна непрерывно переходить в геометрию рис. 1б. Тогда гетерофазному состоянию соответствует единая ветвь свободной энергии. Если фазовый переход, действительно, второго рода, то он отличается от переходов обычного типа отсутствием увеличения симметрии состояния в точке перехода. Поэтому он не может быть описан теорией Ландау. Феноменологическая теория таких неландауовских фазовых переходов второго рода была предложена в [11] и развита далее в [68].

Если электронная концентрация превышает n_p , но не достигает $n_u = 1,9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, то при $T = H = 0$ система находится в проводящем гетерофазном состоянии. С ростом температуры или поля это состояние переходит скачком в однородное состояние. Если $n > n_u$, то система находится в однородном состоянии при любых T и H .

Аналогичное исследование тонких пленок с геометрией рис. 1в показывает, что единственно возможный здесь тип фазовых переходов — это фазовый переход второго рода из неоднородного в однородное состояние, когда толщина приповерхностных АФМ-слоев с ростом T постепенно обращается в нуль. При некоторых значениях параметров при $T = 0$ система находится в однородном состоянии, но с ростом температуры возможен возвратный фазовый переход: сначала из однородного в неоднородное состояние, а затем обратный (рис. 2, кривые γ , δ) [10].

Фазовые переходы в системах, находящихся в двухфазных АФМ–АФМ- или АФМ–спин-жидкостном состояниях, должны быть того же типа [13, 55], но пока еще нет их детальных численных расчетов.

3.4. Экспериментальные данные (магнитные и магнитооптические исследования)

Экспериментальные данные по вырожденным EuSe и EuTe дают убедительное подтверждение АФМ–ФМ-разделения фаз, поддерживая теорию [3, 4, 10]. К

сожалению, прямые нейтронографические исследования этих материалов затруднены из-за сильного поглощения нейтронов атомами Eu. К тому же капли фазы с размерами несколько нанометров, которые можно ожидать на основании теории раздела 3.2, могут быть и не обнаружены по рассеянию нейтронов. Но магнитные, оптические и электрические данные вполне убедительны.

Магнитные данные доказывают сосуществование АФМ- и ФМ-фаз при низких температурах. Наличие АФМ-фазы устанавливается на основании пика начальной магнитной восприимчивости χ в точке Нееля, типичного для антиферромагнетиков. Очень важно, что точка Нееля у легированных образцов та же самая, что и у нелегированных [14–17], — этим подтверждается отсутствие электронов проводимости в АФМ-части кристалла (они бы понижали T_N из-за косвенного обмена через них).

Рис. 3 изображает зависимость $\chi(T)$ стехиометрического и нестехиометрических (с вакансиями Se, играющими роль донорной примеси) образцов EuSe [18]. Они оба обнаруживают пик χ при $T_N = 4,6 \text{ К}$ (пик χ в стехиометрическом образце при 2,8 К связан с низкотемпературным фазовым превращением, отсутствующим у несовершенных образцов, и не имеет отношения к обсуждаемому здесь явлению). Образец EuTe, легированный донорной примесью I, ведет себя сходным образом [16, 17]. Легирование I не меняет и значение $\chi(H)$ при заданной температуре в области умеренных полей, где χ не зависит от H (рис. 4 [15]). Это подтверждает, что легированный образец содержит области АФМ-фазы с точно теми же свойствами, что и в нелегированном образце.

Наличие ФМ-фазы доказывается поведением намагниченности M легированных образцов в слабых полях,

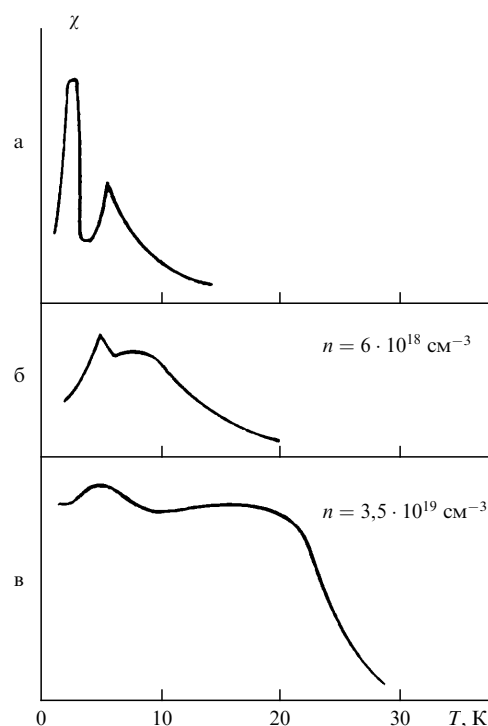


Рис. 3. Начальная магнитная восприимчивость χ (в произвольных единицах) как функция температуры T стехиометрического (а) и нестехиометрических с избытком Eu (б и в) образцов EuSe с указанными концентрациями электронов проводимости при 300 К [18]

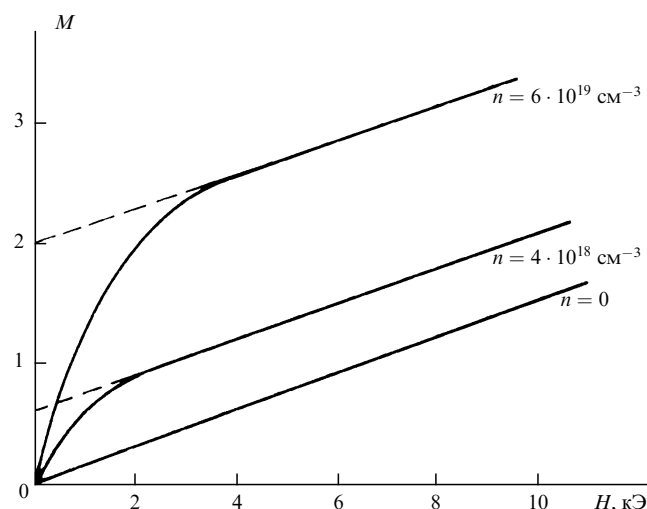


Рис. 4. Намагниченность M (в произвольных единицах) как функция поля H при 8 К для нелегированного и легированного иодом образцов EuTe с указанными высокотемпературными концентрациями электронов проводимости [15]

которое радикально отличается от поведения нелегированных образцов. Легированные образцы обнаруживают резкий рост намагниченности, которая увеличивается с ростом электронной концентрации n . Подъем намагниченности EuTe в полях порядка 100 Э, слишком малых для того, чтобы заметно изменить угол между моментами подрешеток, может быть объяснен только выстраиванием готовых магнитных моментов достаточно большой величины.

Судя по тому, что линейная зависимость M от H при 4,2 К начинается уже в слабых полях порядка 1 кЭ (см. рис. 4), вклад готовых моментов в M достигает насыщения уже в этих полях. Это означает, что кристалл содержит области с насыщенным ФМ-упорядочением, так как их спонтанная магнетизация не изменяется в более высоких полях. Такая интерпретация дополнительно подтверждается тем фактом, что аналогичный рост намагниченности в слабых полях был обнаружен и в образцах LaMnO₃, нейтронографические спектры которых представляют собой суперпозицию ФМ- и АФМ-пиков и которые поэтому заведомо содержат ФМ-фазу [78] (раздел 4.3).

Полный спонтанный момент оценивается по началу "колена" на кривой M от H или экстраполяцией намагниченности в сильных полях к $H = 0$. Качественно магнитные свойства легированного EuSe в основных чертах те же.

Наличие ФМ-областей в легированном EuTe подтверждается [19] также данными по фарадеевскому вращению в области оптических частот, полученными на тех же образцах, что и в [15]: легирование EuTe вызывает появление очень большого фарадеевского вращения, не зависящего от частоты света, что типично для ферромагнетиков (рис. 5). Фарадеевское вращение становится очень малым при температурах выше 40 К (рис. 6). Одновременно исчезает и подъем намагниченности на кривой $M(H)$.

Возможность того, что хотя кристалл EuTe и обладает спонтанной намагниченностью, он пребывает в однородном магнитном состоянии, исключается тем фактом, что в области линейной зависимости M от H

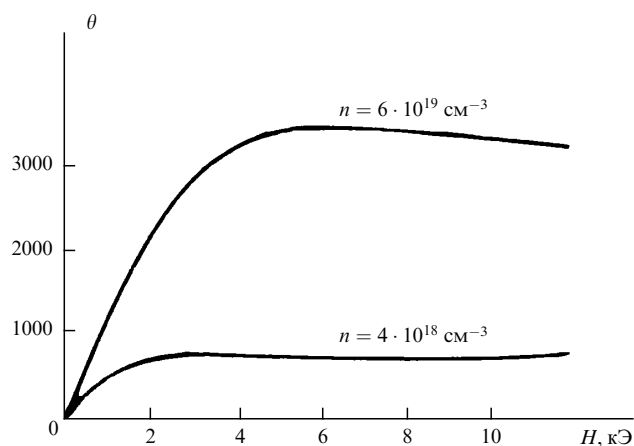


Рис. 5. Частотно-независимое фарадеевское вращение θ (в град см^{-1}) как функция магнитного поля H при 8 К для тех же образцов EuTe, что и на рис. 4 (в нелегированных образцах вращения нет) [15, 19]

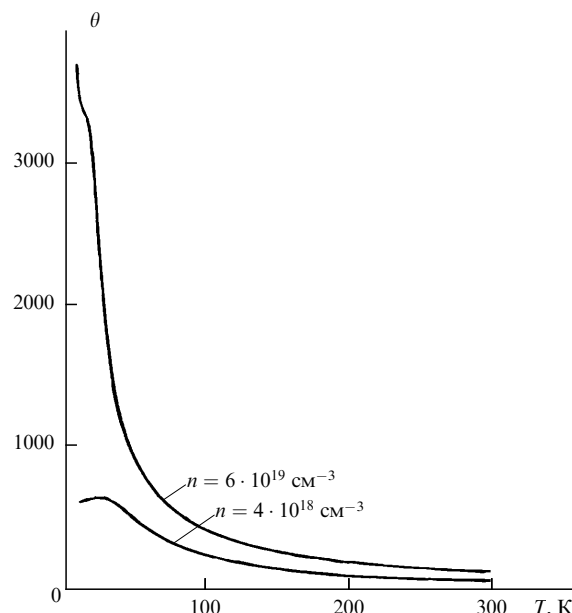


Рис. 6. Частотно-независимое фарадеевское вращение θ (в град см^{-1}) как функция температуры T в поле 10 кЭ для тех же образцов, что и на рис. 4, 5 [19]

величина фарадеевского вращения практически от поля не зависит. В однородно намагниченном образце вращение было бы пропорционально его намагниченности.

Другим свидетельством в пользу магнитной неоднородности легированных полупроводников EuTe является деполаризация поляризованного света, распространяющегося в направлении магнитного поля силой 3 кЭ, приложенного к образцу [19]. Когда же пучок света перпендикулярен полю, деполаризация отсутствует; при такой конфигурации эффект Фарадея тоже отсутствует. По этой причине деполаризация света может быть естественным образом объяснена фарадеевским магнитным вращением, производимым намагниченными областями кристалла, которые не образуют идеально-периодической структуры и чьи размеры флуктуируют. Такое отклонение от периодичности должно быть следствием хаотичности потенциала примесных атомов. Теория деполаризации развита в [69], но, к сожалению, недоста-

ток экспериментальных данных не позволяет использовать ее для однозначного определения магнитной структуры.

3.5. Экспериментальные данные (электрические явления)

Результаты электрических измерений показывают, что АФМ–ФМ-состояние может быть как изолирующим, так и проводящим в зависимости от того, доминирует ли АФМ- или ФМ-часть кристалла. В первом случае кристалл может быть сделан проводящим путем разрушения двухфазного состояния с помощью магнитного поля или подъема температуры. Все это особенно четко видно на примере EuSe, в котором роль донорной примеси играют анионные вакансии [18].

Рассмотрим два образца (рис. 7а и рис. 7б), концентрации электронов в которых при T около 300 К равны $7,8 \cdot 10^{18}$ и $3,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответственно. При относительно высоких температурах они ведут себя как обычные вырожденные полупроводники: их проводимости при 70 К отличаются только на порядок. Однако при 1,6 К проводимость образца "а" почти равна ее высокотемпературному значению, в то время как у образца "б" она на девять порядков ниже.

Специально следует указать, что переход образца "а" в изолирующее состояние происходит при тех же температурах, что и появление спонтанной намагниченности, о чем свидетельствуют магнитные измерения, приводящие к $M-H$ -кривой того же типа, что и на рис. 4. Это означает, что причиной перехода в изолирующее состояние является появление спонтанной намагниченности.

Но магнитное поле силой 10 кЭ, которое вызывает переход антиферромагнитного EuTe в ФМ-состояние, при 1,6 К уменьшает сопротивление образца "а" на огромную величину — на девять порядков, в то время как сопротивление высокопроводящего образца "б"

мало изменяется в магнитном поле. Сопротивление этого образца оказывается гораздо более чувствительным к полю в окрестности точки Кюри ($\sim 20 \text{ К}$), где расположен пик сопротивления, типичный для ФМ-полупроводников [9]. Это дополнительное подтверждение того, что все электроны сосредоточены в ФМ-части кристалла.

Согласно данным по измерениям намагниченности, ФМ-фаза в образце "б" занимает свыше 60 % полного объема кристалла. Оказалось невозможным точно определить ее объем в образце "а", но можно с гарантией утверждать, что он мал. Следовательно, на основании изложенной выше теории можно заключить, что ФМ-часть односвязна в образце "б" (рис. 1б) и многосвязна в образце "а" (рис. 1а). В первом случае электроны проводимости, будучи сконцентрированы в ФМ-части кристалла, способны свободно распространяться по нему, и поэтому проводимость образца "б" высока. Во втором случае при $T = 0$ электроны заключены в отдельные капли и потому приобретают способность участвовать в переносе заряда только после того, как эти капли разрушены магнитным полем или подъемом температуры.

Двухфазное проводящее состояние не наблюдалось в EuTe. Полевая и температурная зависимости сопротивления образца в двухфазном изолирующем состоянии качественно те же самые, что и для образца "а" EuSe [16, 17].

Поведение систем с разделением фаз в сильных электрических полях требует специального обсуждения. Можно ожидать, что такие поля могут вызвать депиннинг заряженных капель, и они начнут двигаться по кристаллу. Но, так как капли связаны друг с другом кулоновскими силами, их движение сильно коррелировано. Возможно, этот эффект недавно наблюдался в вырожденном EuTe, разделенном на АФМ- и ФМ-фазы

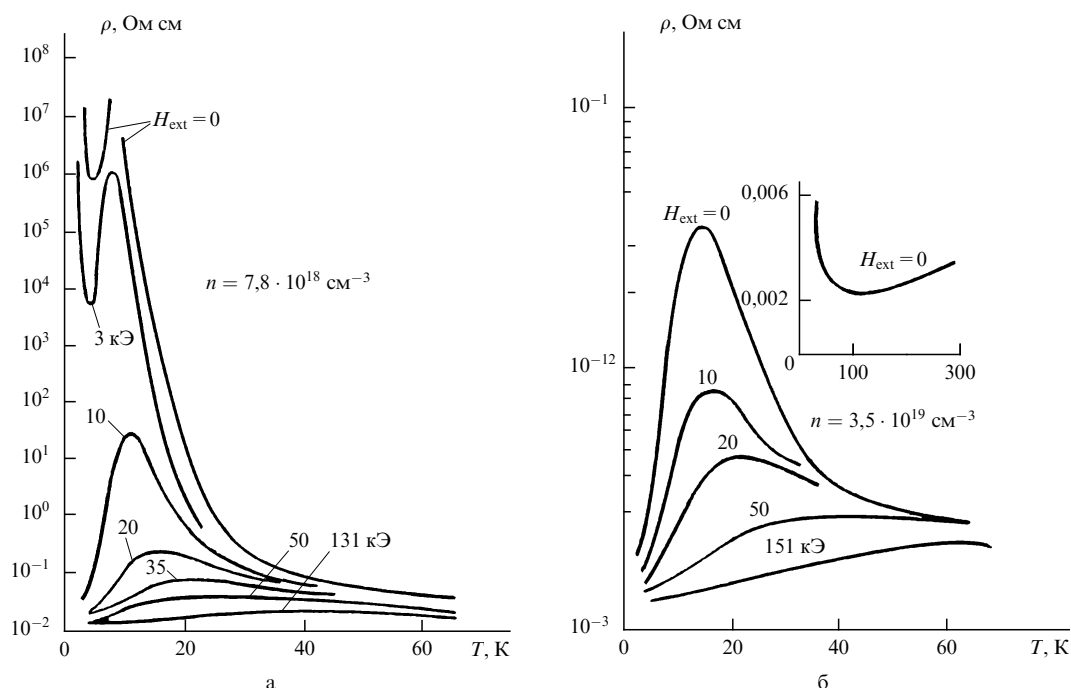


Рис. 7. Сопротивление ρ при разных полях H_{ext} как функция температуры T для образцов EuSe с указанными концентрациями n электронов проводимости при 297 К [18]

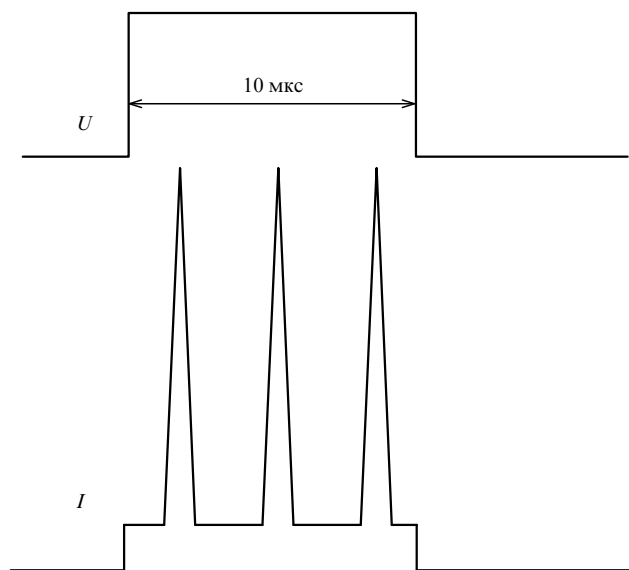


Рис. 8. Ток I (в произвольных единицах) в легированном EuTe , вызванный прямоугольным импульсом напряжения U , как функция времени [70]

[70, 71]. Прямоугольный импульс напряжения длительностью 10 мкс был приложен к образцу при 4,2 К. Если напряженность поля не слишком высока, отклик на него повторяет его форму. Но, начиная с порогового поля порядка 1 кВ см^{-1} , на заднем фронте импульса тока появляется острый пик. Его высота превышает высоту прямоугольного токового импульса в десятки раз. При увеличении поля пик тока сдвигается по импульсу вперед, и новый пик появляется на заднем фронте, и т.д. (рис. 8).

Представляется естественным приписать прямоугольный импульс тока электронам, термически возбужденным из ФМ-капель в зону проводимости АФМ-части кристалла. Тогда пики тока должны соответствовать коррелированному движению "отпиленных" капель. Электрическое поле стремится сориентировать слои капель (рис. 1а) перпендикулярно его направлению. Поэтому капли, принадлежащие одному и тому же слою, должны достичь анода одновременно. В этот момент возникает пик тока. Затем он исчезает и появляется вновь, когда следующий слой капель достигнет анода. Чем больше поле, тем быстрее движутся слои и тем больше пиков появляется на импульсе фиксированной длительности.

Следует заметить, что в полупроводниках с разделением фаз возможен и другой эффект: пульсации тока при припиленных заряженных каплях. Такие пульсации соответствуют не последовательности только что обсужденных пиков тока, а минимумам тока в некоторые моменты, когда он может практически исчезать.

Эти минимумы должны появиться из-за N-образной ВАХ, типичной для полупроводников с многозарядными примесными центрами [72]. Здесь их роль играют заряженные капли. Если электрон термически возбужден в зону проводимости из такой капли, то для возвращения в эту каплю он должен преодолеть кулоновский барьер, создаваемый электронами, оставшимися в капле. Если электроны нагреты сильным электрическим полем, преодолеть кулоновский барьер им легче, чем холодным

электронам. Это уменьшает число электронов в зоне проводимости, приводя к минимумам тока.

Результаты, сходные с описанными в этом и предыдущем разделах, получены также для Gd_2S_3 с избытком Gd, где было观察到 не только изолирующее, но и проводящее АФМ-ФМ-состояние [73, 74]. Возможно, АФМ-ФМ-состояние реализуется в $\text{GdN}_{0,96}\text{O}_{0,04}$. Точка Нееля этого вырожденного полупроводника та же, что и чистого GdN , но полупроводник обнаруживает и спонтанную намагниченность [75]. В [40] была выдвинута идея, что возможно двухфазное ФМ-спин-стеклообразное состояние. Это допущение позволяет объяснить свойства сплавов $x\text{CuCr}_2\text{S}_4 - (1-x)\text{Ga}_{2/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$, исследованных в этой работе.

4. Примесное (химическое) разделение фаз

4.1. Примесное разделение фаз в немагнитных полупроводниках

В этом разделе будет описано разделение фаз, обусловленное диффузией электроактивной примеси. Пионерские работы [23, 24], в которых было открыто примесное разделение фаз в вырожденных полупроводниках с трудно изменяемым фазовым состоянием, были посвящены исследованию Si, легированного Li, атомы которого остаются подвижными до 150 К.

В [23] исследовалась кинетика выпадения Li при максимальном уровне легирования. Прежде всего было получено косвенное доказательство неоднородности распределения примеси по кристаллу, основанное на зависимостях от времени у таких величин, как плотность электронов проводимости n и холловская подвижность, во время отжига при 300 и 350 К. Эти зависимости сильно отличаются от обычной кинетики выпадения твердых растворов. В [23] было предположено, что те ионы Li, которые остаются электрически активными, образуют кластеры с высокой плотностью, окруженные областями истощения.

Но прямое подтверждение неоднородности распределения примеси в образцах Si:Li, приготовленных тем же способом, что и в [23], было получено в [24] при исследовании коэффициента плазменного ИК-отражения $R(\lambda)$. Как хорошо известно, этот коэффициент проходит через минимум при плазменной частоте, что позволяет легко найти плотность носителей заряда. При холловской плотности n_H , превышающей $1,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, появляется дополнительный минимум $R(\lambda)$. Он соответствует плотности $n_0 = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, которая не зависит от n_H в области $n_H \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Малость амплитуды сигнала от фазы, обогащенной электронами, свидетельствует о том, что эта фаза разделена на малые области. Подвижность внутри областей, обогащенных электронами, в четыре раза выше, чем в пространстве между каплями, что указывает на некоторую степень упорядочения ионов Li внутри капель.

Сходное явление — существование двух минимумов плазменного отражения — наблюдалось в GeTe, обогащенном Te (50,1–50,8 ат. % Te) и отожженном при 360 К. Здесь ситуация более сложная, чем в Si, поскольку GeTe — сегнетоэлектрик, и его образцы обнаруживают доменную структуру. С ростом содержания Te оба минимума λ_1 и λ_2 сдвигаются в коротковолновую

сторону с одновременным уменьшением глубины минимума λ_2 . Глубина минимума при λ_1 во всех исследованных образцах изменяется незначительно [25, 26].

Размеры однофазных областей в гетерофазной структуре малы: по крайней мере, меньше 50 мкм. Эти неоднородности не имеют отношения к тонкой доменной структуре. Области истощения электронов проводимости, по-видимому, представляют собой тонкие слои, параллельные плоскостям (100).

Согласно [26], сопротивление ρ у GeTe как функция температуры обнаруживает два пика между 650 и 750 К. Концентрация дырок при увеличении полной концентрации дырок и в обогащенных, и в обедненных дырками областях возрастает, но объем последних уменьшается.

Безусловно, объяснение только что описанных свойств вырожденных полупроводников должно основываться на том факте, что атомы донорной примеси являются аналогами щелочных атомов и так же, как и они, стремятся образовать металл, но только не истинный, а примесный. Роль кристалла состоит в том, что, во-первых, он фиксирует объем, внутри которого распределены примесные атомы. Во-вторых, он резко увеличивает радиус примесных атомов, поскольку истинная масса электрона заменяется на эффективную, а энергия кулоновского взаимодействия делится на диэлектрическую проницаемость. Этот факт на самом деле был осознан уже в [23].

В [27] была развита более строгая теория примесного металла. Она основывается на следующей физической картине. Энергия основного состояния примесного металла достигает минимума при определенной плотности $n_{\min}$. Если бы примесные атомы Li были подвижны при $T = 0$ и были первоначально введены в кристалл однородно с плотностью меньше $n_{\min}$, то система через некоторое время стала бы неоднородной, со всеми атомами Li, собравшимися в конденсат с плотностью $n_{\min}$. В определенном интервале температур конденсат может сосуществовать с фазой низкой плотности ("паром"). Выше определенной критической температуры система становится однородной и однофазной.

Можно грубо обрисовать основные идеи сложного расчета [27], используя упрощенную модель "желе", которая не претендует на высокую точность количественных результатов. Следует считать заданным полное число N примесных атомов и искать объем V примесного металла, при котором его энергия минимальна:

$$E = k \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} - a \frac{N^{4/3}}{V^{1/3}} - b N^{4/3} (c V^{1/3} + N^{1/3})^{-1}, \quad (17)$$

где

$$k = 3 \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{10m}, \quad a = 3 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{e^2}{4\epsilon},$$

$$b = 0,05647 \frac{e^2}{\epsilon a_B}, \quad c = \frac{0,1216}{a_B}, \quad a_B = \frac{\epsilon}{me^2},$$

m — эффективная масса электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость.

Первый член в (17) соответствует кинетической энергии электронов проводимости, второй член — обменному взаимодействию между электронами с параллельными спинами и третий член — корреляцион-

ной энергии между электронами с антипараллельными спинами (см., например, [67]).

Дифференцирование E по V дает оптимальную концентрацию $n_{\min}$ и энергию примесного металла на атом $\lambda = E/N$:

$$n_{\min}^{1/3} = 0,145, \quad \lambda(n_{\min}) = 0,0774 \quad (18)$$

(в атомных единицах). Следовательно, оптимальный объем V для примесных атомов равен $N/n_{\min}$. Если он меньше, чем полный объем кристалла V_t , то кристалл должен распасться на легированную и нелегированную фазы.

Эти фазы электрически нейтральны, так что здесь отсутствуют кулоновские силы, ведущие к перемешиванию фаз. В равновесном состоянии система должна состоять из чередующихся слоев с различными концентрациями примеси: такая геометрия уменьшает упругие силы, вызванные разницей в упругих модулях обеих фаз [28, 29]. Тем не менее, в случае Si:Li и во многих других случаях такие концентрационные домены не наблюдались.

По мнению автора, так как упругие свойства двух фаз в полупроводниках отличаются слабо, отнюдь не самоочевидно, что именно они определяют геометрию двухфазного состояния. Она может быть термодинамически неравновесной, определяемой кинетикой роста фазы. Образование однофазных областей может определяться распределением зародышей, и многочисленные области одной и той же фазы являются тогда аналогом поликристалла. Во всяком случае, и равновесные, и неравновесные размеры однофазной области при примесном разделении фаз должны очень много превышать ее размер при электронном разделении фаз.

Ситуация в GeTe более сложная, поскольку этот кристалл сегнетоэлектрический. В таких кристаллах с точечными дефектами возможны состояния с неоднородным распределением концентрации и поляризации. Поэтому поляризация может существенно повлиять на состояние примесного металла в таком кристалле подобно тому, как на него влияет намагниченность кристалла.

4.2. Примесное разделение фаз в магнитных системах

Примесное разделение фаз в магнитных кристаллах обладает специфическими чертами, лишь если оно может реализоваться при температурах существенно ниже точки магнитного разупорядочения. Разумеется, такая ситуация возможна в магнитных полупроводниках с высокими температурами разупорядочения, к которым относятся многие ВТСП- и родственные им соединения. В них двумерные АФМ-корреляции наблюдаются даже при температурах выше 1000 К. В то же время избыточные атомы кислорода, играющие роль акцепторов, могут оставаться подвижными до 200 К. Имеющиеся экспериментальные данные (см. разделы 5.1, 5.2) показывают, что, по-видимому, в большинстве случаев разделение фаз в таких материалах соответствует неоднородному распределению примеси.

В принципе, примесное разделение фаз может реализоваться и в магнитных полупроводниках других типов. Условия для появления двух различных магнитных фаз, связанных с различными концентрациями примеси, особенно благоприятны, если энергии фаз мало отли-

чаются друг от друга. Это не влечет за собой с необходимостью низкую температуру магнитного разупорядочения: достаточно, что в пространстве обменных интегралов рассматриваемая система находилась не очень далеко от границы между фазами (см. раздел 2.4).

С другой стороны, примесно-магнитное разделение фаз возможно даже в материалах с низкой температурой разупорядочения, если фаза, появившаяся в результате локального увеличения концентрации примеси, имеет высокую температуру разупорядочения. Наконец, неоднородное распределение примеси, установившееся при повышенных температурах, когда диффузия атомов высока, но магнитное упорядочение разрушено, может оставаться равновесным и при низких температурах, когда примесь заморожена, но магнитное упорядочение существует. Если это не так и примесное упорядочение при низких температурах не равновесное, то может осуществиться электронное разделение фаз на фоне неоднородного распределения примеси.

Ниже будет рассмотрено магнитно-примесное разделение фаз в сильно легированном АФМ-полупроводнике. Будет учитываться, что электроны проводимости стремятся установить ФМ-упорядочение (раздел 2.3). Чтобы решить эту проблему, необходимо найти энергию как функцию магнетизации. При этом следует иметь в виду следующее важное обстоятельство: косвенный обмен через электроны проводимости в вырожденных магнитных полупроводниках существенно негейзенберговский.

Действительно, стандартный гамильтониан гейзенберговского косвенного обмена получается из гамильтониана $s-d$ -модели (1) во втором порядке по параметру AS/μ , предполагаемому малым. Но даже в рассматриваемом здесь случае $AS/W \ll 1$ параметр AS/μ согласно (2) для вырожденных полупроводников большой, что исключает возможность стандартного рассмотрения косвенного обмена. Как показано в [9], этот негейзенберговский косвенный обмен в магнитных полупроводниках ведет к появлению интервала электронных концентраций, внутри которого нестабильны и АФМ-, и ФМ-упорядочение.

В этом интервале неколлинеарное АФМ-упорядочение энергетически выгоднее АФМ- или ФМ-упорядочения. Кроме того, угол скоса является непрерывной функцией электронной концентрации, позволяя непрерывный переход от АФМ- к ФМ-структуре. Однако можно доказать [30], что в этом интервале нет минимума энергии примесного металла.

Главная разница между немагнитным и магнитным разделениями фаз состоит в том, что даже при $T = 0$ энергия магнитного примесного металла минимальна не при одной, а при двух его плотностях. (Интересуясь $T \ll T_N$, можно положить $T = 0$.) Ниже мы рассмотрим минимумы энергии при АФМ- и ФМ-упорядочениях без детального анализа максимума между ними, исключив из рассмотрения случаи, когда минимумы энергии достигаются на границах коллинеарных фаз (эти случаи исследуются в [30]). Тогда в нулевом приближении по AS/W оптимальная плотность в АФМ-фазе v_A определяется условием минимума энергии (17). Причиной этого является следующий факт: при АФМ-упорядочении $s-d$ -сдвиг полной электронной энергии пропорционален $A^2 S^2 N/W$ и, следовательно, не зависит от объема V примесного металла.

Теперь исследуем возможность установления ФМ-упорядочения в легированном АФМ-кристалле. При рассмотрении этой проблемы следует учитывать затраты энергии $D = |J|S^2$ (на атом) для замены АФМ-упорядочения ФМ-упорядочением. Тогда равновесная концентрация примеси должна быть определена из условия минимума энергии

$$E_{FA} = E_F + D \frac{V}{v} - AS \frac{N}{2} \quad (19)$$

($v = a^{-3}$). Электронно-примесная энергия E_F должна быть определена с учетом того факта, что согласно (2) электроны проводимости полностью поляризованы по спину. По этой причине их кинетическая энергия выше, обменное взаимодействие сильнее, а корреляционная энергия отсутствует в полной энергии E_F :

$$E_F = 2^{2/3} k \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} - 2^{1/3} a \frac{N^{4/3}}{V^{1/3}}. \quad (20)$$

Минимизация выражений (19), (20) по V в предположении, что D превышает энергию обмена между электронами, дает следующие выражения для оптимальной концентрации примеси v_{FA} и энергии примесного металла на атом λ_{FA} :

$$v_{FA} = v_{FA}^0 + v_{FA}^1; \quad (21)$$

$$v_{FA}^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{3D}{kv} \right)^{3/5}, \quad v_{FA}^1 = \frac{3a}{20k} (2v_{FA}^0)^{2/3};$$

$$\lambda_{FA}(v_{FA}) = (2D)^{2/5} \mu^{3/5} (v^{-1}) - \frac{AS}{2}, \quad (22)$$

$$\mu = \frac{(3\pi^2 n)^{2/3}}{2m}.$$

Как уже указывалось выше, возможность примесно-магнитного разделения фаз есть следствие существования двух минимумов энергии: один при АФМ-упорядочении и другой при ФМ-упорядочении (рис. 9). При достаточно больших D согласно (18) и (21) первый из них расположен при меньшей концентрации, чем второй.

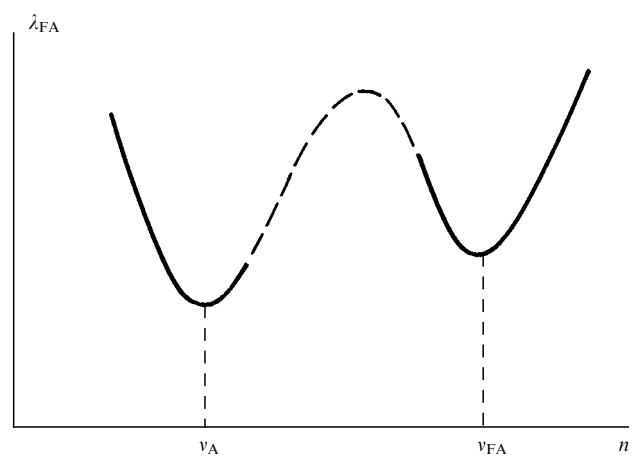


Рис. 9. Энергия примесного металла в расчете на атом в кристалле с антиферромагнитным упорядочением, легко превращаемом в ферромагнитное, как функция средней концентрации примеси. Сплошные линии соответствуют АФМ- и ФМ-структурам, штриховая линия — промежуточному двухподрешеточному скошенному состоянию

Обсудим сначала случай, когда более глубокий минимум энергии соответствует ФМ-упорядочению (при v_{FA}). Если концентрация n меньше v_{FA} , то все атомы примеси сконцентрированы в области с ФМ-порядком, занимая n/v_{FA} -ю часть кристалла. Остальная часть кристалла антиферромагнитная и изолирующая. В этом отношении ситуация сходна с ситуацией при электронном разделении фаз, хотя взаимное заряджение фаз и, следовательно, их перемешивание в нанометровом масштабе здесь отсутствуют.

Допустим теперь, что минимум энергии при АФМ-упорядочении ниже, чем при ФМ-упорядочении. Будет рассмотрен случай, когда средняя плотность n превышает плотность v_A , при которой этот минимум достигается. Если n лежит между этим минимумом энергии и границей стабильности АФМ-фазы, то считается, что энергия АФМ-структуры на атом $E_A(n)/N$ превышает минимальную энергию при ФМ-упорядочении λ_{FA} . Не требуется специальных предположений такого типа, если n лежит внутри интервала нестабильности коллинеарных структур. В обоих случаях должно происходить разделение примеси на две фазы, в одной из которых упорядочение АФМ, а в другой ФМ. Плотности примеси в них ζ_A и ζ_F определяются из уравнений

$$\frac{\partial E}{\partial N_A} = \lambda(\zeta_A) - \lambda_{FA}(\zeta_F) + \zeta_A \frac{\partial \lambda_A}{\partial \zeta_A} - \zeta_F \frac{\partial \lambda_{FA}}{\partial \zeta_F} = 0, \quad (23)$$

$$\frac{\partial E}{\partial V_A} = \zeta_A^2 \frac{\partial \lambda_A}{\partial \zeta_A} - \zeta_F^2 \frac{\partial \lambda_{FA}}{\partial \zeta_F} = 0, \quad (24)$$

где E — полная энергия системы. Очевидно, уравнения (23), (24) выражают равенство химических потенциалов атомов и давлений в обеих фазах.

Используя квадратичные аппроксимации для энергий на атом в АФМ- и ФМ-фазах λ_A и λ_{FA} в окрестности v_A и v_{FA} , нетрудно получить явные выражения для искомым плотностей и, следовательно, для объемов этих фаз V_A , V_F и чисел атомов в них N_A , N_F .

Коренное различие между предыдущим и обсуждаемым сейчас случаями состоит в том, что не только ФМ-, но и АФМ-фаза здесь является высокопроводящей. Это есть следствие того факта, что ФМ-упорядочение не является здесь наиболее энергетически выгодным, поэтому энергетически выгодно сосредоточиться в ФМ-фазе не всем примесным атомам, а только их части. Тем не менее, так как плотность примеси в ФМ-части кристалла выше, чем в АФМ, то и проводимость первой из них должна быть выше, чем второй.

Исходная АФМ-фаза может сосуществовать не только с ФМ-фазой, но и с другими фазами, в которых энергия носителей заряда ниже. В полной аналогии с электронным разделением фаз возможно разделение фаз с образованием новой АФМ- или спин-жидкостной фазы.

Как и в разделе 3.2, в качестве исходной фазы будет рассмотрена шахматная АФМ-фаза с вектором структуры $\mathbf{Q} = (\pi, \pi, \pi)$, а слоистая фаза с вектором структуры $\mathbf{Q}' = (\pi, 0, 0)$ как фаза, возникающая в результате легирования. В отличие от ФМ-упорядочения, слоистое упорядочение не может быть получено из шахматного непрерывным преобразованием. Поэтому кривая зависимости энергии от концентрации для примесного металла представляет собой суперпозицию кривых,

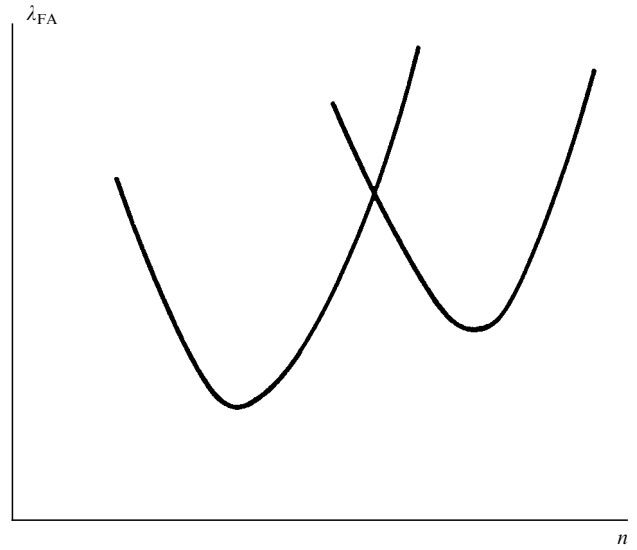


Рис. 10. Энергия примесного металла в расчете на атом в кристалле с антиферромагнитным упорядочением, легко превращаемом в антиферромагнитное упорядочение иного типа, как функция концентрации

соответствующих обоим типам упорядочения (рис. 10). Кривая для шахматного упорядочения $E_A(n)$ описывается уравнением (17), а для слоистого — уравнением

$$E'_A = E_A + D' \frac{V}{v} - [g(\mathbf{Q}') - g(\mathbf{Q})]N, \quad (25)$$

где $D' = (-4I_1 + 8I_2)S^2$, $g(\mathbf{Q}) = A^2 S^2 / 4(E_{\mathbf{Q}} - E_0)$.

Анализ уравнения (25) проводится в полной аналогии с (19). Совершенно так же может быть доказана возможность сосуществования высокопроводящих областей с шахматным и слоистым упорядочениями, первые с уменьшенной и вторые с повышенной плотностью примеси.

Как обсуждалось в разделе 2.4, энергия электронов проводимости в магнитно-разупорядоченной спиновой жидкости близка к их энергии внутри слоистой АФМ-фазы, а энергия D_{SL} , расходуемая на разупорядочение спинов, может быть существенно ниже энергии перестройки шахматного упорядочения в слоистое D' . Поэтому при описании примесного металла в спиновой жидкости следует заменить в (25) D' на D_{SL} и $g(\mathbf{Q}')$ на

$$g_{SL} = -A^2 S^2 (2\pi)^{-3} v \int d\mathbf{k} (E_{\mathbf{k}} - E_0)^{-1}. \quad (26)$$

В приближении ближайших соседей для $E_{\mathbf{k}}$ величины g_{SL} и $g(\mathbf{Q}')$ практически равны друг другу.

В случае одноэлектронного разделения фаз нельзя однозначно утверждать, что спин-жидкостная фаза может сосуществовать с шахматной АФМ: возможно, АФМ–ФМ-состояние окажется еще более энергетически выгодным. В случае примесного разделения фаз условия возникновения спиновой жидкости вместо ФМ-фазы более благоприятны, чем для одноэлектронной автолокализации. Действительно, энергия примесного металла в ФМ-области увеличивается по сравнению с энергией спиновой жидкости благодаря спиновой поляризации электронов (ср. (17) и (20)). Поэтому разделение фаз на АФМ и спин-жидкостную, сопровождаемую

разделением по примеси, при определенных условиях могло бы быть более предпочтительным.

4.3. Крупномасштабное разделение фаз в LaMnO_3

Здесь будут описаны чрезвычайно интересные свойства материала с разделением фаз — LaMnO_3 , хотя пока нет прямого экспериментального подтверждения того, что разделение фаз в нем примесное. Но автор не видит других возможностей для объяснения его свойств.

Нелегированный LaMnO_3 имеет слоистую АФМ-структуру с очень малым скосом моментов релятивистского происхождения [77]. В нормальных условиях в нем есть только ионы Mn^{3+} . Однако легирование Са, Sr или термообработка в атмосфере кислорода вызывает появление в нем ионов Mn^{4+} , в результате чего кристалл приобретает спонтанную намагниченность на несколько порядков больше [78–81] (рис. 11).

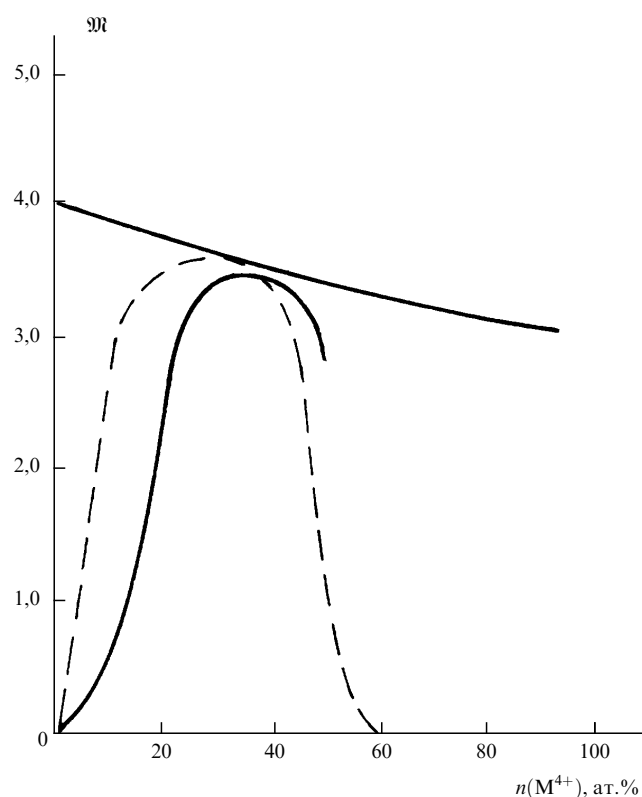


Рис. 11. Зависимость намагниченности от концентрации ионов Mn^{4+} в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Сплошная линия — из [78], штриховая — из [79]

При малых концентрациях $n(\text{Mn}^{4+})$ намагниченность растет с ростом n и достигает максимума, соответствующего полному ФМ-упорядочению, при $n \sim 30$ ат.%, после чего начинает спадать снова (см. рис. 11). В области концентраций Mn^{4+} , меньших 30 ат.%, нейтронографические спектры при 4,2 К представляют собой суперпозицию спектров, соответствующих АФМ- и ФМ-упорядочению [78]. Рис. 12 изображает спектр образца с 18 ат. % Mn^{4+} . АФМ-пики заштрихованы, остальные пики — ФМ.

В принципе, такие спектры могут быть приписаны как двухфазному АФМ–ФМ-состоянию, так и однофазному двухподрешеточному состоянию (скошенному или ферромагнитному). Однозначный выбор между ними может быть сделан исследованием зависимости этих спектров

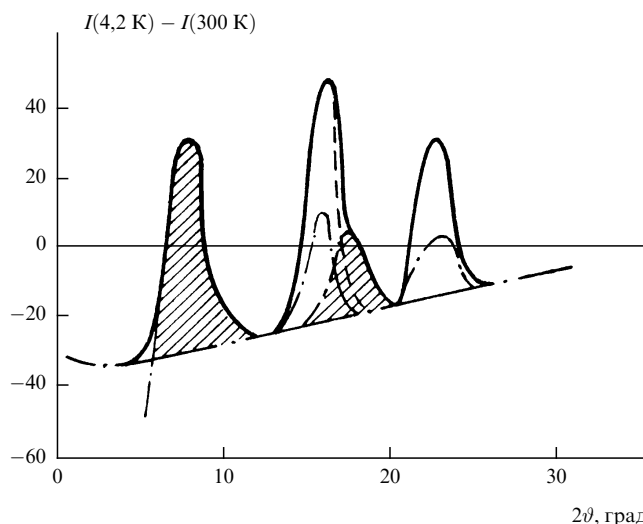


Рис. 12. Интенсивность рассеяния нейтронов (в произвольных единицах) в зависимости от угла рассеяния 2θ в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с 18 ат. % Mn^{4+} при 4,2 К, за вычетом интенсивности при 300 К. Заштрихованные пики антиферромагнитные, незаштрихованные — ферромагнитные. Штриховые и штрихпунктирные линии изображают тот же самый спектр в поле 4,5 кЭ [78]

от магнитного поля [78]. В случае, когда поле направлено вдоль вектора рассеяния нейтронов $\mathbf{q}$, ФМ-пики должны стать ниже, исчезая вообще в сильных полях, поскольку интенсивность ФМ-рассеяния пропорциональна $[1 - (\mathbf{q} \cdot \mathbf{m})^2]$, где $\mathbf{m}$ — единичный вектор в направлении момента [82].

С другой стороны, интенсивность АФМ-рассеяния пропорциональна $[1 - (\mathbf{q} \cdot \mathbf{l})^2]$, где $\mathbf{l}$ — вектор антиферромагнетизма. В случае двухфазной системы с не связанными друг с другом векторами $\mathbf{m}$ и $\mathbf{l}$ слабое магнитное поле будет поворачивать вектор магнетизма $\mathbf{m}$, не влияя на вектор $\mathbf{l}$, т.е. АФМ-рассеяние должно остаться неизменным. С другой стороны, в случае однофазной системы вектор $\mathbf{l}$ должен поворачиваться вместе с $\mathbf{m}$. Следовательно, оба, ФМ- и АФМ-рассеяния должны изменяться одновременно.

Рис. 12 ясно показывает, что поле 4,5 кЭ уменьшает ФМ-рассеяние более чем вдвое и совершенно не сказывается на АФМ-рассеянии. Следовательно, можно заключить, что кристалл находится в двухфазном АФМ–ФМ-состоянии.

Исследование электрических свойств легированного LaMnO_3 [79–83] показывает, что кристаллы с чисто ФМ-упорядочением (30–40 ат. % Mn^{4+}) также имеют высокую проводимость металлического типа. Проводимость двухфазных образцов с малым относительным объемом ФМ-части (~ 10 ат. % Sr, т.е. то же самое количество Mn^{4+}) очень мала при низких температурах, возрастая экспоненциально с ростом T . Но основная часть двухфазного образца с 20 ат. % Mn^{4+} ферромагнитна. Этот образец обладает высокой проводимостью (рис. 13).

Таким образом, как и в EuSe (раздел 3.4), проводящие области кристалла ферромагнитны, а изолирующие — антиферромагнитны. Но тот факт, что и ФМ-, и АФМ-пики резкие, показывает, что ФМ- и АФМ-области имеют большие размеры. В случае электронного разделения фаз области фазы меньшего объема из-за кулоновских сил очень малы (раздел 3.2). Поэтому можно ожидать, что такое разделение здесь не реализуется:

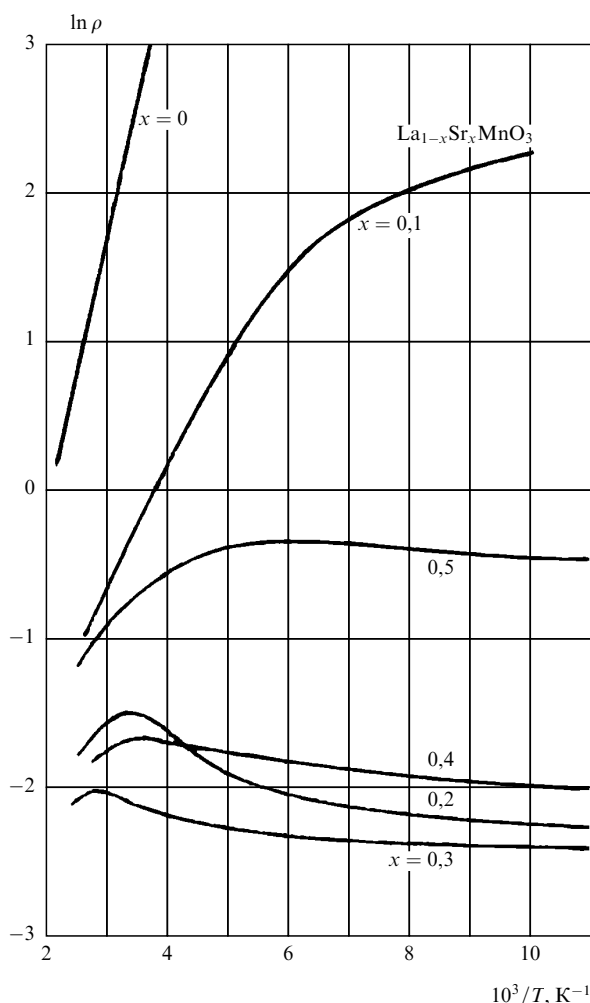


Рис. 13. Температурная зависимость сопротивления (в Ом см) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [79, 83]

малые капли, если бы они проявились вообще, то только в малоугловом рассеянии нейтронов.

В [84] было подтверждено разделение магнитных фаз в LaMnO_3 , но там оно связывалось с существованием различных кристаллографических фаз.

5. Разделение фаз в высокотемпературных сверхпроводниках

5.1. Разделение фаз в материалах на основе La_2CuO_4

Первые косвенные указания на то, что в ВТСП возможно разделение фаз, были получены почти одновременно с их открытием [85, 86], и касались они материалов на основе La_2CuO_4 .

Хотя разделение фаз в стехиометрическом La_2CuO_4 не было обнаружено, вскоре было дано прямое экспериментальное доказательство разделения фаз в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Прежде всего следует указать нейтронографические исследования. Согласно [87, 88] этот кристалл ниже 320 К обратимым образом разделяется на две различные фазы, кристаллографические структуры которых очень близки друг к другу. Одна из них имеет стехиометрию вблизи La_2CuO_4 . Вторая фаза обогащена кислородом и становится сверхпроводящей при температуре перехода $T_c = 38$ К. Количество второй фазы увеличи-

вается с ростом давления кислорода, при котором отожжены образцы. По ширине пиков рассеяния нейтронов можно определить размеры областей фаз, которые оказались близки к 300 нм. В [76] аналогичные исследования привели к следующим значениям параметра δ в двух фазах: около 0,01 и 0,06. При подъеме температуры разница в δ скачком исчезает при 265 К. Разделение фаз в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ подтверждено также нейтроноспектроскопическими исследованиями в [89].

Другое прямое подтверждение разделения фаз в этом материале было получено измерением сверхтонких полей методами ЯМР [90, 91]. Они позволили установить, что часть ионов Cu немагнитна, в то время как остальная часть магнитна и находится в состоянии $d^9\text{-Cu}^{2+}$ стехиометрического La_2CuO_4 , соответствующем изолятору Мотта [90].

В [91] были наблюдаемы два сигнала, один из которых происходил от части кристалла, обогащенной кислородом, а другой — от остальной его части, избытка кислорода не имеющей. При нагревании до 265 К объем последней обращается в нуль. Магнитный сдвиг максимальной интенсивности той линии, которая связана с обогащенной кислородом областью, не изменяется в окрестности точки перехода в однородное состояние.

Эти данные согласуются с данными, полученными иными методами. Переохлажденный $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ был исследован (см. первую работу [92]) измерением следующих характеристик: сопротивление, термо-Э.Д.С., коэффициент Холла, магнитосопротивление, магнитная восприимчивость в постоянном и переменных полях и теплоемкость. Были получены также электронно-микроскопические изображения. Установлено, что ниже 300 К кристалл имеет мелкозернистую структуру, представляющую собой смесь немагнитной фазы $\text{La}_2\text{CuO}_{4,05}$ и изолирующей АФМ-фазы La_2CuO_4 . Магнитные и электрические измерения (см. вторую работу [92]) обнаружили аномалии между 200 и 280 К, которые были отнесены к разделению фаз, происходящему с диффузией кислорода.

Весьма полное исследование обсуждаемой здесь системы было проведено в [93], где изучалось разделение фаз в системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ сразу как функция двух параметров x и δ , изменявшихся в пределах от 0 до 0,03. Факт разделения фаз устанавливался по кривой зависимости восприимчивости от T . Если эта кривая обнаруживает пик, то он ассоциируется с изолирующей АФМ-фазой. Если же в районе 35 К при понижении температуры восприимчивость начинает убывать практически скачком, то такое "колесо" на кривой температурной зависимости восприимчивости интерпретируется как признак перехода в сверхпроводящее состояние (рис. 14).

В отсутствие избыточного кислорода разделение фаз при низких уровнях легирования Sr не наблюдается. По мнению автора обзора, это связано с низкой диффузией атомов Sr. Температура Нееля с ростом x быстро убывает от 300 К при $x = 0$ до 0 К при $x = 0,02$. При x , превышающем 0,02, ниже 10 К наблюдается состояние спинового стекла, а сверхпроводимость появляется только при значениях x между 0,1 и 0,25.

В образцах же с избытком кислорода ($\delta \cong 0,03$) введение Sr подавляет разделение фаз, которое исчезает при $x = 0,03$. Там, где разделение фаз имеет место, температура Нееля в несверхпроводящей АФМ-фазе убывает с ростом x по закону, соответствующему

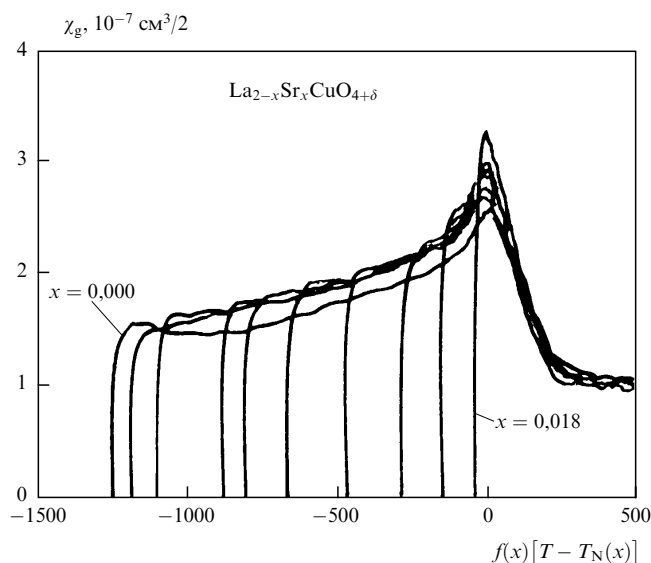


Рис. 14. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ_g образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ (отожженных при давлении в 1 бар O_2), представленная через некоторую скейлинговую функцию $f(x)$, найденную из эксперимента, и температуру Нееля $T_N(x)$ [93]

скейлингу в системах конечных размеров. Из этого делается вывод, что эффекты конечных размеров связаны с легированием. В результате него возникает новое разделение введенных дырок: они концентрируются в стенках между микроскопическими областями нелегированного материала. Однако было бы желательно иметь прямое экспериментальное подтверждение такой сложной картины разделения фаз.

Сделанное выше заключение об отсутствии всякого магнитного упорядочения в АФМ-фазе не вполне точно. Эксперименты по вращению спинов мюонов в сверхпроводящем $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [94] показывают, что внутренние магнитные поля сосуществуют со сверхпроводимостью ниже 2 К при $x \leq 0,15$. Но эти поля на порядок слабее, чем соответствующие поля в нелегированном La_2CuO_4 . Эти результаты заставляют допустить существование магнитных корреляций в исследуемом материале, даже когда он находится в сверхпроводящем состоянии.

Следует также иметь в виду, что магнитная структура стехиометрического АФМ- La_2CuO_4 довольно сложная: в ней наблюдается небольшой скос моментов релятивистского происхождения. Но этот скос направлен противоположно в соседних магнитных областях, так что спонтанный момент у кристалла в целом отсутствует. Относительно небольшое поле делает направление скоса одинаковым для всех спинов [95].

Кажется естественным, что сам по себе факт различия в параметре δ для различных фаз достаточен для того, чтобы считать разделение фаз в рассматриваемом материале примесным (химическим). Такая интерпретация согласуется и с большим размером однофазных областей, найденным в [87]: он возможен, лишь если эти области электронейтральны. Но, согласно [96, 97], ситуация может быть более сложной.

В [96] (см. первую работу) было установлено, что разделение фаз может быть подавлено быстрым охлаждением и восстановлено приложением поля 3 Т. Эти результаты интерпретировались в свете возникновения

магнитно-поляризуемых квазичастиц (аналогов ферронов, см. раздел 2.3), которые сплавляются, образуя перколятивную проводящую, а ниже 37 К сверхпроводящую фазу (ср. с протеканием электронной жидкости в разделах 3.1–3.3).

В [96] (вторая работа) механизмы, приводящие в действие разделение фаз, изучены посредством измерения магнитной восприимчивости и электрического сопротивления образцов, подвергнутых различной термообработке. Разделение фаз начинается уже при 150 К и становится четко выраженным выше 180 К, что проявляется в росте диамагнитного отклика. Между тем, диффузия кислорода становится существенной только при 230–250 К. Она ведет к разрушению сверхпроводящей фазы и тем опровергает общепринятое мнение, что такая диффузия способствует сверхпроводимости.

Важная роль, которую играет низкотемпературная диффузия дырок в возникновении сверхпроводимости и разделении фаз, поддерживает, по мнению авторов [96, 97], их идею об электронном разделении фаз в этом материале (см. также [98]).

Из последних работ по этому материалу принципиальное значение имеет [99]. В этой работе удалось создать условия, когда при $\delta = 0,03$ разделения фаз не происходит. Для этого был использован высококачественный кристалл, в котором диффузия кислорода была подавлена из-за отсутствия дефектов структуры, способствующих этому процессу. Соответственно такой однородный кристалл переходит целиком в сверхпроводящее состояние, но температура сверхпроводящего перехода очень низка — около 12 К. В то же время в более дефектном кристалле с $\delta = 0,04$ разделение фаз происходит, и температура сверхпроводящего перехода оказывается в районе 40 К. Этим подтверждено экспериментально, что разделение фаз способствует сверхпроводимости.

Физическая причина, по которой разделение фаз способствует сверхпроводимости, достаточно очевидна. При относительно небольших концентрациях акцепторной примеси температура сверхпроводящего перехода растет с концентрацией дырок. Разделение фаз как раз приводит к росту концентрации примеси, т. е. дырок, в одной из фаз и поэтому повышает температуру сверхпроводящего перехода в ней.

5.2. Разделение фаз в других ВТСП

Обнаружено, что и во многих других ВТСП происходит разделение фаз. К их числу относится $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. В [100] было установлено, что ниже температуры перехода кривые намагниченности обнаруживают сильно выраженный минимум в области слабых полей, который коррелирован с постоянной решетки вдоль оси c , а следовательно, с параметром δ . Эта особенность намагниченности объяснена тем, что слабое поле разрывает связи областей, обогащенных кислородом, которые осуществляются через области, обедненные кислородом. В пользу разделения фаз в иттриевой керамике свидетельствует также плато на зависимости температуры перехода от состава [101].

Прямое доказательство разделения фаз в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($6,0 < x < 7,0$) было дано методом мёссбауэровской спектроскопии [102]. Относительный объем сверхпроводящей части образца сильно зависит от x , возрастающей от нуля при $x = 6,50$ примерно до 50 % при $x = 6,56$,

примерно до 75 % при $x = 6,66$, и достигает 100 %, когда x приближается к 7,0. Остальная часть образца, соответственно уменьшающаяся с ростом x , обладает свойствами спинового стекла.

Чрезвычайно интересно, что $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, по-видимому, обнаруживает не только термодинамически-равновесное, но и фотоиндуцированное разделение фаз с появлением сверхпроводимости [103–105], что могло бы быть доказательством электронного механизма разделения фаз в этом материале. Семейство кривых температурной зависимости нестационарной фотоиндуцированной проводимости при различных интенсивностях света очень напоминает семейство кривых соответствующей зависимости проводимости, обусловленной легированием, при различных δ . Это указывает на "фотолегирование".

При $\delta = 0,7$ и достаточно больших интенсивностях света обнаруживаются признаки фотоиндуцированного перехода в металлическое состояние. Глубокий минимум сопротивления ниже 100 К, напоминающий наступление сверхпроводимости в гранулированных сверхпроводниках и в неоднородно легированных образцах (см. [106]), объяснен разделением фаз и образованием металлических капель. При $\delta = 0,6$ время жизни фотовозбужденного состояния увеличивается примерно на три порядка при высоких уровнях возбуждения, что указывает на метастабильность состояния (теория фотоиндуцированных фазовых переходов в магнитных полупроводниках описана в [107, 108]).

Весьма интересные результаты касательно разделения фаз в ВТСП получены в [109], где рассеяние нейтронов было использовано для исследования кристаллических полей в $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. В этом материале обнаружены три типа кластеров разных фаз. Два из них соответствуют металлическим областям с температурами перехода в сверхпроводящее состояние 90 и 60 К соответственно. Кластеры третьего типа полупроводниковые.

На рис. 15 изображены доли этих трех типов кластеров, которые являются непрерывными функциями содержания кислорода x , подтверждая, что концентрация дырок в плоскостях CuO_2 линейно зависит от степени окисления. Эти доли можно объяснить следующим образом. При $x = 6$ система является идеальным полупроводником. Добавление ионов кислорода в цепочки приводит к непрерывному переходу дырок в плоскости CuO_2 . По этому механизму число областей с металлическими свойствами растет. Они могут частично объединяться друг с другом, образуя большие области. После достижения некоторой критической концентрации возникает перколяционная структура, и система переходит из полупроводникового в высокопроводящее состояние с температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 60$ К.

При дальнейшем росте концентрации дырок образуется новый тип металлических кластеров. Они тоже начинают контактировать друг с другом, и после достижения порога перколяции возникает новое высокопроводящее состояние с $T_c = 90$ К.

В том же самом материале данные дифракции нейтронов и восприимчивость в постоянном поле свидетельствуют о структурных неоднородностях вблизи перехода из тетрагональной в орторомбическую фазу, которые лучше всего могут быть описаны как смесь соответствующих фаз [110].

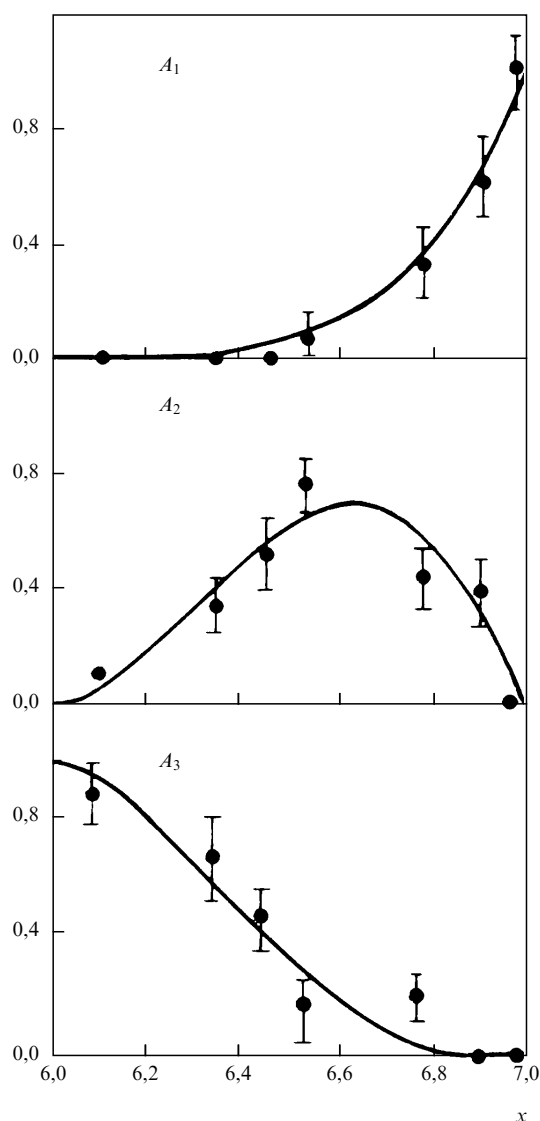


Рис. 15. Доли трех типов кластеров в $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в зависимости от содержания кислорода. Случаи A_1 , A_2 и A_3 соответствуют металлическим кластерам с $T_c = 90$ К, $T_c = 60$ К и полупроводниковым кластерам [109]

В определенном смысле принципиальные результаты получены в [111]. Исследования эффекта Мёссбауэра в электронном ВТСП $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ показали, что все образцы как с избытком, так и с недостатком кислорода при $x = 0,00; 0,14; 0,16$ и $0,18$ содержат большие доли микроскопических спиновых кластеров. Даже в керамике с недостатком кислорода и с $x = 0,16$ сверхпроводящие области сосуществуют примерно с 53 % микроскопических спиновых кластеров, типичные размеры которых лежат между 2,5 и 25 нм. Образование спиновых кластеров вызывается посторонним кислородом, занимающим вакантные аксиальные апикальные позиции.

Наряду с ФМ-порядком в кластерах наблюдаются сильные и очень долгоживущие $2d$ -АФМ-корреляции, даже при температурах, значительно превышающих $3d$ -точку Нееля.

Другая система, которая обнаруживает разделение фаз, — это $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$. Ее рентгеновские спектры расшифровываются исходя из ее орторомбической структуры. Однако в них наблюдаются три дополни-

тельных пика, которые не могут быть проиндексированы таким образом. Они приписываются дополнительной фазе, имеющейся в этом материале [112].

Аналогичные результаты были получены в [113], где исследовались образцы с номинальным составом $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $0 \leq x \leq 2$. Было установлено посредством рентгенографических исследований, а также посредством сканирующей электронной микроскопии, что в таком составе нормально сосуществуют ВТСП на основе висмута с точками перехода 80 и 110 К. При x , превышающих 0,5, появляется несверхпроводящая вторая фаза, почти не содержащая висмута.

После примеров разделения фаз в материалах, содержащих магнитные ионы, специально следует отметить, что оно наблюдается, по-видимому, и в ВТСП, не содержащих магнитных ионов, хотя экспериментальные подтверждения этого не столь однозначны. Керамика $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ обнаруживает аномальное нелинейное поведение сопротивления ρ ниже $T_c = 30$ К. "Диэлектрическое" увеличение ρ наблюдалось при "больших" токах. Значение ρ на несколько порядков величины превышало ρ в нормальной фазе, но рост сопротивления подавлялся магнитным полем, равным критическому полю при "малых" токах через образец. К особенностям этого материала относятся также немонотонная температурная зависимость критического тока и возвратная сверхпроводимость, обнаруживаемая по температурной зависимости сопротивления [114].

В [114], а также в [22], эти эффекты объяснены разделением образца на чередующиеся сверхпроводящую и изолирующую фазы. Поскольку области первой из них связаны друг с другом через области второй, магнитное поле разрушает эту связь, приводя к большому сопротивлению.

5.3. Теоретические проблемы разделения фаз в ВТСП

Прежде всего следует указать, что разделение фаз никоим образом не является необходимым условием для сверхпроводимости: многие ВТСП не обнаруживают этого явления. С другой стороны, многие несверхпроводящие материалы обнаруживают разделение фаз. Таким образом, можно лишь надеяться, что в некоторых случаях разделение фаз создает благоприятные условия для сверхпроводимости, обеспечивая оптимальные магнитное упорядочение (или отсутствие его) и концентрацию носителей заряда.

Можно также ожидать, что сверхпроводимость не может существенно повлиять на разделение фаз, так как сверхпроводящая щель не превышает 0,01 эВ, т.е. мала по сравнению с другими характерными электронными энергиями. Более того, если разделение фаз происходит посредством диффузии примеси, то этот процесс оказывается замороженным при температурах, значительно превышающих температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Иными словами, оно осуществляется в нормальном состоянии материала (например, у $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ с $T_c = 38$ К разделение фаз происходит в окрестности 200 К). Случаи, когда разделение фаз происходит в сверхпроводящем состоянии, пока неизвестны. Это указывает на то, что сам факт сверхпроводимости можно не принимать во внимание при теоретическом рассмотрении разделения фаз.

Если разделение фаз не сводится к неоднородности в распределении примеси, то для его реализации тре-

буется, чтобы затраты энергии на превращение одной фазы в другую были невелики. Это условие может быть выполнено и в немагнитных материалах, если у них состояние решетки легко изменяемо. Как уже указывалось в предыдущем разделе, по-видимому, разделение фаз существует и в немагнитных ВТСП, хотя этот вопрос и требует дополнительных экспериментальных исследований. В частности, надо доказать, что оно не сводится к перераспределению примеси по кристаллу. Если это так, то в них может осуществляться решеточный механизм разделения фаз, варианты которого разработаны в [20–22, 115]. Но рассмотрение этого механизма выходит за пределы предлагаемого обзора.

Касаясь магнитных механизмов разделения фаз, можно ожидать, что в тех случаях, когда сверхпроводник можно описать $s-d$ -моделью со слабой $s-d$ -связью, к нему непосредственно приложима теория, изложенная в разделе 3.2 после ее обобщения на квазидвумерный случай (раздел 5.4). Однако следует иметь в виду, что двухфазное АФМ–ФМ-состояние с носителями заряда, сосредоточенными в ФМ-фазе [3, 4], вряд ли может реализоваться в сверхпроводниках. Синглетное спаривание носителей в ФМ-фазе запрещено, а триплетное, т.е. сосуществование ферромагнетизма и сверхпроводимости, хотя и принципиально возможно, до сих пор никто не наблюдал.

Экспериментальные результаты [111] не противостоят этому утверждению, так как нет никаких доказательств, что ферромагнитные кластеры внутри сверхпроводящей неферромагнитной матрицы сверхпроводящи тоже. Тот факт, что эта матрица содержит высокую концентрацию электронов проводимости, может свидетельствовать о примесном характере разделения фаз в этом материале (раздел 4.2), так как при электронном разделении фаз все носители заряда должны были бы сосредоточиться в ФМ-части кристалла (раздел 3).

Но теория разделения кристалла на изолирующую исходную АФМ-фазу и высокопроводящую новую АФМ- или спин-жидкостную фазу [13, 55] может быть приложена и непосредственно к ВТСП.

Альтернативой $s-d$ -модели в приближении слабой или умеренной $s-d$ -связи являются близкие друг другу модель Хаббарда с сильным межузельным отталкиванием и $t-J$ -модель, весьма часто используемые для описания свойств ВТСП, хотя возможность этого не всегда самоочевидна (см. раздел 2.1). Качественные результаты, вытекающие из этих альтернативных моделей, могут сильно отличаться друг от друга.

Например, в $s-d$ -модели со слабой $s-d$ -связью при малых J возможно одноэлектронное разделение фаз (ферронное состояние, раздел 2.3), а в $t-J$ -модели при малых J оно невозможно. Действительно, если применима модель классического антиферромагнетика с чередующимися спинами вверх и вниз, в пределе очень слабого обмена между магнитными атомами в $t-J$ -модели наиболее энергетически выгоден не феррон, а другая квазичастица. В пионерской работе [116] она была названа квазиосциллятором, а ныне известна под названием магнитная струна.

В отличие от феррона, струна не обладает гигантским магнитным моментом и не имеет ничего общего с гетерофазной автолокализацией. Она соответствует одновременным осцилляциям носителя заряда и магнитного разупорядочения. Разупорядочение состоит в

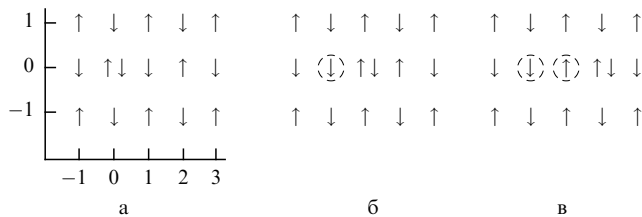


Рис. 16. Магнитная струна (квазиосциллятор) в антиферромагнетике с шахматным упорядочением. Движение электрона проводимости происходит от положения равновесия (0,0)

появлении антифазной магнитной структуры вдоль траектории движения носителя (рис. 16б и рис. 16в). Разупорядочение исчезает, когда носитель возвращается к положению равновесия вдоль той же самой траектории. Положение равновесия само перемещается по кристаллу благодаря нулевым колебаниям спинов и замкнутым траекториям [117].

Если использовать $2d$ -модель Изинга, можно получить, что энергия струны, отсчитанная от "дна зоны проводимости" ($-4|t|$), по порядку величины в $|I/t|^{1/6}$ раз меньше, чем энергия феррона. Аналогичное неравенство получается и для $3d$ -моделей Изинга или Гейзенберга [118]. Соответствующее рассмотрение для $2d$ -модели Гейзенберга пока не проведено, поскольку $2d$ -нулевые колебания спинов в ней очень велики, и классическая модель антиферромагнетика может быть здесь неприменима. Тем не менее большая магнитная анизотропия в плоскостях CuO_2 , обнаруженная в [95], оставляет надежду на применимость модели струны и для ВТСП, если к ним t - J -модель применима вообще. Струны более перспективны для сверхпроводимости, чем ферроны, поскольку они не вызывают появления ферромагнетизма.

Таким образом, даже состояния отдельных носителей заряда неизвестны в $2d$ - t - J -модели с гейзенберговским обменом. Можно лишь ожидать, что из-за сильных нулевых колебаний спинов возможность перехода носителей с атома на атом усилится, и соответственно их тенденция к автолокализации ослабнет еще больше. Еще дальше от своего решения многоэлектронная задача. Тем не менее уже сделаны многочисленные попытки решить проблему разделения фаз в рамках этой модели. Все они соответствуют электронному разделению фаз.

Хронологически первыми в этом направлении были работы [97]. Они практически основаны на модели феррона (раздел 2.3), и авторы утверждают, что их модель отличается от ферронной модели только меньшим размером квазичастиц (на самом деле в [9] ферроны малого радиуса рассмотрены тоже). С ростом числа дырок они образуют перколяционную структуру, ведущую к появлению сверхпроводимости в образце. Такая перколяция напоминает перколяцию, предсказанную в [4] (раздел 3.1, рис. 1).

Разделение на ФМ- и АФМ-фазы в рамках t - J -модели было предложено также в [119], но без учета кулоновского взаимодействия эти результаты могут лишь указывать на тенденцию к нестабильности однородного АФМ-состояния. К сожалению, в [97, 119] не учитывалась возможность состояний носителей заряда типа струн.

Много путаницы вызвала работа [120], сильно повлиявшая на дальнейшие исследования других авторов в этой области. В [120] было исследовано разделение фаз в t - J -модели без учета кулоновского взаимодействия. Были предложены два различных обоснования для возможности не учитывать электростатическое взаимодействие:

1. Электростатические поля могут быть скомпенсированы диффузией примеси (атомов кислорода) в области, где сконцентрированы носители заряда (дырки). Но это означает, что должна рассматриваться задача о примесном разделении фаз (разделы 4.1, 4.2), а в [120] на самом деле рассмотрена задача об электронном разделении фаз; там не учтено взаимодействие между примесными атомами, связанное с неполной компенсацией кулоновских полей ионизированной примеси и дырок, равно как и обмен между дырками.

2. Авторы [120] утверждают, что их работа посвящена свойствам стандартной t - J -модели, которая не включает в себя кулоновское взаимодействие. Но эта модель была разработана для исследования однородных состояний. Для неоднородных состояний она неадекватна: любая адекватная модель должна включать в себя все существенные взаимодействия. Иначе предсказания этой модели не будут иметь ничего общего с реальностью.

Математически результат [120], согласно чему в кристалле должна возникнуть фаза, в которой каждый атом потерял свой электрон, в рамках используемой в [120] модели, вполне разумен. Такой экзотический тип разделения фаз получен в [120] в пределе $|J| \gg |t|$, который тоже имеет чисто математический смысл, поскольку на самом деле (раздел 2.1) J второго порядка, а t — первого порядка по малому перекрытию орбит соседних атомов. Но физически, если бы такая фаза образовалась в реальном кристалле, он бы взорвался из-за гигантских кулоновских сил (см. (9)). Если же попытаться объяснить этот результат примесным разделением фаз, то ясно, что он мог получиться только из-за неучета взаимодействия между примесными атомами, которое как раз и приводит к примесному разделению фаз.

В противоположном пределе в [120] переоткрыто одноферронное состояние, многократно обсуждавшееся выше. Все сказанное там о ферроне в t - J -модели применимо и к [120]. Следует лишь добавить, что разделение фаз в вырожденных полупроводниках — это кооперативное явление, и оно должно рассматриваться не как одноэлектронная, а как многоэлектронная задача.

После публикации работы [120] дальнейшее развитие теории происходило по двум основным направлениям. Некоторые авторы, включая авторов [120], пытались уточнить свои результаты частичным учетом электрон-электронного взаимодействия. В [121, 122] учитывалось взаимодействие между носителями заряда на атомах, являющихся ближайшими соседями друг друга. Хотя такое приближение недостаточно для аппроксимации дальнего кулоновского взаимодействия, тем не менее, это шаг в правильном направлении. Обнаружилось, что уже в этом приближении кулоновское отталкивание препятствует разделению фаз. Сходные качественно результаты были получены в [123] с использованием более сложной модели (см. [124]).

Другие авторы [125–131], чье отношение к чисто математическим моделям более благосклонное, чем

автора этого обзора, продолжали исследование модели Хаббарда с сильным отталкиванием на одном и том же узле и t - J -модели без кулоновского отталкивания. В них получены различные типы разделения фаз, но их фазовые диаграммы, вообще говоря, не всегда и не полностью совпадали с фазовой диаграммой [120].

Однако аналитические результаты этих работ, как и [120], противоречат результатам численных расчетов [132–134]. В частности, в [132] при исследовании $2d$ -модели Хаббарда не обнаружено разделения фаз ни при каких значениях параметров и размерах решетки. В [133] получено, что в рамках t - J -модели разделение фаз при малых J/t не происходит. Этот вывод согласуется с результатами [134], согласно которым в рамках той же модели разделение фаз должно происходить, лишь когда J превышает 4, $1t$. Естественно, учет кулоновского отталкивания привел бы к еще более суровым условиям для разделения фаз.

По существу, результаты [132–134] согласуются и с приведенными выше результатами [118] об отсутствии одноэлектронного разделения фаз в t - J -модели. Естественно их интерпретировать как указание на то, что разделение фаз, полученное в [120, 125–131], является результатом неточного описания состояния носителей заряда в моделях, использованных в этих работах (об отсутствии адекватной теории для них уже говорилось в этом разделе).

В своей последней работе [135] Эмери и Кивельсон утверждают, не приводя никаких доказательств этого и никаких оценок, что при наличии электрон-электронного взаимодействия стационарное разделение фаз невозможно. Если это утверждение относится к t - J -модели, то можно согласиться с ними и лишь добавить, что в t - J -модели оно невозможно и без учета этого взаимодействия. Если же оно носит общий характер, то согласиться с ними никак нельзя. Против этого говорят результаты численных расчетов электронного разделения фаз в s - d -модели, описанные в разделе 3.2. Критики этих расчетов со стороны авторов [135] не было. О правильности данного вывода свидетельствует и эксперимент, представленный в разделах 3.4, 3.5.

Вместо стационарного разделения фаз Эмери и Кивельсон постулировали в [135] флуктуирующее разделение фаз. Поскольку доказательства существования этого явления в [135] не дано, то нет и предмета для его обсуждения в этом обзоре.

До сих пор речь шла о стандартной t - J -модели со взаимодействием между ближайшими соседями. В более общей t - J -модели с фрустрированным обменным взаимодействием (t - J - J' -модель) разделение фаз оказывается принципиально возможным, но происходит оно в результате перехода из старой фазы в новую не электронов проводимости или дырок, а струн [136].

Энергия струны в изинговском $2d$ -антиферромагнетике при "слоистом" упорядочении с $\mathbf{Q} = (\pi, 0)$ оказывается ниже, чем при шахматном с $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ по следующей причине. Как уже упоминалось, двигаясь по антиферромагнитной структуре, электрон оставляет вдоль своей траектории цепочку перевернутых спинов, соответствующую антифазному упорядочению (см. рис. 16). Если электрон движется внутри шахматной структуры, то переход электрона на ближайшего соседа в любом направлении (но не назад) сопровождается возникнове-

нием перевернутого спина на оставленном им атоме. В случае же "слоистого" упорядочения перевернутых спинов при движении электрона вдоль ФМ-"слоев" не возникает. Поэтому среднее число перевернутых спинов при равном удалении от центра равновесия при шахматном упорядочении больше, чем при слоистом. Соответственно в первом случае выше оказывается и обменная энергия, приближенно пропорциональная числу перевернутых спинов.

Как и в случае афмона (раздел 2.4), считается, что в отсутствие носителей заряда шахматная фаза имеет более низкую энергию, чем "слоистая", но разность их энергий прямого обмена $D = 2J_2 - J_1$ очень мала. Тогда автолокализация струны в области "слоистой" фазы приводит к выигрышу в энергии системы порядка F/b , где $F \propto J_2/a$ — "упругая сила" обменного происхождения, действующая на носитель заряда, совершающий колебания относительно положения равновесия, $1/b \propto |t/J_2|^{1/3}a$ — амплитуда колебаний.

Приведенная оценка лишь указывает на возможность одноэлектронного разделения фаз по струнному механизму (по существу, это двойная автолокализация: одна автолокализация — само возникновение струны и вторая автолокализация — переход струны в другую фазу). Для доказательства возможности разделения фаз в вырожденном полупроводнике по аналогичному механизму необходимо рассмотреть многострунную задачу с учетом кулоновского взаимодействия.

5.4. Электронное и примесное разделения фаз в квазидвумерных системах, описываемых s - d -моделью

В этом разделе будет изложено обобщение теории электронного разделения фаз в s - d -модели (разделы 3.1–3.3 и 4.2, 4.3) на квазидвумерные системы типа ВТСП [137]. Рассматривается кристалл, состоящий из плоскостей, электронные перескоки между которыми исключены. Анализ, приведенный в [137], показал, что при электронном разделении фаз наиболее энергетически выгодна геометрия, когда в двухфазном состоянии кристалл представляет собой набор плоско-параллельных сэндвичей. В центре каждого сэндвича находится плоскость с измененным магнитным состоянием, в которой сосредоточены все носители заряда. С обеих сторон от нее расположены плоскости в исходном магнитном состоянии, в которых носителей заряда нет. Каждый такой сэндвич в целом электронейтрален. Если пренебречь для простоты анизотропией диэлектрической проницаемости, то, используя тот же вариационный параметр x (отношение объемов исходной и вновь образованной фаз), что и в изотропном случае, нетрудно получить следующее выражение для энергии системы в расчете на один носитель заряда:

$$H = \frac{E}{N_e} = \chi \pi n (1+x) \frac{a}{m} + \frac{D}{v(1+x)} - U + \frac{\pi}{6} x^2 e^2 a^2 \frac{n(1+x)}{\epsilon}, \quad (27)$$

где χ равно 1 для ФМ-упорядочения и 0,5 для ненамагниченного упорядочения в измененной магнитной фазе, $v = na^3$. Если пренебречь кулоновским взаимодействием, то минимизация (27) по x позволяет получить равновесные H и x в явном виде:

$$x = -1 + \frac{1}{v} \left(\frac{Dma^2}{\pi\chi} \right)^{1/2}, \quad (28)$$

$$H = 2 \left(\frac{\pi\chi D}{a^2 m} \right)^{1/2} - U. \quad (29)$$

Как видно из (29), в пределе $\varepsilon \Rightarrow \infty$ энергия автолокализации H не зависит от электронной плотности v . Условие коллективной автолокализации по (29) гораздо более благоприятно, чем условие одноэлектронной автолокализации (5): при $\chi = 1$ критическое значение U_c глубины потенциальной ямы в первом случае в 1,55 раз ниже, чем во втором, составляя при $D = 0,1$ эВ менее 0,5 эВ. Такие значения U вполне реальны в ВТСП.

Численные расчеты показывают, что кулоновское взаимодействие резко повышает энергию системы только при самых малых v , приводя к энергетической выгоды одноэлектронной автолокализации. Однако с ростом v его роль падает. Так, при $\varepsilon = 10$ и $D = 0,1$ эВ значение U_c уменьшается от 1,695 эВ при $v = 0,01$ ($x = 7,51$) до 0,604 эВ при $v = 0,13$ ($x = 0,9$).

Кулоновские эффекты подавлены при примесном разделении фаз. В отличие от такого разделения фаз в немагнитных полупроводниках, разделение фаз происходит не только из-за взаимодействия между примесными атомами, но и из-за понижения энергии примесных атомов при образовании новой магнитной фазы. Ниже приведено выражение для энергии квазидвумерного примесного металла в уже использованной модели, аналогичное (17), (20) [137]. Оно уточнено по сравнению с моделью желе, которой соответствуют эти выражения, путем более точного учета кулоновского взаимодействия примесных ионов с носителями заряда. Только последние предполагаются распределенными по кристаллу однородно, и энергия их взаимодействия с точечными зарядами ионов находится с использованием сфер Вигнера. Обменная энергия вычисляется с помощью плоских двумерных волн в качестве одноэлектронных состояний, а корреляционная энергия не учитывается вообще. Тогда для энергии примесного металла получается ($\sigma = na$):

$$\lambda = \frac{E}{N} = \frac{2\pi\sigma\chi}{m} - 4\pi^{1/2} G \frac{e^2}{\varepsilon} \sigma^{1/2} \chi^{1/2} - 0,9 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{e^2}{\varepsilon} \left(\frac{\sigma}{a} \right)^{1/3}, \quad G \approx 0,4. \quad (30)$$

Выражения (30), одно из которых подобно (19) дополнено энергией образования новой фазы и энергией электронов в ней, подставляются в (23), (24), и из них находятся условия сосуществования двух различных магнитных фаз с двумя различными содержаниями примеси в них. Для этого необходимо, чтобы получающаяся система уравнений имела физически разумные решения σ_1 и σ_2 для оптимальных поверхностных концентраций в обеих фазах $a^{-2} \gg \sigma_1 > \sigma_2 > 0$. Тогда в интервале концентраций σ между σ_1 и σ_2 обе фазы 1 и 2 могут сосуществовать, а их относительные объемы соответственно равны $(\sigma - \sigma_2)/(\sigma_1 - \sigma_2)$ и $(\sigma_1 - \sigma)/(\sigma_1 - \sigma_2)$.

Численные оценки при реалистических значениях параметров показывают, что такая ситуация возможна. Это означает, что могут сосуществовать две различные магнитные фазы с различными содержаниями примеси,

т.е. два разных типа примесного металла. Одна из этих фаз или даже обе могут быть сверхпроводящими.

Если нетривиальных решений (23), (24) и (30) не существует, то вся примесь сосредоточена в одной из магнитных фаз, а другая фаза изолирующая. Ее объем находится из условия минимума полной энергии системы.

6. Заключение

Как следует из сказанного выше, термодинамически-равновесное разделение фаз — типичное явление для таких материалов, как вырожденные магнитные полупроводники и высокотемпературные сверхпроводники, синтезированные на их основе. Следует различать два типа разделения фаз: электронное, происходящее при замороженной примеси и поэтому равновесное только по носителям заряда и магнитной подсистеме, и примесное, равновесное и по положениям примесных атомов.

Электронное разделение фаз происходит в результате того, что носители заряда создают области новой магнитной фазы, нормально нестабильной в этом кристалле, но в ней их энергия ниже, чем в исходной фазе. Они стабилизируют новую фазу своей концентрацией, области же старой фазы оказываются изолирующими. Если в качестве старой фазы фигурирует антиферромагнитная, то новая фаза может быть ферромагнитной, антиферромагнитной с другим типом упорядочения, магнитно-разупорядоченной и т.д.

Поскольку разделение фаз здесь сопровождается разделением зарядов, кулоновские силы вызывают перемешивание фаз. Детальная геометрия двухфазного состояния зависит от концентрации носителей и степени изотропности кристалла. При относительно малых концентрациях носителей в изотропном кристалле капли высокопроводящей новой фазы образуют почти периодическую структуру внутри изолирующей исходной фазы, и в целом кристалл ведет себя как изолятор. Однако с ростом электронной концентрации доля новой фазы растет, и электронные капли приходят в контакт друг с другом, в результате чего происходит протекание электронной жидкости и новой фазы.

Электронно-неоднородное состояние с разделением фаз является основным состоянием кристалла и родственно кристаллу Вигнера или нелинейной суперпозиции волн плотности заряда и спина. Оно наблюдалось в EuSe, EuTe и других антиферромагнетиках. В сильно анизотропных кристаллах типа ВТСП двухфазное состояние характеризуется плоской геометрией. Электронное разделение фаз, по-видимому, существует в некоторых ВТСП.

Примесное разделение фаз в рассматриваемых материалах происходит одновременно как за счет взаимодействия между примесными атомами, стремящегося установить между ними оптимальное расстояние, так и за счет тенденции атомов, подобно электронам, создать такое магнитное упорядочение, в которых их энергия минимальна. В результате примесь оказывается распределенной по кристаллу неравномерно, и это может сопровождаться возникновением различных магнитных фаз в областях с повышенной и пониженной концентрациями примеси. Однако взаимного заряжения фаз и связанных с ним эффектов тут не происходит. Примес-

ное разделение фаз наблюдается экспериментально как в несверхпроводящих полупроводниках, так и в ряде ВТСП.

Сам по себе факт разделения фаз не имеет прямого отношения к сверхпроводимости, поскольку оно осуществляется и в несверхпроводящих материалах, а в ВТСП оно происходит при температурах значительно выше точки сверхпроводящего перехода. Кроме того, во многих ВТСП оно не обнаружено вообще. Однако разделение фаз способствует сверхпроводимости, создавая для нее оптимальные условия.

Список литературы

1. Нагаев Э Л *Письма в ЖЭТФ* **6** 484 (1967)
2. Нагаев Э Л *ЖЭТФ* **54** 228 (1968)
3. Нагаев Э Л *Письма в ЖЭТФ* **16** 558 (1972)
4. Кашин В А, Нагаев Э Л *ЖЭТФ* **66** 2105 (1974)
5. Лазарев Г Л, Матвеев В М, Нагаев Э Л *ФТТ* **17** 1955 (1975)
6. Нагаев Э Л *Письма в ЖЭТФ* **55** 646 (1992)
7. Nagaev E L *Phys. Lett. A* **170** 454 (1992)
8. Нагаев Э Л *ЖЭТФ* **104** 2483 (1993)
9. Нагаев Э Л *Физика магнитных полупроводников* (М.: Наука, 1979); Nagaev E L *Physics of magnetic semiconductors* (Moscow: Mir, 1983)
10. Нагаев Э Л, Подельщиков А И *ЖЭТФ* **98** 1972 (1990)
11. Nagaev E L, Podel'shchikov A I *Phys. Lett. A* **144** 473 (1990)
12. Nagaev E L J. *Magn. Magn. Mat.* **110** 39 (1992)
13. Nagaev E L, Podel'shchikov A I *Physica C* **205** 91 (1993); Нагаев Э Л *ЖЭТФ* **103** 252 (1993)
14. Vitins J, Wachter P *Phys. Rev. B* **12** 3829 (1975)
15. Vitins J, Wachter P *Solid St. Comm.* **33** 1273 (1977)
16. Oliveira Jr N, Foner S, Shapira Y, Reed T *Phys. Rev. B* **5** 2634 (1972)
17. Shapira Y, Foner S, Oliveira Jr N, Reed T *Phys. Rev. B* **5** 2674 (1972)
18. Shapira Y, Foner S, Oliveira Jr N *Phys. Rev. B* **10** 4765 (1974)
19. Vitins J, Wachter P *Proc. of Intern. Conf. on Magnetism* (Moscow, 1973) vol. 1, p. 140
20. Горьков Л П, Сокол А В *Письма в ЖЭТФ* **46** 333 (1987)
21. Горбачевич А А, Копаяев Ю В, Токатлы И В *Письма в ЖЭТФ* **52** 736 (1990)
22. Горбачевич А А, Копаяев Ю В, Токатлы И В *Письма в ЖЭТФ* **101** 971 (1992)
23. Kastalskii A A, Maltsev S B *Sol. St. Comm.* **17** 107 (1975)
24. Венгалис Б Ю, Кастальский А А, Мальцев С Б *Письма в ЖЭТФ* **22** 7 (1975)
25. Vengalis B, Kastalskii A *Sol. St. Comm.* **30** 13 (1979)
26. Венгалис Б Ю, Кастальский А А *ФТТ* **20** 2753 (1978)
27. Rose Jr J H, Shore H B, Zaremba E *Phys. Rev. Lett.* **37** 354 (1976)
28. Ройтбург А Л *УФН* **113** 69 (1974)
29. Хачатурян А Г *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (М.: Наука, 1974)
30. Nagaev E L *Physica C* **222** 324 (1994)
31. Zhang W, Bennemann K *Phys. Rev. B* **45** 12487 (1992)
32. Кривоглаз М А *УФН* **111** 617 (1973)
33. Нагаев Э Л, Подельщиков А И *ФТТ* **23** 859 (1981)
34. Нагаев Э Л *УФН* **117** 437 (1975)
35. Mott N, Zinamon Z *Rep. Prog. Phys.* **33** 881 (1970)
36. Покровский В Л, Уймин Г В, Хвощенко В Д *Письма в ЖЭТФ* **46** (Приложение) 136 (1987)
37. Лахно В Д, Нагаев Э Л *ФТТ* **18** 259 (1976)
38. Нагаев Э Л, Подельщиков А И *ФТТ* **24** 3033 (1982)
39. Лахно В Д, Нагаев Э Л *ФТТ* **20** 82 (1978)
40. Королева Л И, Нагаев Э Л, Цветкова Н А *ЖЭТФ* **79** 600 (1980)
41. Kozintseva M B, Zil'berwarg V E *Phys. Stat. Sol. B* **74** 199 (1976)
42. Wood R, Mostoller M, Cooke J *Physica C* **165** 97 (1990)
43. Wood R, Abdel-Raouf M *Sol. St. Comm.* **74** 371 (1990)
44. Wood R *Phys. Rev. Lett.* **66** 829 (1991)
45. Wood R, Cooke J *Phys. Rev. B* **45** 5585 (1992)
46. Sabczynski J, Schreiber M, Scherman A *Phys. Rev. B* **48** 543 (1993)
47. Pokrovskii V L, Uimin G V *Physica C* **160** 323 (1989)
48. Aharony A *Phys. Rev. Lett.* **60** 1330 (1988)
49. Королева Л И, Одинцов А Г, Машаев М Х, Сайфуллаева Д А *Письма в ЖЭТФ* **57** 793 (1993)
50. Нагаев Э Л *Письма в ЖЭТФ* **25** 87 (1977)
51. Королева Л И, Шалимова М А *ФТТ* **21** 449 (1979)
52. Нагаев Э Л *ЖЭТФ* **59** 1215 (1970)
53. Запаринный О И, Нагаев Э Л *Письма в ЖЭТФ* **25** 505 (1977)
54. Нагаев Э Л, Подельщиков А И *ЖЭТФ* **86** 1831 (1984)
55. Нагаев Э Л, Подельщиков А И *ЖЭТФ* **104** 3643 (1993)
56. Visscher P *Phys. Rev. B* **10** 943 (1974)
57. Auslender M I, Katsnelson M I *Sol. St. Comm.* **44** 387 (1982)
58. Андреев А Ф *Письма в ЖЭТФ* **24** 608 (1976)
59. Парадишвили И Н *Письма в ЖЭТФ* **28** 276 (1978)
60. Пушкин Д И *Письма в ЖЭТФ* **27** 358 (1978)
61. Фейгельман М В *Письма в ЖЭТФ* **27** 491 (1978)
62. Umehara M J. *Magn. Magn. Mat.* **52** 406 (1985)
63. Umehara M *Phys. Rev. B* **36** 574 (1987)
64. Umehara M *Phys. Rev. B* **39** 7101 (1989)
65. Umehara M *Phys. Rev. B* **41** 2421 (1990)
66. Kasuya T *Sol. St. Comm.* **18** 51 (1976)
67. Nagaev E L *Phys. Rep.* **222** 201 (1992)
68. Gaeta G *Phys. Lett. A* **148** 98 (1990)
69. Нагаев Э Л, Соколова Э Б *ФТТ* **21** 1326 (1979)
70. Осипов В В, Кочев И В *ФТТ* **33** 942 (1991)
71. Osipov V V, Samokhvalov A A, Nagaev E L *Zeits f Phys. B* **96** 31 (1994)
72. Бонч-Бруевич В Л, Звягин И П, Миронов А Г *Доменная электрическая неустойчивость в полупроводниках* (М.: Наука, 1972)
73. Андриянов Д Г, Дроздов С А, Лазарева Г В *ФНТ* **3** 497 (1977)
74. Kamijo A, Katase A, Isikawa Y J. *de Phys. Colloq.* **41** 5 (1980)
75. Wachter P, Kaldis E *Sol. St. Comm.* **34** 241 (1980)
76. Hammel P, Reyes A, Cheong S-W et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 440 (1993)
77. Hirakawa J J. *Phys. Soc. Jpn.* **15** 2063 (1960)
78. Wollan E, Koehler W *Phys. Rev.* **100** 545 (1955)
79. Jonker C, Van Santen J *Physica* **160** 337 (1950); **19** 120 (1953)
80. Tamura S, Kuriyama M *Phys. Lett. A* **70** 469 (1979)
81. Tamura S *Phys. Lett. A* **78** 401 (1980)
82. Изюмов Ю А, Озеров Р П *Магнитная нейтронография* (М.: Наука, 1966)
83. Volger J *Physica* **20** 49 (1954)
84. Троянчук И О *ЖЭТФ* **102** 251 (1992)
85. Bednorz J, Mueller K Z. *Phys. B* **64** 189 (1986)
86. Mueller K, Takashige H, Bednorz J *Phys. Rev. Lett.* **58** 1143 (1987)
87. Jorgensen J, Dabrowski B, Pei S et al. *Phys. Rev. B* **38** 11337 (1988)
88. Dabrowsky B, Jorgensen J, Hinks D. et al. *Physica* **162–164** 99 (1989)
89. Chailout C, Chenavas J, Cheong S et al. *Physica C* **170** 87 (1990)
90. Ueda K, Sugata T, Kohara Y et al. *Sol. St. Comm.* **73** 49 (1990); Kobayashhhi T, Wada S, Shibutani K, Ogawa K J. *Phys. Soc. Jpn.* **58** 3497 (1989)
91. Hammel P, Reyes A, Fisk Z et al. *Phys. Rev. B* **42** 6781 (1990)
92. Ryder J, Midgley P, Exley R et al. *Physica C* **173** 9 (1991); Hundley M, Thompson J, Cheong S-W et al. *Phys. Rev. B* **47** 4062 (1990)
93. Cho J, Chou F, Johnston D *Phys. Rev. Lett.* **70** 222 (1993)
94. Weidinger A, Niedermayer C, Golnik A et al. *Phys. Rev. Lett.* **62** 102 (1989)
95. Thio T, Thurston T, Preyer N et al. *Phys. Rev. B* **38** 905 (1988)
96. Kremer R, Sigmund E, Hizhnyakov V et al. *Zs. Phys. B* **86** 319 (1992); Kremer R, Hizhnyakov V, Sigmund E et al. *Zs. Phys. B* **91** 169 (1993)
97. Hizhnyakov V, Sigmund E *Physica C* **156** 655 (1988); Hizhnyakov V, Kristoffel N, Sigmund E *Physica C* **161** 435 (1989); Hizhnyakov V, Sigmund E, Zavt G *Phys. Rev. B* **44** 12639 (1991); Seibold G, Sigmund E, Hizhnyakov V *Phys. Rev. B* **48** 7537 (1993)
98. Mehring M, in *Phase separation in cuprate superconductors* (Eds K Mueller, G Benedek) (Singapore: World Scientific, 1992); Wuebbeler G, Schirmer O *Phys. St. Sol. B* **174** K21 (1992)
99. Zakharov A A, Nikonov A A, Parfionov O E et al. *Physica C* **223** 157 (1994)
100. Osofsky M, Cohn J, Skelton E et al. *Phys. Rev. B* **45** 4916 (1992)
101. Cava R, Hewat A, Hewat E *Physica C* **165** 419 (1990)

102. Hodges J, Bonville P, Imbert P et al. *Physica C* **184** 270 (1991)
103. Yu G, Heeger A, Stucky G et al. *Sol. St. Comm.* **72** 345 (1992)
104. Yu G, Lee C, Heeger A et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 2581 (1991)
105. Yu G, Lee C, Heeger A et al. *Physica C* **190** 563 (1992)
106. Булаевский Л Н, Панюков С В, Садовский М В *ЖЭТФ* **92** 672 (1987)
107. Коваленко В Ф, Нагаев Э Л *УФН* **148** 561 (1986)
108. Nagaev E L *Phys. Stat. Sol. B* **145** 11 (1988)
109. Mesot J, Allenspach P, Staub U et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 865 (1993)
110. Radaelli P, Segre C, Hinks D, Jorgensen J *Phys. Rev. B* **45** 4923 (1992)
111. Chechersky V, Kopelev N, Beom-hoan O et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 3355 (1993)
112. Reddy P, Ramma Y *Sol. St. Comm.* **74** 377 (1990)
113. Senaris-Rodrigues M, Garcia-Alvarado F, Moran E et al. *Physica C* **162–164** 85 (1989)
114. Аншукова Н В, Гинодман В Б, Головашкин А И и др. *ЖЭТФ* **97** 1635 (1990)
115. Aligia A, Balina M *Phys. Rev. B* **47** 14380 (1993)
116. Булаевский Л Н, Нагаев Э Л, Хомский Д И *ЖЭТФ* **54** 1562 (1968)
117. Нагаев Э Л *ЖЭТФ* **58** 1269 (1970)
118. Haraev Э Л *ЖЭТФ* **100** 961 (1991)
119. Marder M, Papanicolaou N, Psaltakis G *Phys. Rev. B* **41** 6920 (1990)
120. Emery V, Kivelson S, Lin H *Phys. Rev. Lett.* **64** 475 (1990)
121. Kivelson S, Emery V, Lin H *Phys. Rev. B* **42** 6523 (1990)
122. Fehske H, Waas V, Roder H *Sol. St. Comm.* **76** 1333 (1990)
123. Uhrig G, Vlaming R *Phys. Rev. Lett.* **71** 371 (1993)
124. Sudbo A, Schmitt-Rink S, Varma C *Phys. Rev. B* **46** 5548 (1992)
125. Krivnov V, Ovchinnikov A *Phys. Rev. B* **45** 12996 (1992)
126. Angelucci A, Sorella S *Phys. Rev. B* **47** 8858 (1993)
127. Putikka W, Luchini M, Rice T *Phys. Rev. Lett.* **68** 538 (1992)
128. Singh A, Tesanovich Z, Kim J *Phys. Rev. B* **44** 7757 (1991)
129. Carstensen J, Dichtel K *Phys. Rev. B* **46** 11040 (1992)
130. Shiping Feng J. *Phys. C* **5** 115 (1993)
131. Bang Y, Kotliar G, Castellano C et al. *Phys. Rev. B* **43** 13724 (1991)
132. Moreo A, Scalapino D, Dagotto E *Phys. Rev. B* **43** 11442 (1991)
133. Dagotto E, Moreo A, Ortolani F et al. *Phys. Rev. B* **45** 10741 (1992)
134. Waas V, Fehske H, Buettner H *Phys. Rev. B* **48** 9106 (1993)
135. Emery V, Kivelson S *Physica C* **209** 597 (1993)
136. Nagaev E L *Phys. Lett. A* **184** 297 (1994)
137. Nagaev E L *Zeitschrift fuer Physik B* (in press)

PHASE SEPARATION IN HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS AND RELATED MAGNETIC MATERIALS

E.L. Nagaev

Institute of High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences

142092 Troitsk, Moscow Region, Russia

Fax (7-095) 334-00 12

E-mail: tsir@elch.chem.msu.su

Theoretical and experimental results are presented on spontaneous phase separation in nonsuperconducting degenerate magnetic semiconductors and high-temperature cuprate superconductors related to them. The following phenomena are considered: 1) the electronic phase separation, occurring at frozen impurity positions as a result of charge carrier concentration in regions with a changed magnetic ordering, 2) impurity (chemical) phase separation when a nonuniform impurity distribution is simultaneously driven by interaction between impurity atoms and their tendency to concentrate in regions with a changed magnetic ordering.

PACS numbers: **74.72.-h**, **74.90.+n**, **72.20.Dp**, **75.50.Pp**

Bibliography — 137 references

Received 22 February 1994