

537.311.33

## ФЛУКТУОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

*M. A. Кривоглаз*

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение. Примеры флюктуационных состояний в различных системах . . . . .	617
2. Основные уравнения . . . . .	620
3. Флюктуоны в идеальных растворах и в идеальных парамагнетиках . . . . .	624
а) Флюктуационные состояния электронов в идеальных растворах (624). б) Особенности флюктуационных состояний в идеальных системах (627). в) Флюктуоны в идеальных парамагнетиках (631).	
4. Роль прямого взаимодействия. Флюктуоны в ферромагнетиках . . . . .	632
а) Влияние прямого взаимодействия между спинами на образование флюктуонон в магнитных полупроводниках (632). б) Фазоны (638). в) Роль прямого взаимодействия в растворах (639).	
5. Флюктуоны вблизи критических точек и точек фазового перехода второго рода . . . . .	640
6. Кинетические характеристики флюктуонон . . . . .	643
а) Подвижность флюктуонон (643). б) Эффективная масса флюктуонон (645).	
7. Флюктуационные состояния электронных примесных центров и экситонов	646
8. Самопроизвольное диспергирование в системах с внутренними параметрами	648
9. Влияние флюктуонон на свойства полупроводников . . . . .	650
а) Равновесная концентрация флюктуонон, электропроводность и термоэлектродвижущая сила (650). б) Влияние флюктуонон на фазовые превращения (651). в) Влияние флюктуонон на магнитные свойства полупроводников (652). г) Взаимодействие флюктуонон с электромагнитным излучением (652).	
Цитированная литература . . . . .	653

1. ВВЕДЕНИЕ. ПРИМЕРЫ ФЛУКТУОННЫХ СОСТОЯНИЙ  
В РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМАХ

Взаимодействие электрона проводимости со средой в ряде случаев оказывается весьма сильным и может привести к качественному изменению состояния электрона. Этот вопрос детально исследован на примере взаимодействия электронов в ионных кристаллах с колебаниями ионов, приводящего к образованию поляронов (см., например, <sup>1-3</sup>). В зависимости от соотношения между шириной зоны проводимости  $\Delta E$  и энергией поляризации  $E_p$  возникают поляроны большого радиуса, в которых область локализации электрона в полярной потенциальной яме захватывает много ячеек (при  $\Delta E \gg E_p$ ), или поляроны малого радиуса, в которых эта область захватывает одну ячейку (при  $\Delta E \ll E_p$ ).

В неупорядоченных или не полностью упорядоченных системах, например в растворах или в системах с относительно легко изменяющимися внутренними параметрами, могут возникать специальные состояния электронов, в ряде отношений напоминающие автолокализованные состояния полярного типа, но во многом существенно отличающиеся от них. Пусть, например, в полупроводнике возникло флюктуационное изменение концентрации  $c$  или внутреннего параметра  $\eta$ . В отсутствие электронов такая

флуктуация приводит к возрастанию термодинамического потенциала (ТП) системы и через некоторое время, очевидно, «рассосется». Однако при подходящем знаке изменения  $c$  или  $\eta$  она приводит к понижению потенциальной энергии электрона. Если возникающая потенциальная яма оказывается достаточно глубокой и широкой, то электрон локализуется в ней (рис. 1). При локализации энергия электрона понижается, причем в некоторых условиях это понижение может оказаться большим, чем увеличение ТП, связанное с флуктуацией. Тогда возникновение флуктуации, вблизи которой локализован электрон, будет термодинамически выгодным, изменение  $c$  или  $\eta$  станет стационарным и не будет «рассасываться». При определенных значениях параметров радиус электронного состояния оказывается достаточно большим и область локализации электрона захватывает большое число атомов.

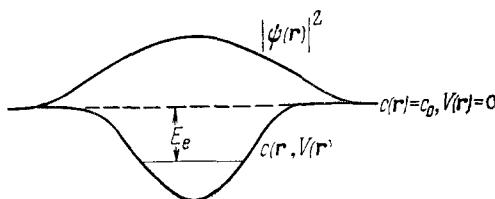


Рис. 1. Образование локализованных электронных состояний с волновой функцией  $\psi(r)$  и энергией  $E_e$  в области с измененной концентрацией  $c(r)$  (или с измененным внутренним параметром), создающей потенциальную яму  $V(r)$ .

ции или внутреннего параметра среды и своим полем поддерживает стационарность этой флуктуации, были названы флюктуонами<sup>4</sup>. В некотором смысле они могут рассматриваться как связанные состояния электрона и флуктуации (причем в «свободном состоянии» флуктуация нестабильна). Теоретически такого типа образования были рассмотрены в работах<sup>4-12</sup>.

Во внешнем электрическом поле на автолокализованный электрон действует сила, передающаяся атомам среды. Эти силы должны вызывать поступательное движение электрона вместе с окружающей его областью измененного внутреннего параметра. Поэтому, если флюктуоны термодинамически выгодны, они могут играть роль носителей тока.

В полупроводниковых растворах (жидких или твердых) флюктуон может образовываться вблизи области повышенной концентрации того из компонентов, с атомами которого электрон сильнее взаимодействует. Возникающий кластер, состоящий преимущественно из атомов одного компонента, оказывается стабильным, даже если прямое взаимодействие между атомами не играет роли. По существу, атомы во флюктуонном кластере связаны силами косвенного взаимодействия, обусловленного автолокализованным электроном.

В магнитных полупроводниках образование флюктуонов может быть связано с обычно значительным обменным взаимодействием электрона проводимости с электронами незаполненных оболочек магнитных атомов. Это взаимодействие приводит к созданию большого эффективного поля, действующего со стороны автолокализованного электрона проводимости на спины магнитных атомов и стремящегося повернуть их параллельно (или антипараллельно) спину электрона. С другой стороны, сам электрон находится в эффективном поле, созданном ориентированными спинами и образующем потенциальную яму, в которой он локализуется, переходя во флюктуонное состояние. Таким образом, в магнитных полупроводниках флюктуон может быть связан с флуктуацией намагниченности, образуя ферромагнитную область в параметрической (рис. 2) или области повышенной намагниченности в ферромагнетике.

Образование флюктуонов должно быть облегчено в системах с легко изменяющимися внутренними параметрами, в которых возникновение

флуктуации не приводит к значительному возрастанию ТП. В частности, вблизи точки фазового перехода первого рода плотности ТП обеих фаз близки и при небольшой межфазной поверхностной энергии флуктуационное образование участка второй фазы приводит к относительно небольшому возрастанию ТП. Если электрон притягивается к такой гетерофазной флуктуации и локализуется вблизи нее, то понижение энергии электрона может скомпенсировать упомянутое увеличение ТП и стабилизировать флуктуацию. Возникающее термодинамически выгодное состояние электрона, локализованного у области второй фазы (неравновесной в отсутствие электрона), было названо фазоном<sup>4</sup>. Фазон является частным случаем флуктуона со специальным типом флуктуирующего внутреннего параметра и характеризуется наличием скачка изменения этого параметра. Фазоны могут возникать также в распадающихся растворах, если изменение концентрации переводит раствор за кривую распада.

Внутренние параметры значительно легче изменяются также в системах, находящихся в критической области, например в растворах вблизи критической точки на кривой распада или в магнетиках вблизи температуры Кюри. В этой области аномально велика обобщенная восприимчивость и внутренний параметр может относительно сильно изменяться под действием сравнительно небольших эффективных полей. Поэтому образование флуктуонов в критической области облегчается и может происходить при выполнении значительно менее жестких критериев, чем вдали от критической точки или точки Кюри.

В частности, образование флуктуонов должно быть облегчено вблизи критической точки газ — жидкость. В этом случае (и вообще в сжатых газах) флуктуон представляет собой область изменения плотности, вблизи которой локализован электрон.

В качестве других примеров можно назвать не полностью упорядоченные молекулярные кристаллы (с ориентационным упорядочением), в которых флуктуоны связаны с флуктуациями дальнего порядка, вещества, в которых легко изменяется ближний порядок, и т. д.

В идейном отношении флуктуоны близки к поляронам и в некотором смысле являются их обобщением. Однако, в то время как в поляронах большого радиуса ионы испытывают лишь небольшие гармонические смещения, во флуктуонах происходит полная перестройка конфигурации атомов или спинов или резкое изменение состава в некоторой области. Существенно, что, в отличие от полярона, зависимость изменения внутреннего параметра от эффективного поля резко нелинейна. Именно это обстоятельство обеспечивает макроскопичность флуктуона при короткодействующем взаимодействии электрона со средой (большой радиус полярона связан с дальнодействием поля поляризации).

В ряде других отношений свойства флуктуонов также оказываются необычными, не имеющими аналогов среди других электронных образований. Так, флуктуоны термодинамически выгодны лишь в ограниченной области температур, обычно не захватывающей низкие температуры, причем переход большинства электронов во флуктуонные состояния может происходить в узком интервале температур и должен восприниматься как размытый фазовый переход в электронной подсистеме (поляронные эффекты проявляются сильнее всего при низких температурах, а с ростом  $T$

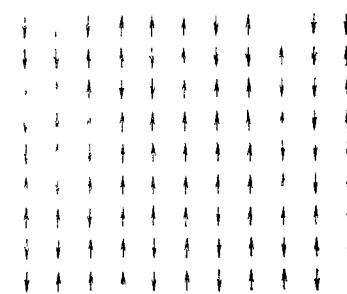


Рис. 2. Область ориентированных спинов вблизи флуктуона в парамагнетике.

в поляронах происходит лишь плавное ослабление степени локализации электрона). Флуктуоны имеют своеобразный механизм подвижности, качественно отличный от механизма подвижности и зонных электронов, и поляронах как большого, так и малого радиуса. Обычно флуктуонные состояния отделены от состояний зонных электронов барьером ТП, так что в системе могут одновременно находиться и флуктуоны, и зонные электроны.

Эти особенности флуктуонов будут рассмотрены ниже сначала на простейшем примере идеальных растворов или парамагнетиков, в которых несущественно прямое взаимодействие между атомами или спинами, а затем будет выяснена роль прямого взаимодействия (гл. 2—4). Специальный случай флуктуонов в критической области обсуждается в гл. 5. Вопрос о кинетических характеристиках флуктуонов излагается в гл. 6.

Взаимодействие электронов с неоднородностями внутренних параметров может качественно изменить состояние не только носителей тока, но и электронов, локализованных у примесных центров. В частности, в кулоновских центрах большого радиуса оказывается возможным существование двух самосогласованных состояний (стабильного и метастабильного), имеющих  $z$ -симметрию, — водородоподобного и флуктуонного типа. Близи определенной температуры должен происходить переход электронов из одного состояния в другое. Самосогласованные флуктуонные состояния различного типа могут иметь также экситоны. Эти вопросы кратко обсуждаются в гл. 7.

Ряд новых эффектов возникает при значительных концентрациях носителей тока. Взаимодействие флуктуонов друг с другом с ростом концентрации сначала приводит к образованию флуктуонных комплексов, содержащих два электрона («бифлуктуоны») или несколько электронов. При достаточно высоких концентрациях, больших предельной, электроны и примесные ионы должны выделяться из рассматриваемой фазы, образуя, например, интерметаллическое соединение. Однако дальнодействующие кулоновские силы приводят к тому, что при концентрациях, меньших предельной, электронам оказывается термодинамически выгодным собраться в большие группы (содержащие, например,  $\sim 10^2$  электронов), играющие роль дисперсных частиц металлического типа. В результате будут возникать равновесные однофазные дисперсные системы. Такие системы рассматриваются в гл. 8.

Наконец, в гл. 9 рассматривается влияние флуктуонов на различные свойства полупроводниковых систем. Переход во флуктуонные состояния, очевидно, может резко изменять все электронные свойства, например электропроводность, гальваномагнитные и термоэлектрические эффекты, спектры поглощения света и фотопроводимость, магнитные свойства полупроводников с нескомпенсированными спинами атомов, а также многие атомарные свойства, например кинетику фазовых превращений, положение линий фазового равновесия и т. д.

## 2. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

При исследовании состояний электронов в неупорядоченных или не полностью упорядоченных системах возможны две постановки задачи. В первой из них рассматривается движение электрона в случайном поле, создаваемом фиксированными в пространстве атомами (см., например, <sup>13, 14</sup>). При второй постановке задачи, используемой ниже для исследования флуктуонов, рассматривается случай относительно высокой подвижности атомов и учитывается, что источники поля сами перераспределяются в результате взаимодействия с автолокализованными электронами. В свя-

зи с этим в дальнейшем будем рассматривать случаи, когда время релаксации среды в небольшой области флуктуонной потенциальной ямы  $\tau_0$  мало по сравнению с временем жизни электрона в этой яме  $\tau'$ :

$$\tau_0 \ll \tau'. \quad (2.1)$$

Рассмотрим основные уравнения, описывающие состояния флукутона, сначала на примере бинарных растворов А — В (твердых или жидкых) с одинаковыми атомными объемами  $v$  компонентов А и В. В макроскопическом приближении состояние раствора описывается заданием распределения концентрации  $c(\mathbf{r})$ , которая в области флукутона значительно отличается от средней концентрации  $c_0 = N_A/N$  ( $N = N_A + N_B$ ;  $N_A$ ,  $N_B$  — числа атомов А и В в растворе).

Создание неоднородного распределения концентрации  $c(\mathbf{r}) — c_0$  приводит к увеличению ТП раствора. Оно может быть подсчитано как минимальная работа  $R$ , необходимая для создания (обратимым образом) такого распределения (см., например, <sup>15</sup>). В случае плавного изменения  $c(\mathbf{r})$

$$R = \int \left\{ \varphi [c(\mathbf{r})] - \varphi (c_0) - \frac{\partial \varphi (c_0)}{\partial c_0} (c(\mathbf{r}) - c_0) + \frac{1}{2} \beta (\nabla c)^2 \right\} d\mathbf{r}; \quad (2.2)$$

здесь  $\varphi (c)$  — плотность ТП раствора; предпоследний член в (2.2) появляется из-за того, что при перераспределении атомов А их общее число  $N_A$  остается неизменным (атомы А переносятся к флукутону из удаленной области с концентрацией  $c_0$ ), а последний член учитывает неоднородность концентрации.

Неупорядоченность раствора приводит к сдвигу и к размытию зоны проводимости (см., например, <sup>13, 14</sup>). Однако из приведенных ниже результатов следует, что флукутоны большого радиуса могут возникать при сравнительно небольшой разности энергий взаимодействия электрона с атомами А и В. В этом случае область размытия (за исключением далеких хвостов плотности состояний) относительно невелика и с достаточной точностью можно считать, что перенормированная граница спектра совпадает с дном зоны проводимости идеального кристалла со средней потенциальной энергией (см. стр. 629). Выберем эту границу за нуль отсчета энергии электрона и положим для простоты, что ее положение линейно зависит от концентрации.

Тогда потенциальная энергия электрона в области измененной концентрации равна

$$V(\mathbf{r}) = A [c(\mathbf{r}) - c_0]. \quad (2.3)$$

Если константа  $|A|$  достаточно велика,  $V(\mathbf{r}) < 0$  и возникающая потенциальная яма достаточно широка, то электрон локализуется в этой потенциальной яме и его энергия  $E_e$  отрицательна.

Изменение ТП всей системы (раствор + электрон) при изменении концентрации и локализации электрона в образующейся потенциальной яме, т. е. при переходе электрона с дна зоны проводимости во флукутонное состояние, равно  $R + E_e$  \*). Энергия электрона  $E_e [c(\mathbf{r})]$  при заданном изменении концентрации  $c(\mathbf{r}) — c_0$  в адиабатическом приближении может быть определена как минимум по классу нормированных функций  $\psi(\mathbf{r})$  функционала  $E_e [c(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r})]$ , равного квантовомеханическому среднему оператору энергии. Стационарное распределение концентрации во флукутоне соответствует минимуму функционала  $R [c(\mathbf{r})] + E_e [c(\mathbf{r})]$  по  $c(\mathbf{r})$ .

\*) Такое выражение для изменения ТП справедливо в адиабатическом приближении, если можно пренебречь изменением межатомного взаимодействия в растворе, обусловленным электроном. Ниже будет показано (см. стр. 629), что в определенном приближении это оправдано.

Поэтому изменение ТП системы  $\Delta\Phi$  при образовании локализованного флюктуона с фиксированным положением центра тяжести, волновая функция электрона  $\psi(\mathbf{r})$  и изменение концентрации  $c(\mathbf{r}) - c_0$  могут быть определены из условия минимума (по  $\psi$  и  $c$ ) функционала  $I[\psi(\mathbf{r}), c(\mathbf{r})]$ :

$$\Delta\Phi = \min_{\psi, c} I[\psi, c], \quad I = E_e + R = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla\psi|^2 d\mathbf{r} + \\ + A \int \{c(\mathbf{r}) - c_0\} |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + R[c(\mathbf{r})]. \quad (2.4)$$

Первые два слагаемых в  $I$  определяют средние кинетическую и потенциальную энергии электрона,  $m$  обозначает его эффективную массу (для простоты принят квадратичный и изотропный закон дисперсии).

Функционал (2.4) можно минимизировать по  $\psi$  и  $c$  в любом порядке. Очевидно, удобнее сначала найти условие минимума по  $c(\mathbf{r})$  при заданном  $\psi(\mathbf{r})$ . Согласно (2.2), (2.4) это условие имеет вид

$$\frac{\partial\varphi[c(\mathbf{r})]}{\partial c(\mathbf{r})} - \frac{\partial\varphi(c_0)}{\partial c_0} - \beta \Delta c(\mathbf{r}) \perp \cdot A |\psi(\mathbf{r})|^2 = 0. \quad (2.5)$$

Уравнение (2.5) определяет распределение концентрации  $c[\psi(\mathbf{r})]$  в эффективном поле  $A |\psi|^2$ , создаваемом автолокализованным электроном. Как следует из приведенных ниже примеров, для различных конкретных видов зависимости  $\varphi(c)$  уравнение (2.5) можно решить и найти  $c[\psi(\mathbf{r})]$  в явном виде (макроскопичность задачи обычно позволяет опустить член  $-\beta \Delta c$ ).

Подставляя затем это значение  $c[\psi(\mathbf{r})]$ , соответствующее минимуму  $I$  по  $c$ , в (2.4), получим функционал  $I[\psi]$ , зависящий только от одной неизвестной функции  $\psi(\mathbf{r})$ :

$$I[\psi] = \min_c I[\psi, c] = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla\psi|^2 d\mathbf{r} + \\ + A \int \{c[\psi(\mathbf{r})] - c_0\} |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + R[c[\psi(\mathbf{r})]]. \quad (2.6)$$

Основному состоянию флюктуона соответствует сферически-симметрическая волновая функция. Поэтому  $I[\psi]$  можно рассматривать как функционал от функции только одной переменной. Минимум такого функционала, в принципе, всегда можно найти либо численно, решая соответствующее уравнение Эйлера (оно оказывается существенно нелинейным), либо используя прямые вариационные методы. Этим решается задача определения стационарных распределений  $\psi(\mathbf{r})$  и  $c(\mathbf{r})$ , а также  $\Delta\Phi$ .

Таким же образом можно составить основные уравнения, описывающие флюктуоны в магнитных полупроводниках, содержащих атомы переходных или редкоземельных элементов с нескомпенсированными спинами. Образование области измененной намагниченности вблизи флюктуона здесь может быть обусловлено обменным  $s - d$ - или  $s - f$ -взаимодействием этих спинов и спина электрона проводимости<sup>16</sup>. В рассматриваемом макроскопическом приближении можно считать, что в основном состоянии спин электрона ориентирован параллельно или антипараллельно (в зависимости от знака константы обменного взаимодействия) направлению преимущественной ориентации спинов атомов — направлению оси  $Oz$ . Это означает, что в спинорной волновой функции электрона учитывается только одна компонента. Такое приближение, а также адиабатическое приближение, позволяющее рассматривать быстрое движение электрона в поле фиксированных спинов, оправдываются ниже.

Рассматривая направление спина электрона, соответствующее его нижайшей энергии, можно считать потенциальную энергию обменного взаимодействия электрона с неоднородным изменением намагниченности

$M_z(\mathbf{r})$  ( $M_x = M_y = 0$ ) отрицательной, охарактеризовать ее константой взаимодействия  $A$  и записать в виде

$$V(\mathbf{r}) = -A \frac{M_z(\mathbf{r}) - M_0}{M^0}. \quad (2.7)$$

Здесь энергия отсчитывается от дна зоны проводимости идеального кристалла со средними магнитными моментами атомов, соответствующими равновесному значению намагниченности  $M_0 = M_0(T)$  ( $M^0 = M_0(T = 0)$ ).

Определяя энергию электрона в этом поле и изменение ТП при создании неоднородности намагниченности, как при выводе формулы (2.4) (т. е. используя адиабатическое приближение), найдем функционал  $I[\psi(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})]$ , минимум которого определяет  $\Delta\Phi$ , стационарное распределение  $M_z(\mathbf{r})$  и  $\psi(\mathbf{r})$ :

$$I[\psi(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})] = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} - \frac{A}{M^0} \int [M_z(\mathbf{r}) - M_0] |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \int \left\{ \varphi[\mathbf{M}(\mathbf{r})] - \varphi(\mathbf{M}_0) + \frac{1}{2} \beta (\nabla\mathbf{M})^2 \right\} d\mathbf{r}. \quad (2.8)$$

Последний член выписан для кубического кристалла. Определение минимума функционала (2.8) по  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  при заданной  $\psi(\mathbf{r})$  эквивалентно задаче определения намагниченности в эффективном поле  $\mathbf{H}_e[\psi(\mathbf{r})]$ , обусловленном обменным взаимодействием с электроном и равном

$$H_{ez}[\psi(\mathbf{r})] = \frac{A}{M^0} |\psi(\mathbf{r})|^2, \quad H_{ex} = H_{ey} = 0. \quad (2.9)$$

При заданной температуре распределение  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  и сумма

$$\varphi[\mathbf{M}(\mathbf{r})] - A |\psi|^2 \frac{M_z}{M^0} = \varphi[\mathbf{M}(\mathbf{r})] - \mathbf{H}_e \mathbf{M} \equiv \varphi_H\{\mathbf{H}_e[\psi]\}$$

однозначно определяются полем  $\mathbf{H}_e(\mathbf{r})$ , причем в пренебрежении последним членом в (2.8)  $\varphi_H\{\mathbf{H}_e[\psi]\}$  имеет смысл плотности ТП магнетика в однородном внешнем поле  $\mathbf{H}_e$ . Подставляя такое значение намагниченности в (2.8), получим зависящий только от волновой функции функционал  $I[\psi(\mathbf{r})]$ , аналогичный функционалу (2.6):

$$I[\psi(\mathbf{r})] = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla\psi|^2 d\mathbf{r} + \int \left\{ \varphi_H[\mathbf{H}_e[\psi(\mathbf{r})]] - \varphi_H(0) + \mathbf{H}_e \mathbf{M}_0 + \frac{1}{2} \beta (\nabla\mathbf{M}[\psi])^2 \right\} d\mathbf{r}. \quad (2.10)$$

В газах потенциальную энергию электрона, связанную с изменением плотности  $\rho(\mathbf{r}) - \rho_0$  ( $\rho_0$  — плотность газа вдали от флюктуона), можно записать в виде

$$V(\mathbf{r}) = A_g \frac{\rho(\mathbf{r}) - \rho_0}{\rho_0}, \quad (2.11)$$

аналогичном формуле (2.3) для раствора. Поэтому все результаты теории флюктуонов в растворах могут быть перенесены и на случай газов, если в формулах произвести замену (и использовав соответствующее выражение для  $R\{\varphi(\mathbf{r})\}$ )

$$\frac{c(\mathbf{r})}{c_0} \rightarrow \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0}, \quad A c_0 \rightarrow A_g. \quad (2.12)$$

Следует, однако, иметь в виду, что «локальный» подход, использованный в формуле (2.2) для  $R$ , применим только в достаточно плотных газах, когда длина свободного пробега атомов  $l_a$  мала по сравнению с эффективным радиусом флюктуона  $r_0$ :

$$l_a \ll r_0. \quad (2.13)$$

Приведенные выражения для  $\Delta\Phi$  определены для фиксированного распределения  $c(\mathbf{r})$  или  $M_z(\mathbf{r})$ , соответствующего минимуму ТП. Однако  $\Delta\Phi$  может иметь почти такие же значения, лежащие в интервале  $\sim kT$ , при различных близких функциях  $c(\mathbf{r})$  или  $M_z(\mathbf{r})$ , соответствующих вариациям формы флюктуона и распределений атомов (спинов) внутри него. Эти вариации должны дать вклад в сумму состояний и в ТП, который можно учесть добавлением слагаемого  $-kT \ln \alpha$  к  $\Delta\Phi$  (в немагнитных кристаллах  $\alpha$  включает также спиновый фактор 2).

Вычисление  $\alpha$  представляет трудную задачу и пока не проведено. На основании качественных соображений можно ожидать, что вдали от критических точек  $\alpha$  слабо зависит от температуры и по порядку величины, по-видимому, мало отличается от единицы. В газах, а также в случае флюктуонов относительно слабой связи, возникающих в критической области (см. гл. 5),  $\alpha$  может заметно зависеть от расстояния до критической точки и отличаться от единицы. Во всяком случае  $-kT \ln \alpha$  слабее зависит от  $T$ , чем  $\Delta\Phi$ .

Расчет ТП выше был проведен для неподвижного флюктуона, находящегося в определенной области пространства. Следует еще учесть возможность трансляционного движения флюктуонов. В случае поляронов при низких температурах это сводится к учету вклада в сумму состояний кинетической энергии поляронов. Однако флюктуоны фактически не имеют длины свободного пробега (эффективная длина пробега меньше их радиуса; см. гл. 6). Поэтому вклад в ТП Ф системы  $N_f$  флюктуонов, обусловленный трансляционным движением, связан с возможностью перестановок центров флюктуонов по  $N$  ячейкам. Определяя число таких перестановок и учитывая упомянутый выше вклад вариаций параметра  $-kT N_f \ln \alpha$ , получим

$$\Phi = N_f \Delta\Phi - N_f kT \ln \frac{e\alpha N}{N_f} . \quad (2.14)$$

Из приведенных ниже результатов следует, что флюктуонное состояние обычно отделено потенциальным барьером от состояния зонного электрона. Поэтому в системе могут одновременно находиться и флюктуоны, и зонные электроны (одни из них в метастабильном состоянии). Отношение  $N_f$  к числу зонных электронов  $N_e$  можно найти, принимая во внимание формулу (2.14), выражение для ТП зонных электронов

$$\Phi_e = N_e kT \ln \left[ \frac{N_e}{2eNv} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \right]$$

и учитывая, что при переходе электрона из зоны проводимости во флюктуонное состояние суммарный ТП в равновесии должен оставаться неизменным:

$$\frac{N_f}{N_e} = \frac{\alpha\zeta}{2} \exp \left( -\frac{\Delta\Phi}{kT} \right),$$

$$\zeta = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mkTv^{2/3}} \right)^{3/2} \sim \left( \frac{\Delta E}{kT} \right)^{3/2}, \quad \Delta E \sim \frac{5\hbar^2}{mv^{2/3}} . \quad (2.15)$$

В кристаллах  $\Delta E$  обозначает ширину зоны проводимости.

### 3. ФЛУКТУОНЫ В ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ И В ИДЕАЛЬНЫХ ПАРАМАГНЕТИКАХ

а) Флюктуонные состояния электронов в идеальных растворах. Из приведенных общих формул следует, что особенности флюктуонов в различных системах определяются видом зависимости плотности ТП от концентрации или внутреннего параметра.

В качестве простейших примеров, следуя<sup>4</sup>, рассмотрим сначала флуктуоны в идеальных системах (растворах или парамагнетиках), в которых можно пренебречь прямым взаимодействием атомов или спинов в отсутствие электрона.

В твердых растворах

$$\varphi(c) = \frac{kT}{v} [c \ln c + (1-c) \ln (1-c)], \quad \beta = 0. \quad (3.1)$$

Приближенно эта формула применима также для жидкых растворов. Подставляя выражение (3.1) в (2.5), найдем стационарное распределение концентрации в поле локализованного электрона внутри флукутона:

$$c(\mathbf{r}) = c_0 \left[ c_0 + (1-c_0) \exp \left( -\frac{Av}{kT} |\psi|^2 \right) \right]^{-1}. \quad (3.2)$$

Функционал (2.6), минимум которого определяет равновесные характеристики флукутона, как следует из (2.2), (3.1), (3.2), имеет вид

$$I[\psi] = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla \psi|^2 d\mathbf{r} - Ac_0 - \frac{kT}{v} \int \ln \left[ 1 - c_0 + c_0 \exp \left( -\frac{Av}{kT} |\psi|^2 \right) \right] d\mathbf{r}. \quad (3.3)$$

Для определенности будем здесь считать, что  $A > 0$  (случай  $A < 0$  сводится к случаю  $A > 0$  заменой  $c_0 \rightarrow 1 - c_0$ ).

Минимум функционала (3.3) проще всего найти при помощи прямого вариационного метода. Используем простейшую аппроксимацию для  $\psi(\mathbf{r})$ :

$$\psi(\mathbf{r}) = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2). \quad (3.4)$$

Эта волновая функция является точной для основного состояния осциллятора и дает несколько завышенное значение  $\Delta\Phi$  для электрона во флукутоной потенциальной яме. Однако, как показывает анализ, аппроксимация (3.4) обычно приводит к небольшой погрешности (порядка нескольких процентов) вычисляемых физических величин. Во всяком случае прямой вариационный метод дает качественно правильные результаты.

После подстановки (3.4) в (3.3) функционал  $I[\psi]$  сводится к функции одной переменной  $a$ , обратно пропорциональной эффективному объему флукутона:

$$I[\psi] = I(a) = -Ac_0 + \frac{4}{3\sqrt{\pi}} A \left[ B \left( \frac{kT}{A} \right)^{2/3} a^{2/3} + b \frac{1}{a} f(a) \right], \quad (3.5)$$

$$a = \frac{Av}{kT} \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/2}, \quad b = \frac{c_0}{1-c_0}, \quad B = \frac{9\pi^{3/2}}{16} \frac{\hbar^2}{mv^{2/3}A} \sim \frac{\Delta E}{2A},$$

$$f(a) = \int_0^a \frac{e^{-x}}{1+be^{-x}} \left( \ln \frac{a}{x} \right)^{3/2} dx. \quad (3.6)$$

Функция

$$f(a) \approx \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{a}{1+b} \left[ 1 - \frac{a}{4\sqrt{2}(1+b)} \right]$$

при  $a \ll 1 + b$ ;  $f(a) \sim 1$  при  $a \sim 1$ ,  $b \sim 1$  и  $f(a) \approx b^{-1} \ln(1 + b) (\ln a)^{3/2}$  при  $a \gg \ln(1 + b)$ . Таблицы этой функции при  $b = 1$  и при  $b \ll 1$  приведены в <sup>4</sup>.

Энергия электрона при этом согласно (2.4), (3.2) может быть записана в виде

$$E_e = E_e(a) = -Ac_0 + \frac{4}{3\sqrt{\pi}} A \left[ B \left( \frac{kT}{A} \right)^{2/3} a^{2/3} + b f'(a) \right]. \quad (3.7)$$

Очевидно, что о флуктуационных состояниях можно говорить только при  $E_e < 0$ . Более того, для того чтобы вклад стационарного изменения концентрации (3.2) превышал вклад флуктуационных изменений и чтобы роль последних сводилась лишь к появлению величины  $\alpha \sim 1$  в (2.14), а также для возможности пренебрежения вкладом возбужденных состояний электрона в флуктуационной яме должно выполняться условие

$$-E_e \gg kT. \quad (3.8)$$

Стационарное состояние электрона определяется минимумом функции  $I(a)$ . Поведение этой функции различно при разных температурах

(рис. 3). В области малых  $a$  в (3.5) преобладает член  $\sim a^{2/3}$ , и при увеличении  $a$   $I(a)$  всегда растет от значения  $I(0) = 0$ . При достаточно высоких температурах такой монотонный рост  $I(a)$  продолжается при всех  $a$  (кривая 1 на рис. 3; пунктиром на этом рисунке указаны не имеющие физического смысла участки кривых, где  $E_e(a) > 0$  или где не выполнено условие (3.8)). В этой области температур флуктуационные состояния отсутствуют, даже как метастабильные, и электроны находятся в зонных состояниях.

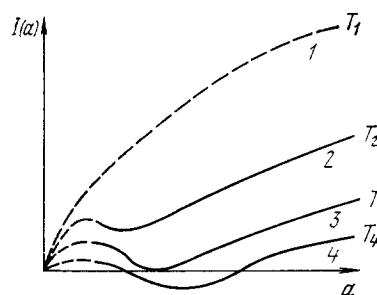


Рис. 3. Примерные кривые зависимости  $I(a)$  в идеальных растворах или парамагнетиках при различных температурах  $T_1 > T_2 > T_3 = T^* > T_4$ .

на рис. 3). Теперь наряду с зонными электронами, которым соответствует точка  $a = 0$  (бесконечно большой радиус волновой функции), появляются также флуктуоны, находящиеся, однако, в термодинамически менее выгодном метастабильном состоянии.

С уменьшением температуры минимум  $I(a)$  понижается, пока при некоторой температуре  $T^*$  он не коснется оси абсцисс (кривая 3 на рис. 3). При этом  $\Delta\Phi = 0$  и, в соответствии с (2.15) ( $\zeta \gg 1$ ), почти все электроны оказываются во флуктуационных состояниях. При дальнейшем понижении температуры в идеальном растворе  $\Delta\Phi$  продолжает уменьшаться (кривая 4 на рис. 3).

Из условия  $I'(a) = 0$  (при  $I''(a) > 0$ ) можно найти значение  $a = a_0$ , соответствующее минимуму функции  $I(a)$  при данных значениях  $B$  и  $kT/A$ , а затем изменение ТП при образовании флуктуона  $\Delta\Phi = I(a_0)$ , энергию электрона  $E_e = E_e(a_0)$ , а также эффективное число атомов внутри флуктуона  $n$  и его эффективный радиус  $r_0$ , которые естественно определить соотношениями

$$\frac{4\pi}{3} r_0^3 |\psi(0)|^2 = 1, \quad n = \frac{4\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} = \frac{1}{|\psi(0)|^2 v}. \quad (3.9)$$

Эти величины можно записать в виде

$$\begin{aligned} a_0 &= \gamma_1(a_0) \left( \frac{b}{B} \right)^{3/5} \left( \frac{A}{kT} \right)^{2/5}, \quad n = \frac{1}{\gamma_1(a_0)} \left( \frac{B}{b} \frac{A}{kT} \right)^{3/5}, \\ \Delta\Phi &= -Ac_0 + \gamma_2(a_0) B^{3/5} b^{2/5} \left( \frac{kT}{A} \right)^{2/5} A, \\ E_e &= -Ac_0 + \gamma_3(a_0) B^{3/5} b^{2/5} \left( \frac{kT}{A} \right)^{2/5} A, \end{aligned} \quad (3.10)$$

где

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \left[ \frac{3}{2} (f - a_0 f') \right]^{3/5}, \quad \gamma_2 = \frac{4}{3 \sqrt[3]{\pi}} \left( \gamma_1^{2/3} + \frac{f}{\gamma_1} \right), \\ \gamma_3 &= \frac{4}{3 \sqrt[3]{\pi}} \left( \gamma_1^{2/3} + \frac{a_0 f'}{\gamma_1} \right). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Величины  $\gamma_i = \gamma_i(a_0)$  протабулированы в работе <sup>4</sup>.

Из формулы (3.10) и таблиц  $\gamma_i$  можно найти температуру  $T^*$ , при которой  $\Delta\Phi$  обращается в нуль, и эффективное число атомов во флюктуоне  $n$ :

$$\begin{aligned} kT^* &= 0,0040 \left( A \frac{mv^{2/3}}{\hbar^2} \right)^{3/2} A \sim \frac{1}{20} \left( \frac{A}{\Delta E} \right)^{3/2} A \quad (b=1), \\ kT^* &\sim \frac{1}{30 \ln(1+b)} \left( \frac{A}{\Delta E} \right)^{3/2} A \quad (b \geq 1), \quad kT^* \sim \frac{1}{10} b^{3/2} \left( \frac{A}{\Delta E} \right)^{3/2} A \quad (b \ll 1), \\ n &\approx 50 \left( \frac{\hbar^2}{mv^{2/3} A} \right)^{3/2} \sim 3 \left( \frac{\Delta E}{A} \right)^{3/2} \quad (b=1, T=T^*), \\ n(T^*) &\sim 3 \left( \frac{\Delta E}{A} \right)^{3/2} \quad (b \geq 1), \quad n(T^*) \sim 3b^{-3/2} \left( \frac{\Delta E}{A} \right)^{3/2} \quad (b \ll 1), \\ n(T) &\sim \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta E}{kT} \right)^{3/5} \quad (T \ll T^*, b \sim 1). \end{aligned} \quad (3.12)$$

При заданной температуре  $T < T^*$  ( $c_0 = 1/2$ )  $\Delta\Phi$  обращается в нуль при некоторых концентрациях  $c_1^* < 1/2$  и  $c_2^* > 1/2$ .

б) Особенности флюктуонных состояний в идеальных системах. Из оценки (3.13) видно, что флюктуоны большого радиуса с  $n \gg 1$  при  $T \sim T^*$  должны образовываться в растворах, для которых выполняется условие

$$\Delta E \gg A. \quad (3.14)$$

В этих системах для температур  $T < T^*$  автоматически удовлетворяется также условие

$$A \gg 20 kT \quad (3.15)$$

и выполняется критерий (3.8) ( $E_e = -0,12A$  при  $T = T^*$ ,  $b = 1$ ). Естественно, что при этом рассматриваемые температуры должны лежать значительно выше кривой распада или упорядочения раствора, чтобы можно было пренебречь прямым взаимодействием атомов (см. гл. 4).

Приведенные оценки  $T^*$  и  $n$  (без численных множителей) нетрудно получить также из элементарных качественных соображений. Для этого следует учесть, что при выполнении условия (3.14) потенциальные ямы отдельных атомов раствора недостаточно глубоки для образования локализованных состояний электрона. Такие состояния могут возникать только вблизи групп из достаточно большого числа  $n$  атомов, когда кинетическая энергия электрона  $\sim \hbar^2/mr_0^2 \sim \Delta E n^{-2/3}$  станет меньшей, чем взятая с обратным знаком потенциальная энергия  $\sim A$ . Это образование термодинамически выгодно, если увеличение ТП  $\sim nkT$  при объединении  $n$  атомов

идеального раствора (с  $c_0 \sim 1/2$ ) в группу будет меньше, чем понижение энергии  $\sim A$  при локализации электрона. Отсюда и получаются оценки  $T^*$  и  $n(T^*)$ .

Особенностью флуктуонов в идеальных растворах является резкое изменение концентрации в области локализации электрона. Как следует из формул (3.2), (3.12), (3.13), при  $A > 0$  в центре флуктуона

$$c(0) \ll c_0 \quad (3.16)$$

(при  $A < 0$   $c(0)$  близко к единице и  $1 - c(0) \ll 1 - c_0$ ). При этом потенциальная энергия в центре флуктуона принимает минимальное возможное значение  $-Ac_0$ . При понижении температуры область такой низкой потенциальной энергии, как видно из (3.2), расширяется. Вследствие этого объем флуктуона  $nv$  растет как  $T^{-3/5}$ , а энергия электрона и  $\Delta\Phi$  понижаются, стремясь к предельным значениям  $-Ac_0$  и отличаясь от них на слагаемые, пропорциональные  $T^{2/5}$  (в пренебрежении слабой зависимостью от  $T$  логарифмических факторов).

То обстоятельство, что изменение концентрации  $c - c_0$  нелинейно зависит от эффективного поля  $A |\psi|^2$  и оно ограничено предельным значением  $-c_0$  (как и относительно небольшая глубина потенциальной ямы), собственно, и обусловливает (при выполнении условия (3.14)) макроскопичность флукутона, в котором локализованное электронное состояние может возникнуть только за счет расширения, а не углубления потенциальной ямы. В этом отношении рассматриваемая задача существенно отличается от задачи электрон-фононного взаимодействия, где в гармоническом приближении потенциальная яма может неограниченно углубляться и при короткодействующих силах (в гомеополярных кристаллах) могут возникать автолокализованные состояния только малого радиуса<sup>17</sup>. Поляроны же большого радиуса могут образовываться только в ионных кристаллах за счет дальнодействующих сил.

Поскольку при выполнении условия (3.14) в (2.15)  $\zeta \gg 1$ , температура перехода во флукутоные состояния, при которой  $N_f = N_e$ , лежит при  $\Delta\Phi > 0$  несколько выше  $T^*$ . Однако так как при  $T \approx T^*$ ,  $c_0 = 1/2$

$$\frac{\partial\Delta\Phi}{\partial T} \approx \frac{2}{5T^*} (\Delta\Phi + Ac_0) \approx nk,$$

сдвиг температуры  $\frac{1}{n} T^* \ln \frac{\alpha\zeta}{2} \sim \frac{5T^*}{2n} \ln n$  мал по сравнению с  $T^*$ .

Существенно, что переход большинства электронов во флукутоные состояния происходит в узком интервале температур. Действительно, как следует из (2.15) и из приведенной оценки  $\partial\Delta\Phi/\partial T$ , разность температур  $\delta T$ , при которых  $N_f/N_e$  меняется от значения  $1/3$  до  $3$ , равна

$$\delta T \approx \frac{2.2}{n} T^* \ll T^*. \quad (3.17)$$

Это означает, что переход во флукутоные состояния должен восприниматься как размытый фазовый переход первого рода. При таком переходе должны резко изменяться различные свойства полупроводника (см. гл. 9). В частности, электронная теплоемкость должна иметь пик с высотой  $\sim N_f (\partial\Delta\Phi/\partial T) T^*/\delta T \sim N_f n^2 k$ . Такого типа резкие переходы в автолокализованные состояния не имеют места ни в поляронах, ни в других образованиях поляронного типа.

Поскольку флукутоные состояния отделены барьером ТП от зонных состояний (см. рис. 3), образование флукутонов может происходить достаточно медленно. С этой точки зрения флукутоны будут легче образовы-

ваться в жидких растворах, где подвижность атомов больше. Как следует из (3.5), высота барьера  $I_{\max}$  при  $c_0 \sim 1/2$  имеет порядок величины

$$\frac{I_{\max}}{kT} \sim 5 \left( \frac{\Delta E}{A} \right)^3 \frac{kT}{A}, \quad (3.18)$$

т. е.  $I_{\max}/kT \sim (1/4) (\Delta E/A)^{3/2} \sim (1/10)n$  при  $T = T^*$  и падает пропорционально  $T$  с понижением температуры.

Хотя прямое взаимодействие между атомами в идеальных растворах отсутствует, однако локализованный электрон может приводить к значительному косвенному взаимодействию между ними. Такое взаимодействие возникает при микроскопическом описании изменения концентрации. При этом распределение атомов на узлах решетки характеризуется величинами  $c_s - \bar{c}_s$  ( $\bar{c}_s = 1,0$ , если на  $s$ -м узле находится соответственно атом А или В;  $\bar{c}_s$  — среднее значение  $c_s$  в поле  $A|\psi|^2$ ). Во втором приближении теории возмущений энергия локализованного электрона оказывается зависящей от заполнения пар различных узлов  $s, s'$  атомами А или В. В адиабатическом приближении это соответствует косвенному взаимодействию между атомами. Взаимодействие такого типа, как нетрудно показать, имеет большой радиус  $\sim r_0$  и порядок величины

$$-\left\{ \frac{A^2}{\Delta E} v |\psi(0)|^2 \frac{v^{1/3}}{|\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_{s'}|} \exp\left[-\alpha_1 \left(\frac{A}{\Delta E}\right)^{1/2} \frac{|\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_{s'}|}{v^{1/3}}\right] + \right. \\ \left. + \alpha_2 A v^2 |\psi(0)|^4 \right\} (c_s - \bar{c}_s) (c_{s'} - \bar{c}_{s'}) \quad (|\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_{s'}| < r_0, \alpha_i \sim 1). \quad (3.19)$$

Взаимодействие (3.19) приводит к вкладу в  $\Delta\Phi$ , который в первом приближении термодинамической теории возмущений обращается в нуль, а во втором приближении по порядку оказывается меньшим, чем  $A/n(T^*) \ll A$ . Для флюктуона большого радиуса это приводит к малым поправкам вычисляемых величин.

Выполнение условия (3.14) необходимо также для того, чтобы была применима линейная аппроксимация (2.3) потенциальной энергии электрона. Эта аппроксимация естественным образом получается при расчете по теории возмущений перенормированной границы энергетической зоны в областях с концентрациями  $c(r)$  и  $c_0$  в первом приближении относительно малой разности энергий взаимодействия электрона с атомами А и В. Во втором приближении теории возмущений сдвиг границы и соответствующая поправка к  $V(r)$  нелинейно зависит от  $c(r)$ , но эта поправка имеет порядок  $A^2/\Delta E \ll A$  и при выполнении условия (3.14) мала. При этом можно пренебречь также вкладом размытия края зоны в свободную энергию зонных электронов. Нарушения линейной зависимости (2.3) могут быть связаны также с многочастичными эффектами влияния типа соседних атомов на энергию взаимодействия данного атома с электроном, с зависимостью атомного объема от состава раствора и т. д. Однако нелинейные члены в (2.3) не должны влиять на приведенные качественные результаты и, по-видимому, приводят к небольшим количественным поправкам, особенно в системах, где положение края зоны проводимости почти линейно зависит от состава.

Другая физическая ситуация возникает в случае, когда условие (3.14) не выполняется. Из формулы (3.13) видно, что при  $|A| \sim \Delta E$  в области  $T \sim T^* n \sim 1$ , т. е. макроскопические флюктуоны не образуются. Это непосредственно связано с тем обстоятельством, что при  $|A|$ , больших некоторого предельного значения  $\sim \Delta E$ , уже вблизи единичных примесных атомов А в кристалле В (или В в кристалле А) возникают локализованные электронные состояния. При заметной концентрации  $c_0$  (или  $1 - c_0$ ) и  $\Delta E \gg kT$  лишь малая часть термически возбужденных электронов находится в «зонах» состояниях и температура  $T^*$  не имеет смысла.

Однако при достаточной подвижности атомов выполняется условие (2.1), и в этом случае следует иметь в виду, что энергия электрона понижается, если он оказывается вблизи комплекса из нескольких атомов. Поэтому при не очень высоких температурах, когда выполнены условия

$$|A| > \Delta E \gg 20kT \text{ при } c_0 \sim 1/2$$

или

$$A > \Delta E \gg 30kT |\ln(1 - c_0)| \text{ при } 1 - c_0 \ll 1, A > 0, \quad (3.20)$$

электрону термодинамически выгодно образовать комплекс, содержащий большое число атомов  $n$ . Как и в случае выполнения условия (3.14), величина  $n$  определяется формулами (3.10) или (3.13) (при  $T \ll T^*$ ). Температурная зависимость  $\Delta\Phi$  и  $E_e$  при  $|A| > \Delta E$  также может быть определена по формулам (3.10). Однако теперь эти величины определяются только с точностью до константы, поскольку положение границы зонного спектра не может быть сколько-нибудь строго определено. Изменение концентрации в соответствии с (3.16) также оказывается большим. Заметим, что хотя при  $|A| \sim \Delta E$ ,  $n \sim 1$  метод эффективной массы неприменим, при малых  $T$  и  $n \gg 1$  кинетическая энергия электрона  $\Delta E \cdot n^{-2/3} \ll \Delta E$  и в случае широкой запрещенной зоны  $E_0 \gg |A|$  условие применимости этого метода снова выполняется.

Таким образом, хотя при  $|A| \sim \Delta E$  (или  $|A| \gg \Delta E$ ) не существует температуры резкого перехода электронов во флюктуационные состояния и при  $T < T^* \sim \Delta E/20k$  ( $c_0 \sim 1/2$ ) происходит лишь постепенное увеличение размера комплексов, вблизи которых локализуются электроны \*), но в интервале температур (3.20) возникают такого же типа флюктуационные состояния, как при выполнении условия (3.14).

Приведенные результаты теории флюктуонов получены в предположении о локальной связи (2.3) между изменениями концентрации и потенциальной энергии электрона. Они справедливы для систем, в которых радиус  $r^0$  разности энергий взаимодействия электрона с атомами раствора  $w(r)$  мал по сравнению с радиусом флюктуона  $r_0 \sim (nv)^{1/3} \sim v^{1/3} (\Delta E/A)^{1/2}$  (при  $T \sim T^*$ ), то связь между  $V(r)$  и  $c(r) - c_0$  становится нелокальной и результаты должны измениться. Этот случай был рассмотрен в работе <sup>18</sup> (несколько упрощенно), а затем в <sup>12</sup>.

В случае больших  $r^0$  радиус флюктуонов, возникающих при температуре перехода  $T^*$ , также имеет порядок  $r^0$ , а изменение концентрации  $|c(0) - c_0|$  относительно невелико (а не  $\sim 1$ , как в локальной теории):

$$kT^* \sim \frac{1}{10} c_0 (1 - c_0) \frac{A}{\Delta E} \frac{v^{1/3}}{r^0} \mathcal{A}, \quad r_0 \sim r^0, \quad |c(0) - c_0| \sim \frac{\Delta E}{A} \frac{v^{2/3}}{(r^0)^2} \ll 1 \left( r^0 \gg v^{1/3} \left( \frac{\Delta E}{A} \right)^{1/2} \right), \quad (3.21)$$

где  $\mathcal{A} = \int w(r) dr$ . При понижении температуры изменение концентрации  $|c(0) - c_0|$  сначала увеличивается, потенциальная яма углубляется и  $r_0$  падает (по закону  $T^{1/4}$ ). Однако при некоторой температуре  $kT \sim c_0 (1 - c_0) A v / (r^0)^3$  концентрация в центре флюктуона достигает максимального возможного значения  $|c(0) - c_0| \sim 1$ , и после этого понижение температуры приводит к росту  $r_0$ , пропорциональному  $T^{-1/4}$ . Наконец, при  $kT \sim \frac{1}{10} \Delta E [v^{5/3} / (r^0)^5] \left[ \ln \left( \frac{A}{kT} \frac{v}{(r^0)^3} \right) \right]^{3/2}$  радиус флюктуона снова станет  $\sim r^0$ , а при более низких температурах  $r_0 \gg r^0$  и становятся применимыми результаты локальной теории (см. подробнее <sup>12</sup>).

Другой подход к задаче о взаимодействии электрона с флюктуационными неоднородностями в идеальной неупорядоченной системе был использован в работе <sup>6</sup>. Было учтено, что ниже перенормированной размытой границы зонного спектра возникают флюктуационные энергетические уровни. При выполнении условия (3.14) такие уровни соответствуют флюктуациям в относительно больших объемах и в макроскопическом приближении каждой энергии электрона  $E_e$  соответствует определенное макроскопическое изменение концентрации и определенная вероятность  $p_0(E_e)$  возникновения такой флюктуации <sup>19-21</sup>. Распределение электронов на флюктуационных уровнях определяется произведением  $p(E_e) = p_0(E_e) \exp(-E_e/kT)$ . Для каждой температуры можно найти энергию  $E_e = E_e(T)$ , при которой величина

$$\Delta F(E_e) = -kT \ln p(E_e) = E_e - kT \ln p_0(E_e) \quad (3.22)$$

минимальна, а также соответствующее изменение концентрации и волновую функцию электрона. Эти состояния при рассматриваемой температуре будут наиболее вероятными.

Такая постановка задачи соответствует скорее случаю, когда электрон находится в поле фиксированных атомов и за время своей жизни в потенциальной яме не успевает вызвать согласованное перераспределение атомов, как это предполагалось в рассмотрен-

\*). При достаточно малых  $c_0 \approx b \ll 1$  и  $A \sim \Delta E$ , как видно из (3.13), (3.17),  $n(T^*) \sim 3b^{-3/2} \gg 1$ ,  $\delta T \sim b^{3/2} T^* \ll T^*$ , т. е. переход во флюктуационные состояния оказывается резким. Эти оценки сохраняются и при  $A \gg \Delta E$ .

ном выше случае выполнения условия (2.1). Соответственно зависимость  $\Delta F(E_e)$ , вообще говоря, не совпадает с зависимостью  $\Delta\Phi(E_e)$ , которая могла бы быть получена по приведенным выше формулам. Однако можно показать, что для энергии  $E_{em}$ , определяемой из условия  $\partial\Delta F(E_e)/\partial E_e = 0$ , значения  $\Delta F(E_{em})$  и  $\Delta\Phi$  совпадают, а уравнения для  $\psi(r)$  и  $c(r)$  получаются такими же, как при рассмотренной выше постановке задачи. Поэтому результаты рассмотрения равновесных состояний флуктуонов обоими методами оказываются одинаковыми.

Таким образом, в работе<sup>6</sup> был подробно исследован случай малой концентрации  $1 - c_0 \ll 1$ , когда флуктуонные потенциальные ямы имеют почти прямоугольную форму (последнее видно также из формулы (3.2)). Были рассмотрены не только трехмерная, но также одномерная и двумерная задачи. Особенностью последних случаев является отсутствие барьера ТП для образования флуктуона.

Поскольку результаты расчета  $\Delta\Phi$  в системах с высокой и низкой подвижностью атомов совпадают, при малых концентрациях носителей тока формула (2.15), определяющая долю электронов во флуктуонных состояниях, применима не только при выполнении условия (2.1), но и при произвольном соотношении между  $\tau_0$  и  $\tau'$ . Однако если  $\tau_0 \gg \tau'$  и флуктуации состава заморожены, то состояния флуктуонного типа могут осуществляться лишь вблизи уже сформировавшихся флуктуаций. Поэтому формула (2.15) применима, только если  $N_f/N$  мало по сравнению с концентрацией необходимых флуктуаций  $p_0 \sim \exp(-\Delta\Phi_p/kT)$  ( $\Delta\Phi_p$  — изменение ТП при создании флуктуаций в отсутствие электрона). Если же число электронов больше числа мест с подготовленными флуктуациями, то при  $\tau_0 \gg \tau'$  формула (2.15) неприменима. С другой стороны, при достаточно малых  $\tau_0$  электрон за свое время жизни успевает создать стационарную флуктуацию, необходимую для возникновения флуктуонных состояний, и приведенные результаты применимы и при значительных концентрациях носителей тока. Заметим, что вопрос о кинетике перехода электронов во флуктуонные состояния детально не исследован. Можно лишь думать, что высота барьера, определяющего температурную зависимость этой кинетики, имеет порядок  $I_{\max}$ .

в) Флуктуоны в идеальных парамагнетиках. Рассмотрим теперь флуктуоны в идеальных парамагнетиках<sup>4, 5</sup>, возникающие в результате обменного взаимодействия электрона проводимости с магнитными атомами. Состояние флуктуона в этом случае определяется условием минимума функционала (2.10). В идеальных парамагнетиках отсутствует прямое взаимодействие между спинами магнитных атомов,  $\beta = 0$ , а плотность ТП  $\varphi_H(H_e)$  в эффективном поле  $H_e$  (2.9) в случае чисто спинового парамагнетизма определяется формулой

$$\varphi_H = -\frac{kT}{v} \ln \sum_{m=-S}^S \exp \left( -\frac{\mu H_e}{kTS} m \right) = -A |\psi|^2 - \frac{kT}{v} \ln \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{Av}{SkT} |\psi|^2 (2S+1) \right] \right\} + \frac{kT}{v} \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{Av}{SkT} |\psi|^2 \right) \right], \quad (3.23)$$

где  $S$  — спин атома,  $\mu = vM^0$  — его магнитный момент и рассматриваются кристаллы с одним магнитным атомом в ячейке.

Подставляя выражение (3.23) в (2.10) и используя пробную функцию (3.4), можно свести задачу минимизации функционала  $I[\psi]$  к задаче нахождения минимума функции  $I(a)$ , определяемой формулами (3.5), (3.6), если в них провести замену

$$c_0 \rightarrow S, \quad b \rightarrow 1, \quad A \rightarrow \frac{A}{S}, \quad f(a) \rightarrow f_p(a) = \int_0^a dx \left( \ln \frac{a}{x} \right)^{3/2} \left[ \frac{1}{e^x - 1} - \frac{2S+1}{e^{(2S+1)x} - 1} \right]. \quad (3.24)$$

Функция  $f_p(a) \approx \frac{3\sqrt{\pi}}{4} aS \left[ 1 - \frac{1}{12\sqrt{2}} a(S+1) \right]$  при  $a(S+1) \ll 1$ ,  $f_p(a) \sim 1$  при  $a(S+1) \sim 1$  и  $f_p(a) \approx (\ln a)^{3/2} \ln(2S+1)$  при  $a \gg 1$ . Таблицы  $f_p(a)$  и  $f'_p(a)$  при различных  $S$  приведены в<sup>5</sup>.

Соответственно стационарные значения  $\Delta\Phi$ ,  $E_e$  и  $n$  для флуктуонов в идеальном парамагнетике определяются формулами (3.10), (3.11), в которых также надо провести замену (3.24).

Для случая спина  $S = 1/2$ , как видно из (3.24), после замены  $A$  на 24 задача о флуктуоне в идеальном парамагнетике в точности совпадает с задачей о флуктуоне в идеальном растворе с концентрацией  $c_0 = 1/2$ , так что проведенное выше исследование применимо и к парамагнетикам. По порядку величины сделанные оценки применимы также к парамагнетикам с  $S \sim 1$ . Если, например,  $S = 1/2$ ,  $\Delta E = 5 \text{ эв}$ ,  $A = 0,5 \text{ эв}$ , то согласно (3.12), (3.13)  $T^* \sim 50^\circ \text{K}$ ,  $n(T^*) \sim 30$ ,  $n(T = 5^\circ \text{K}) \sim 100$ . Из-за малого времени релаксации спинов флуктуоны в магнетиках могут легко возникать даже при наличии барьера ТГ. Существенно, что в парамагнетиках изменение намагниченности в центре флуктуона близко к намагниченности насыщения при  $T = 0$ :

$$M_z(0) \approx M^0, \quad (3.25)$$

т. е. флуктуон образует как бы ферромагнитную область в парамагнитном кристалле (см. рис. 2).

Распределение намагниченности  $M_z(\mathbf{r})$  создает магнитный момент  $M_f$ , параллельный спину электрона. Величина  $M_f$  может рассматриваться как перенормированный момент электрона, который при образовании флуктуона оказывается значительно большим, чем истинный магнитный момент. В идеальном парамагнетике

$$M_f = \int M_z(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{2\mu}{\sqrt{\pi} S^2} \frac{f_{1p}(a_0)}{a_0} \frac{A}{kT},$$

$$f_{1p}(x) = \int_0^a \frac{dx}{x} \left( \ln \frac{a}{x} \right)^{1/2} \left[ S - \frac{1}{e^x - 1} + \frac{2S + 1}{e^{(2S+1)x} - 1} \right]. \quad (3.26)$$

При  $S \sim 1$ ,  $T \sim T^*$  по порядку величины  $M_f \sim n\mu$ . Ориентация  $M_f$  определяется полем магнитной анизотропии.

#### 4. РОЛЬ ПРЯМОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. ФЛУКТУОНЫ В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ

а) Влияние прямого взаимодействия между спинами на образование флуктуонов в магнитных полупроводниках. В реальных системах всегда имеется определенное прямое взаимодействие между атомами или спинами. Приближенно им можно пренебречь при температурах, высоких по сравнению с температурой упорядочения или распада раствора или температурой Кюри (Нееля) магнетика  $T_c$ . Поэтому приведенные выше результаты для флуктуонов в идеальных системах применимы, только если  $T^* \gg T_c$ , т. е. если (при  $S \sim 1$ ) выполнено условие

$$\kappa = \frac{1}{7} \frac{A}{\Delta E} \left( \frac{A}{kT_c} \right)^{2/3} \gg 1. \quad (4.1)$$

Согласно (3.14) при этом  $A \gg 20kT_c$ .

Однако даже в этом случае при температурах  $T \sim T_c \ll T^*$  будет сказываться прямое взаимодействие. С понижением температуры оно приводит к возникновению ближнего, а затем и дальнего порядка в системе (или к распаду раствора). Характер дальнего порядка и непосредственно прямое взаимодействие существенно влияют на зависимость внутреннего параметра от создаваемого электроном эффективного поля и потому изменяют условия образования и особенности флуктуонов.

Рассмотрим эти эффекты сначала на примере флюктуонов в магнетиках с положительным прямым обменом, считая, что  $s$  —  $d$ - или  $s$  —  $f$ -обменное взаимодействие велико, так что выполняется условие (4.1), но вместе с тем зона проводимости достаточно широкая, так что одновременно выполняется условие (3.14)<sup>5, 10</sup>. При  $T < T_c$  такие магнетики переходят в ферромагнитное состояние и в них возникает спонтанная намагниченность  $M_0(T)$  вдоль некоторой оси  $Oz$ .

Исследуем сначала флюктуоны в ферромагнетиках при сравнительно низких температурах, когда применимо приближение спиновых волн. Тогда плотность ТП  $\varphi_H(H_e)$  и намагниченность  $M_z(H_e)$  можно записать в виде

$$\varphi_H = E_0 - M^0 H_{ez} + \frac{kT}{8\pi^3} \int \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{kT} \right) \right] d\mathbf{k},$$

$$M^0 - M_z = \frac{g\mu_B}{8\pi^3} \int n_{\mathbf{k}} d\mathbf{k}. \quad (4.2)$$

Здесь  $E_0$  — энергия основного состояния ферромагнетика в отсутствие поля,  $M^0 = M_0(0) = \frac{\mu}{v}$ ,  $g$  — фактор спектроскопического расщепления (для чисто спинового магнетизма  $g = 2$ ),  $\mu_B$  — магнетон Бора. Энергию спиновой волны  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  в кубическом ферромагнетике, учитывая лишь главное — обменное — взаимодействие, можно определить по формуле

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_s}, \quad \hbar\omega_0 = g\mu_B |H_e| = g \frac{\mu_B v}{\mu} A |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (4.3)$$

Рассматривая флюктуон в макроскопическом приближении, можно подставить в формулу (2.10) выражение для  $\varphi_H$  с локальным полем  $H_e[\psi(\mathbf{r})]$  (и локальным спектром спиновых волн), зависящим от координат, и пренебречь последним членом в (2.10). Погрешность этого приближения обсуждается ниже. Используя аппроксимацию (3.4) для  $\psi(\mathbf{r})$  и учитывая (4.2), (4.3), сведем функционал (2.10) к функции

$$I(a) = -\zeta \left( \frac{3}{2} \right) A' \left( \frac{T}{\theta} \right)^{3/2} + \frac{4}{3\sqrt{\pi}} A' \left( \frac{T}{\theta} \right)^{3/2} \times$$

$$\times \left[ B \left( \frac{kT}{A'} \right)^{2/3} \left( \frac{\theta}{T} \right)^{3/2} a^{2/3} + \frac{4}{a} f_F(a) \right] \quad \left( T \ll \frac{T_c}{S} \right), \quad (4.4)$$

где

$$A' = g \frac{\mu_B}{\mu} A, \quad \theta = \frac{2\pi\hbar^2}{kM_s v^{2/3}} \sim \frac{2\pi T_c}{S+1},$$

$$f_F(a) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{5/2}} \int_0^{an} \left( \ln \frac{an}{x} \right)^{3/2} e^{-x} dx,$$
(4.5)

а  $B$  и  $a$  определяются формулами (3.6) с  $A$ , замененным на  $A'$ .

Функции  $f_F(a)$  и  $f'_F(a)$  протабулированы в<sup>5</sup>. При больших и малых  $a$   $f_F(a)$  стремится к пределам

$$f_F(a) \approx \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \zeta \left( \frac{3}{2} \right) a - \pi \left( \frac{2}{3} a \right)^{3/2} \quad (a \ll 1),$$

$$f_F(a) \approx \zeta \left( \frac{5}{2} \right) (\ln a)^{3/2} \left( 1 + \frac{1,30}{\ln a} \right) \quad (a \gg 1). \quad (4.6)$$

В отличие от случая идеальных парамагнетиков, в случае ферромагнетиков в гармоническом приближении для спиновых волн функция

$I(a)$  не имеет максимума и, как видно из (4.4), (4.6), убывает с ростом  $a$  от точки  $a = 0$  ( $I(0) = 0$ ), достигая минимума при некотором значении  $a = a_0$  (рис. 4). Значения  $a_0$ ,  $\Delta\Phi$  и эффективного числа атомов в флюктуоне  $n$  (см. (3.9)), соответствующие минимуму  $I(a)$ , т. е. стационарному состоянию флюктуона, можно записать в виде

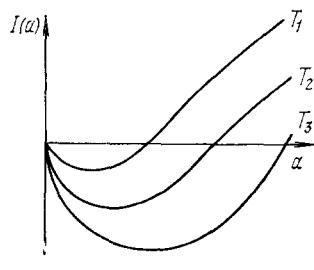


Рис. 4. Примерные кривые зависимости  $I(a)$  в ферромагнетиках при различных температурах  $T_1 < T_2 < T_3$ .

$$\Delta\Phi = -\zeta\left(\frac{3}{2}\right)A'\left(\frac{T}{\theta}\right)^{3/2} + \gamma_2(a_0)B^{3/5}A'\left(\frac{T}{\theta}\right)^{3/5}\left(\frac{kT}{A'}\right)^{2/5},$$

$$n = \frac{1}{a_0} \frac{A'}{kT} = \frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{A'}{kT} B\right)^{3/5} \left(\frac{\theta}{T}\right)^{9/10}. \quad (4.7)$$

В аналогичной формуле для  $E_e$   $\gamma_2(a_0)$  заменено на  $\gamma_3(a_0)$ . При этом величины  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  выражаются через  $f_F(a_0)$  по формулам (3.11). При не очень низких температурах, пока  $a_0 \geq 1$ ,  $\gamma_1$

слабо зависят от  $T$ . При этом по порядку величины

$$n \sim \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^{3/5} \left(\frac{\theta}{T}\right)^{9/10}, \quad \Delta\Phi + \zeta\left(\frac{3}{2}\right)A'\left(\frac{T}{\theta}\right)^{3/2} \sim 2\left(\frac{T}{\theta}\right)^{3/5}\left(\frac{kT}{\Delta E}\right)^{2/5} \Delta E,$$

$$M^0 - M_z(0) \ll M^0 - M_0 \quad \left(\frac{T_c}{S} \gg T \geq \left(\frac{\Delta E}{A'}\right)^{6/5} \left(\frac{k\theta}{A'}\right)^{4/5} \theta\right). \quad (4.8)$$

В этом интервале температур, как и в идеальных парамагнетиках, эффективное поле изменяет намагниченность в области центра флюктуона почти до максимального значения  $M^0$ . Теперь, однако, радиус флюктуона уменьшается (как  $T^{-1/2}$ ) не при понижении температуры, а при ее повышении.

При более низких температурах уравнение  $I'(a) = 0$  имеет решение при  $a_0 \ll 1$  и можно использовать разложение (4.6) для  $f_F(a)$ . Тогда формулы для  $I(a)$ ,  $\Delta\Phi$ ,  $E_e$  и  $n$  упрощаются:

$$\Delta\Phi = \frac{1}{3}E_e = -\frac{\pi^3\sqrt{\pi}}{81} \frac{11}{B^3} \left(\frac{A'}{kT}\right)^2 \left(\frac{T}{\theta}\right)^6 A',$$

$$n = \frac{1}{a_0} \frac{A'}{kT} = \left(\frac{6}{\pi^2}\right)^3 B^6 \frac{(k\theta)^9}{A'^3 (kT)^6} \quad \left(T \ll \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta E}{A'}\right)^{6/5} \left(\frac{k\theta}{A'}\right)^{4/5} \theta\right). \quad (4.9)$$

Изменение намагниченности в области флюктуона в этом случае имеет порядок  $M_z(0) - M_0 \sim (M^0 - M_0) \sqrt{a_0} \ll M^0 - M_0$  и относительно невелико.

Из формул (4.9) видно, что с понижением температуры  $|\Delta\Phi|$  и энергия электрона  $|E_e|$  быстро уменьшаются. При некоторой температуре  $|E_e|$  становится порядка  $kT$ . В области температуры  $T_1^*$ , имеющей порядок величины

$$T_1^* \sim 20 \frac{\Delta E k T_c}{A^2} \left(\frac{S}{S+1}\right)^2 T_c, \quad (4.10)$$

перестает выполняться условие (3.8), позволяющее использовать примененный способ описания флюктуона, в частности адиабатическое приближение. (При  $|E_e| > kT$  критерий применимости этого приближения выполнен для спиновых волн, возбужденных при данной температуре.) При более низких температурах нельзя говорить о флюктуонных состоя-

ниях электронов. Они находятся в состояниях зонного типа с перенормированной энергией и магнитным моментом (за счет взаимодействия со спиновыми волнами), и для расчета следует использовать какой-либо вариант теории возмущений, учитывая малость концентрации магнонов. Такой расчет при помощи улучшенной теории возмущений (для случая  $A \gg kT_c$ ,  $T \ll T_1^*$ ) позволил найти верхнюю границу температурного интервала зонных состояний <sup>22</sup>. Она оказалась совпадающей с нижней границей интервала флуктуационных состояний (4.10).

Характер перехода электронов из флуктуационных состояний в зонные вблизи нижней границы  $T_1^*$  оказывается существенно не таким, как вблизи верхней границы  $T^*$ . В то время как вблизи  $T^*$  производная  $|\partial \Delta\Phi/\partial T| \sim kn \gg k$  и переход происходит в узком интервале температур (3.17) как размытый фазовый переход первого рода, вблизи  $T_1^*$ , как видно из (4.9), (4.10),  $|\partial \Delta\Phi/\partial T| \sim |E_e|/T \sim k$ . Поэтому переход электронов во флуктуационные состояния происходит с постепенным понижением энергии в сравнительно широком интервале температур  $\delta T_1 \sim T_1^*/3$  (численно  $\delta T_1$  не очень велико из-за очень сильной температурной зависимости  $\Delta\Phi$  и  $E_e \sim T^6$ ). Этот переход напоминает плавный переход электронов в ионных кристаллах из поляронных в зонные состояния <sup>23</sup>, но в то время как в случае поляронов автолокализация происходит при понижении температуры, в случае флуктуонов в ферромагнетиках — при ее повышении. Фактически отсутствие барьера ТII для флуктуонов в ферромагнетиках и указанный характер перехода при  $T_1^*$  связаны со специфической зависимостью  $M_0(T, H) — M_0(T, 0) \sim \sqrt{H}$  (при малых  $H$ ) в ферромагнитной области.

Таким образом, при учете прямого ферромагнитного взаимодействия образование флуктуонов оказывается возможным в ограниченном интервале температур

$$T_1^* < T < T^*, \quad 0 < T_1^* < T_c, \quad T^* > T_c, \quad (4.11)$$

который охватывает температуру Кюри, но не простирается до абсолютного нуля (рис. 5). Физически это связано с тем, что при  $T = 0$  спины атомов и так параллельны (или антипараллельны) спину электрона и какой-либо поворот спинов приводит лишь к повышению энергии электрона, лежащего в более низкой спиновой подзоне (электроны в верхней подзоне могли бы переходить во флуктуационные состояния и при  $T \rightarrow 0$ , но их равновесная доля экспоненциально мала). При  $T \sim T_1^*$ , когда уже имеется заметный спиновый беспорядок, образование области почти параллельных спинов может привести к возникновению флуктуационных состояний с достаточно низкой энергией. Дальнейшее повышение температуры в ферромагнитной области, увеличивая спиновый беспорядок, приводит к увеличению возможного понижения потенциальной энергии электрона и, в соответствии с (4.8), (4.9), делает флуктуационные состояния еще более выгодными термодинамически. Наоборот, в парамагнитной области основным эффектом при повышении температуры оказывается увеличение спиновой части  $\Delta\Phi$ , которое делает флуктуационные состояния все менее выгодными, пока при  $T \approx T^*$  электроны не перейдут в зонные состояния.

Для того чтобы было применимо использованное макроскопическое описание флуктуона, длина волны большинства спиновых волн,

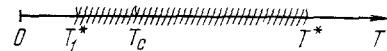


Рис. 5. Температурная область существования флуктуонов в ферромагнитных полупроводниках.

возбужденных при данной температуре, должна быть мала по сравнению с размером флуктуона, т. е. должно выполняться условие

$$(M_s kT)^{1/2} (nv)^{1/3} \hbar^{-1} \gg 1, \text{ или } n^{1/3} (T/\theta)^{1/2} \gg 1.$$

Учитывая выражения (4.8), (4.9) для  $n$ , найдем, что это условие выполняется. С помощью приведенных оценок (4.8) — (4.10) легко также убедиться, что отброшенный в (2.10) последний член

$$\frac{1}{2} \int \beta (\nabla M)^2 d\mathbf{r} \sim \beta (M_z(0) - M_0)^2 (nv)^{1/3} \quad (\beta \sim k\theta (4\pi (M^0)^2 v^{1/3})^{-1})$$

действительно мал по сравнению с другими членами в выражении для  $\Delta\Phi$ , например по сравнению со средней потенциальной энергией электрона  $\sim A (M_z(0) - M_0)/M^0$ .

Как и в идеальных системах, локализованный электрон приводит к косвенному взаимодействию типа (3.19) между спинами (для электронных состояний большого радиуса это взаимодействие было рассмотрено в работе<sup>24</sup>), изменяющему спектр спиновых возбуждений. Однако, как можно показать, используя результаты<sup>24</sup>, это взаимодействие приводит к вкладу в энергию спиновой волны значительно меньшему, чем  $\hbar\omega_0$ . При низких температурах в области применимости формул (4.9)  $\hbar\omega_0 \sim a_0 kT \ll kT \sim \varepsilon_k$  и косвенное взаимодействие приводит к поправкам высшего порядка малости как в энергию спиновой волны (по сравнению с вкладом прямого взаимодействия), так и в характеристики флуктуонов. При более высоких температурах, когда  $a_0 \gg 1$ , такое косвенное взаимодействие может дать не меньший вклад в энергию спиновой волны, чем прямое (но намного меньший, чем  $\hbar\omega_0$ ). Это обстоятельство влияет, однако, только на члены в  $\Phi_H$  и в  $I[\psi]$ , и без того экспоненциально малые (из-за большой щели  $\hbar\omega_0$  в спектре), и потому приводит лишь к малым поправкам в  $\Delta\Phi$  (см. дополнение при корректуре 1 на стр. 653). Образование флуктуона в ферромагнетике, как и в парамагнетике, вызывает аномально большое изменение намагниченности, связанное с электроном:

$$M_f = \int [M_z(\mathbf{r}) - M_0] d\mathbf{r} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} g\mu_B \frac{1}{a} f_{1F}(a) \frac{A'}{kT} \left( \frac{T}{\theta} \right)^{3/2} \gg \mu, \quad (4.12)$$

где

$$f_{1F}(a) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{3/2}} \int_0^{an} \left( \ln \frac{an}{x} \right)^{3/2} e^{-x} dx, \quad (4.13)$$

$$f_{1F} \approx \zeta \left( \frac{3}{2} \right) (\ln a)^{3/2} \left( 1 + \frac{2,82}{\ln a} \right) \quad (a \gg 1).$$

Приведенные выше результаты для флукутона в ферромагнетиках применимы только в спин-волновой области. Для того чтобы рассмотреть ферромагнетики при более высоких температурах, а также неидеальные парамагнетики в случае  $\kappa \gg 1$ , можно воспользоваться приближением молекулярного поля. Для чисто спинового магнетизма при  $S = 1/2$  ( $g = 2$ ,  $\mu = \mu_B$ ) в этом приближении

$$\Phi_H = \frac{kT}{2v} [(1 + \eta) \ln(1 + \eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)] - \frac{kT_c}{2v} \eta^2 - \frac{\mu H_e}{v} \eta. \quad (4.14)$$

Здесь относительная намагниченность  $\eta = \eta (\mu H_e / kT) = M_0 / M^0$  определяется уравнением

$$\eta(x) = \operatorname{th} \left[ \frac{T_c}{T} \eta(x) + x \right], \quad x = \frac{\mu H_e}{kT}. \quad (4.15)$$

Подставляя выражения (4.14) и (3.4) в (2.40), нетрудно убедиться, что функция  $I(a)$ , а также величины  $\Delta\Phi$ ,  $E_e$ ,  $n$  в этом случае определяются такими же формулами (3.5), (3.6), (3.10),— (3.11), как в идеальных растворах, если провести в них замену

$$2c_0 \rightarrow 1 - \eta(0), \quad b \rightarrow 1, \quad A \rightarrow A' = 2A, \quad (4.16)$$

$$f(a) \rightarrow f_M(a) = \frac{1}{2} \int_0^a \left( \ln \frac{a}{x} \right)^{3/2} \left[ 1 - \eta \left( \frac{x}{2} \right) \right] dx.$$

Таблицы функции  $f_M(a)$  для нескольких значений  $T/T_c$  приведены в <sup>5</sup>.

Анализ этих результатов показывает, что в ферромагнетике условия образования флуктуонов облегчаются, а  $\Delta\Phi$  и  $E_e$  понижаются при приближении к температуре Кюри. В парамагнетиках прямое взаимодействие между спинами облегчает образование флуктуонов и повышает температуру  $T^*$ , а при понижении температуры и приближении к  $T_c$   $\Delta\Phi$  и  $E_e$  также понижаются. Например, при  $S = 1/2$ ,  $B = 3$ ,  $A'/kT_c = 10^3$ ,  $T = 1,5T_c$  в идеальном парамагнетике  $\Delta\Phi = -0,25A$ , а при учете взаимодействия  $\Delta\Phi = -0,40A$ .

Сама точка Кюри при выполнении условия (4.1) в этом приближении не является выделенной. Это связано с тем, что при  $\kappa \gg 1$  сильное эффективное поле в области флуктуона выводит магнетик из критической области, изменения  $M_z(0)$  почти до значения  $M^0$ . Область существования флуктуонов захватывает при этом широкий интервал температур вокруг  $T_c$ , так как

$$T^* \sim \kappa^{3/2} T_c \gg T_c, \quad T_1^* \sim 3 \left( \frac{S}{S+1} \right)^2 \left( \frac{kT_c}{A} \right)^{1/3} \frac{1}{\kappa} T_c \ll T_c \quad (\kappa \gg 1). \quad (4.16')$$

Если же  $\kappa < 1$ , то эффективное поле  $H_e$  оказывается недостаточным для выведения системы из критической области, приближение молекулярного поля перестает быть применимым и исследование флуктуонов необходимо проводить другим методом (см. гл. 5).

Приведенные результаты были получены в работе <sup>5</sup>. Аналогичные расчеты в приближении молекулярного поля были выполнены в работе <sup>9</sup>, где также был сделан вывод о существовании автолокализованных электронных состояний, которые в этой работе были названы парамагнитными поляронами \*). Отметим, что качественное предположение о возможности автолокализованных состояний в парамагнетиках было высказано в работе <sup>25</sup>.

В ионных магнитных кристаллах существенную роль может играть также взаимодействие электрона с поляризационными колебаниями. Одновременный учет обменного и поляризационного взаимодействий показывает, что последнее стабилизирует флюктуоны и облегчает их образование <sup>26</sup>.

Изложенная теория флюктуонов в магнитных полупроводниках развита в макроскопическом приближении. Оно является применимым, поскольку  $n \gg 1$ . Недавно автолокализованные электронные состояния в парамагнетиках были исследованы также при помощи микроскопической теории в рамках приближения молекулярного поля <sup>27a</sup> и методом функций Грина <sup>27b</sup>. Полученные при этом результаты согласуются с результатами макроскопической теории.

\*) Учитывая описанные выше существенные отличия между характеристиками поляронов в идеальных ионных кристаллах и автолокализованных состояний электронов в не полностью упорядоченных системах (где обычная электрическая поляризация, собственно говоря, может вообще отсутствовать), кажется более целесообразным использовать для последних специальное название — флюктуон.

По-видимому, почти во всех реальных магнитных полупроводниках выполняется условие  $A \gg kT_c, kT$ . В соединениях редкоземельных элементов, а также в некоторых соединениях переходных металлов ширина зоны проводимости достаточно велика, условие (3.14) выполняется и возникают рассмотренные выше флюктуоны большого радиуса. Однако во многих соединениях переходных металлов зона проводимости оказывается узкой и вместо (3.14) выполняется противоположное условие  $A \gg \Delta E \gg kT_c$ .

В случае  $A \gg \Delta E$  сильное взаимодействие приводит к возникновению связанных состояний электрона проводимости, находящегося на каком-либо атоме, и спина этого атома (с суммарным спином в  $S \pm 1/2$ )<sup>28</sup>. Такие спин-электронные комплексы движутся в кристалле как единые квазичастицы с несколько измененной эффективной массой ( $< 2m$ ). При низких температурах эти квазичастицы находятся в состояниях зонного типа. Однако если отношение  $\Delta E/kT_c$  достаточно велико, то при более высоких температурах взаимодействие квазичастиц со спиновыми отклонениями может существенно изменить характер состояний носителей тока и сделать термодинамически выгодными автолокализованные состояния флюктуонного типа<sup>29</sup>. При больших  $\Delta E/kT_c$  температурный интервал существования флюктуонов может простираться заметно выше точки Кюри в парамагнитной области и несколько ниже  $T_c$  во ферромагнитной (обычно не ниже  $\frac{1}{2}T_c$ ). При  $A \gg \Delta E$  автолокализуются не сами электроны, а спин-электронные комплексы и их взаимодействие со спиновыми отклонениями определяется величиной  $\Delta E$ , а не  $A$ . Поэтому характеристики возникающих флюктуонов и характер перехода во флюктуонные состояния существенно отличаются от характеристик флюктуонов при  $A \ll \Delta E$  (см. подробнее<sup>29</sup>).

Заметим, что вывод об образовании в ферромагнитных полупроводниках аналога полярона малого радиуса с диффузионным механизмом подвижности<sup>30</sup>, который часто используется для интерпретации экспериментальных данных, с точки зрения приведенных результатов является неоправданным (см. подробнее<sup>5, 31</sup>).

Антиферромагнитное прямое взаимодействие между спинами в парамагнитной области, как нетрудно убедиться, анализируя результаты приближения молекулярного поля, затрудняет образование флюктуонов. Автолокализованные состояния электронов в антиферромагнитной области были рассмотрены в ряде работ, начиная с пионерской работы Де Жена<sup>32</sup>. В этой области флюктуоны становятся более стабильными при понижении температуры<sup>9</sup>. При  $T \rightarrow 0$  они непрерывно переходят в состояния, рассмотренные ранее в<sup>33</sup> и названные в<sup>33</sup> магнитными поляронами.

б) **Фазоны.** Прямое взаимодействие определяет также свойства флюктуонов, возникающих вблизи точки фазового перехода первого рода в однокомпонентных системах. Если электрон притягивается к участку нестабильной при данной температуре второй фазы и локализуется вблизи него, то понижение энергии электрона может скомпенсировать как разность объемных ТП, так и поверхностную энергию межфазной границы, которая в макроскопическом приближении может считаться достаточно резкой. Возникающее стабильное образование — фазон — является частным случаем флюктуона, в котором электрон локализуется у гетерофазной флюктуации<sup>34</sup> и имеется достаточно резкий скачок изменения внутреннего параметра. В известном смысле фазоны подобны электронам, локализованным в пузырьках внутри жидкого гелия<sup>35</sup>, но в ряде отношений существенно отличаются от них (ролью объемного ТП, сильной температурной зависимостью свойств, другим механизмом подвижности). Они в некоторой степени аналогичны также образованиям второй фазы вблизи примесных ионов (см., например,<sup>36</sup>), но в случае фазонов определяющую роль играют квантовые эффекты, связанные с малой массой электрона.

В случае непироэлектрических фаз, в отсутствие упругих напряжений и анизотропии поверхностной энергии, фазон можно рассматривать как сферическую части-

ци в горячей фазе радиуса  $R$ , в которой дно потенциальной ямы понижено на некоторую постоянную величину  $V > 0$ . Вычисляя энергию электрона  $E_e$  в приближении эффективной массы (для  $V \ll \Delta E$ ), можно найти изменение ТП при образовании фазона  $\Delta\Phi$  как минимум функции  $\Delta\Phi(R)$ , где

$$\Delta\Phi(R) = \frac{4\pi}{3} R^3 \varphi' + 4\pi R^2 \sigma + E_e(R), \quad E_e(R) = -V + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m}. \quad (4.17)$$

Здесь  $\varphi'$  — разность плотностей ТП фаз,  $\sigma$  — межфазная поверхностная энергия, а  $k_e$  определяется уравнением

$$k_e \operatorname{ctg} k_e R = -\sqrt{\frac{2mV}{\hbar^2} - k_e^2}.$$

Определяя наименьшее значение  $\Delta\Phi = \Delta\Phi(R_0)$  при условии  $E_e(R_0) < 0$  (подробнее см. <sup>4</sup>), можно убедиться, что  $\Delta\Phi$  становится отрицательным (и фазоны стабильны) при  $V$ , больших некоторого значения  $V^0$ . Вблизи самой точки перехода ( $\varphi' \rightarrow 0$ ) и на заметных расстояниях от этой точки (при малых  $\sigma$ )  $V^0$  и соответствующий радиус фазона  $R_0 = R^0$  определяются формулами

$$V^0 = 11.5 \sqrt{\frac{\sigma}{m}}, \quad R^0 = 0.60 \left( \frac{\hbar^2}{m\sigma} \right)^{1/4} \quad (\text{при } \varphi' R^0 \ll \sigma), \quad (4.18)$$

$$V^0 = 5.81 \left( \frac{\hbar^2}{m\varphi'} \right)^{3/5} \varphi', \quad R^0 = 0.73 \left( \frac{\hbar^2}{m\varphi'} \right)^{1/5} \quad (\text{при } \varphi' R^0 \gg \sigma). \quad (4.19)$$

При больших  $V \gg V^0$   $\Delta\Phi$  и  $E_e$  стремятся к предельному значению —  $V$ , а  $R_0$  — к значению  $R_\infty$ , где

$$R_\infty = \left( \frac{\pi}{8} \frac{\hbar^2}{m\sigma} \right)^{1/4} \quad (\text{при } \varphi' R_\infty \ll \sigma),$$

$$R_\infty = \left( \frac{\pi}{4} \frac{\hbar^2}{m\varphi'} \right)^{1/5} \quad (\text{при } \varphi' R_\infty \gg \sigma). \quad (4.20)$$

Если, например,  $\sigma = 20 \text{ эрг/см}^2$ ,  $\varphi' = 0$ , то  $V^0 \sim 1 \text{ эв}$ ,  $2R^0 \sim 10 \text{ \AA}$ . Такой же порядок имеют  $V^0$  и  $2R^0$  при  $\varphi' \sim 10^9 \text{ эрг/см}^3$  и  $\sigma \ll 10^2 \text{ эрг/см}^2$ .

Равновесная концентрация фазонов определяется общей формулой (2.15). Большинство электронов переходит в фазонные состояния в окрестности температуры перехода  $T_0$  в системах с небольшими  $\sigma$ , если  $V$  превышает (или с учетом  $\zeta \gg 1$  несколько меньше) значение  $V^0$  (4.18). При удалении от точки перехода, когда  $\varphi' = q|T - T_0|v^{-1}$  растет ( $q$  — теплота превращения, рассчитанная на один атом),  $\Delta\Phi$  увеличивается и при некоторой температуре  $T^*$  обращается в нуль. Согласно (4.19)

$$|T^* - T_0| \sim \frac{1}{7} \left[ \frac{V^5}{(\Delta E)^3 (qT_0)^2} \right]^{1/2} T_0 \quad \left( \text{при } 0.1 \frac{V^2}{\Delta E} \gg \sigma v^{2/3} \right). \quad (4.21)$$

Поскольку  $|\partial\Delta\Phi/\partial T| \sim (4\pi/3) (R^3/v) q \gg k_e^3$  (при не слишком малых  $q \sim k$ ), при некотором большем удалении от точки  $T_0$  электроны должны перейти в зонные состояния, причем, как и в случае флюктуонов в идеальных системах, этот переход должен иметь характер размытого (в интервале  $\delta T \sim (3v/4\pi R^3) (k/q) T_0$ ) фазового перехода первого рода.

Учет поляризационных эффектов, связанных с различием диэлектрических постоянных фаз в гомеополярных средах, приводит к малым поправкам в этих оценках. Более существенна роль поляризационных эффектов, если вторая фаза пироэлектрическая (например, при сегнетоэлектрических фазовых переходах). Тогда область фазона имеет не сферическую, а эллипсоидальную форму и условия образования фазонов видоизменяются <sup>4</sup> (см. дополнение при корректуре 2 на стр. 653).

в) Роль прямого взаимодействия в растворах. Для того чтобы исследовать влияние прямого межатомного взаимодействия на образование флюктуонов в растворах при выполнении условия (4.1) <sup>12</sup>, можно воспользоваться простейшей моделью ближайших соседей, в которой не учитывается корреляция. В этой модели

$$\varphi(c) = \frac{kT}{v} [c \ln c + (1-c) \ln (1-c)] + \frac{zw}{2v} c^2,$$

$$\beta \sim 4kT_0 v^{-1/3}, \quad z|w| = 4kT_c, \quad (4.22)$$

где  $w$  — энергия упорядочения,  $z$  — координационное число,  $T_c$  — максимальная температура распада или упорядочения.

В макроскопическом приближении (при  $n \gg 1$ ) оказывается возможным пренебречь членом с  $\beta (\nabla c)^2$  в (2.2), и тогда уравнение (2.5) с учетом (4.22) примет вид

$$\ln \frac{c}{1-c} + \frac{zw}{kT} c = \ln \frac{c_0}{1-c_0} + \frac{zw}{kT} c_0 - x, \quad x = \frac{Av}{kT} |\psi|^2. \quad (4.23)$$

Из (2.6), (2.2), (3.4) и (4.22) следует, что в неидеальных растворах, находящихся выше температуры  $T_c$ ,  $I(a)$ , а также  $\Delta\Phi$ ,  $E_e$  и  $n$  определяются формально такими же выражениями (3.5), (3.6), (3.10), (3.11), как в идеальных растворах. Надо лишь под  $f(a)$  понимать функцию

$$f(a) = \int_0^a dx \left( \ln \frac{a}{x} \right)^{3/2} c(x), \quad (4.24)$$

где  $c = c(x)$  является решением уравнения (4.23). Для  $c_0 = 1/2$  формулы получаются такими же, как в неидеальных парамагнетиках со спином  $S = 1/2$ .

Анализ этих результатов показывает, что прямое взаимодействие приводит к смещению температуры перехода на величину

$$\delta T^* \sim -T_c \frac{w}{|w|} \sim -T^* \kappa^{-3/2} \frac{w}{|w|}. \quad (4.25)$$

В распадающихся растворах  $w < 0$ , т. е. прямое взаимодействие повышает температуру  $T^*$ , а при данной  $T$  приводит к уменьшению  $n$  и к стабилизации флюктуонов. В упорядочивающихся растворах  $w > 0$  и  $T^*$  понижается. В рассматриваемом случае больших  $\kappa$  изменение  $\delta T^*$  невелико. Значительно большими (в несколько раз) могут быть изменения  $\Delta\Phi$  и  $n$  при температурах, близких к  $T_c$ .

Ниже температуры  $T_c$  в распадающихся растворах эффективное поле электрона может довести концентрацию до кривой распада, и тогда в центре флюктуона образуется вторая фаза и появится межфазная граница, на которой концентрация изменяется скачкообразно. В этом случае флюктуон представляет собой фазон, у которого, однако, в каждой из фаз концентрация не постоянна, а несколько изменяется. Если раствор находится вблизи кривой распада, то образование второй фазы мало меняет ТП системы и вместе с тем сразу приводит к созданию глубокой потенциальной ямы для электрона. Поэтому в этих условиях образование флюктуонов существенно облегчается даже при малых концентрациях  $c_0$ , а их характеристики отличаются от характеристик флюктуонов в идеальных растворах (см. подробнее <sup>12</sup>).

Существенное влияние на образование флюктуонов может оказывать также дальний порядок как в однокомпонентных упорядоченных системах молекулярного типа<sup>7</sup>, так и в твердых растворах <sup>12</sup>.

## 5. ФЛЮКТУОНЫ В БЛИЗИ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК И ТОЧЕК ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВТОРОГО РОДА

Как уже отмечалось выше, при достаточно больших  $A$ , когда выполнен критерий (4.1), температуры  $T^*$  и  $T_1^*$  перехода электронов во флюктуонные состояния отстоят достаточно далеко от точки Кюри или критической температуры, а в окрестности критической точки сильное эффективное поле электрона выводит среду из критической области, так что окрестность  $T_c$  не оказывается выделенной с точки зрения особенностей свойств флюктуонов.

Специальный случай, однако, возникает, если условие (4.1) перестает выполняться. При  $\kappa \ll 1$ , как видно из (4.16), границы интервала  $T^*$  и  $T_1^*$  приближаются к  $T_c$ . При достаточно малых  $A$ , когда  $\kappa \ll 1$ , эффективные поля относительно малы и система, даже возмущенная полем электрона, остается в критической области. В этой области, как известно, небольшие поля могут вызывать значительные изменения внутреннего параметра, вследствие чего условия образования флюктуонов значительно облегчаются. В результате оказывается, что в критической области возникновение флюктуонов возможно, даже если вместо критерия (4.1) выполняется противоположный критерий (но по-прежнему  $A \gg 10 kT_c$ ). Лишь температурный интервал существования флюктуонов будет значительно более узким и их характеристики изменятся.

Метод молекулярного поля, вообще говоря, неприменим в критической области, и потому случай малых  $\kappa$  требует специального рассмотрения <sup>7</sup>. Проведем это рассмотрение на примере растворов, находящихся вблизи критической точки на кривой распада. Однако полученные результаты будут применимы также к парамагнетикам вблизи температуры Кюри и к системам, находящимся вблизи критической точки газ — жидкость.

Задача определения состояния флюктуона в растворе сводится к нахождению минимума функционала (2.4). После минимизации по  $c(r)$  сумму подынтегральных

выражений второго и третьего членов в (2.4) можно рассматривать как изменение плотности ТП  $\delta\phi$  при изменении разности химических потенциалов атомов раствора на  $\delta\mu' = Av|\psi(\mathbf{r})|^2$  ( $\delta\mu'$  пропорционально эффективному полю).

Поэтому вид функционала  $I[\psi]$  определяется зависимостью  $\delta\phi$  от  $\delta\mu'$ . В случае короткодействующих межатомных сил при однородном эффективном поле эту зависимость можно задать при помощи гипотезы подобия (см., например, <sup>37</sup>):

$$\delta\phi = -\frac{kT_c}{v} \tau^\rho g \left[ \left( \frac{\delta\mu'}{kT_c} \right)^{(\delta+1)/\delta} \tau^{-\rho} \right],$$

$$\rho = \gamma \frac{\delta+1}{\delta-1}, \quad \delta\mu' = Av|\psi(\mathbf{r})|^2; \quad (5.1)$$

здесь  $\tau = (T - T_c)/T_c > 0$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  — известные критические индексы для зависимости восприимчивости от  $\tau$  и эффективного поля от намагниченности, функция  $g(t) \sim t$  при  $t \rightarrow \infty$  и  $g(t) \rightarrow \text{const} \sim 1$  при  $t \rightarrow 0$ . В частности, в самой критической точке

$$\delta\phi = A(c - c_0)|\psi|^2 + \varphi(c) - \varphi(c_0) - \frac{\partial\varphi(c_0)}{\partial c_0}(c - c_0) =$$

$$= -P \frac{kT_c}{v} \left( \frac{Av|\psi(\mathbf{r})|^2}{kT_c} \right)^{(\delta+1)/\delta}, \quad P \sim 1. \quad (5.2)$$

Фактически эффективное поле во флуктуоне не является однородным. Однако соответствующими эффектами часто можно преенебречь (см. приведенные ниже оценки). В связи с этим положим в (2.2) и (2.5)  $\beta = 0$ .

Рассмотрим сначала саму критическую точку. Для определения минимума функционала  $I[\psi]$ , получающегося после подстановки (5.2) в (2.4), удобно ввести вместо  $\mathbf{r}$  и  $\psi(\mathbf{r})$  безразмерные величины  $\mathbf{r}'$  и  $\psi'(\mathbf{r}')$ :

$$\mathbf{r} = pr', \quad \psi(\mathbf{r}) = p^{-3/2}\psi'(\mathbf{r}'), \quad (5.3)$$

$$p^2 = P^{-\lambda\delta} A^{-\lambda(1+\delta)} \left( \frac{kT_c}{v} \right)^\lambda \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right)^{\delta\lambda}, \quad \lambda = \frac{2}{2\delta-3}.$$

Тогда вычисление  $\Delta\Phi$  сводится к определению минимума —  $I'$  функционала, не содержащего каких-либо параметров:

$$-I' = \min_{\psi'} \left[ \int |\nabla'\psi'|^2 d\mathbf{r}' - \int |\psi'|^{2+(2/\delta)} d\mathbf{r}' \right] =$$

$$= -(2\delta-3)(2\delta)^{-\lambda\delta} \left( \frac{2}{\pi} \right)^{3\lambda/2} \left( \frac{\delta}{1+\delta} \right)^{3\lambda\delta/2} \quad (5.4)$$

$I'$  вычислено приближенно с погрешностью  $\sim 1\%$ .

При этом для  $\Delta\Phi$ ,  $E_e$ ,  $n$  и для максимального изменения концентрации во флуктуоне  $|c(0) - c_0|$  получаются выражения

$$\Delta\Phi = \frac{2\delta-3}{2\delta-1} E_e = -I' \frac{\hbar^2}{2mp^2} \sim -\kappa^{3\lambda/2} A, \quad \kappa = \frac{1}{7} \frac{A}{\Delta E} \left( \frac{A}{kT_c} \right)^{2/3},$$

$$n = \left( \frac{\pi}{2} \frac{2\delta-3}{I'} \right)^{3/2} \frac{p^3}{v} \sim \kappa^{-9\lambda/4} \left( \frac{\Delta E}{A} \right)^{3/2}, \quad |c(0) - c_0| \sim \kappa^{3\lambda/2}. \quad (5.5)$$

Значения показателей степеней в этих формулах можно оценить, учитывая, что в модели Изинга  $\gamma = 5/4$ ,  $\delta \approx 5$ ,  $3\lambda/2 \approx 0,43$ . Для того чтобы система оставалась в критической области,  $|c(0) - c_0|$  должно быть мало по сравнению с единицей. Требуя также, чтобы  $|E_e|$  превышало  $kT_c$ , получим условия

$$\kappa^{3\lambda/2} \ll 1, \quad A \kappa^{3\lambda/2} \gg kT_c, \quad (5.6)$$

которые могут быть совместными при достаточно больших  $\Delta E$ . Из сравнения формул (5.5) и (3.13) следует, что флуктуоны с малыми  $\kappa$  в критической области имеют значительно большие размеры, чем в идеальных системах.

Из формулы (5.4) видно, что положительный член в выражении для  $I[\psi]$  зависит от эффективного радиуса волновой функции  $\tilde{r}$  как  $\tilde{r}^{-2}$ , а отрицательный член — как  $\tilde{r}^{-3/\delta}$ . Поэтому при изменении  $\tilde{r}$  от  $\infty$  до равновесного значения  $r_0$   $I[\psi]$  монотонно убывает ( $\delta > 3/2$ ), т. е. флуктуоны в критической точке, в отличие от флуктуонов в идеальных системах, образуются без преодоления барьера ТП (см. рис. 6, кривая  $t_1 = 0$ ).

Рассмотрим теперь температуру, отличную от критической (по-прежнему, полагая, что  $c_0$  равно критической концентрации  $c_c$ ). Для исследования этого случая учтем,

что при больших радиусах  $\tilde{r}$ , когда  $A|\psi|^2$  достаточно мало ( $(\delta\mu'/kT_c)\delta+1 \ll \tau^{-\rho\delta}$ ),  $\delta\varphi - \delta\varphi_0 \sim (kT_c/v)\tau^{\gamma}(c-c_0)^2$ . При этом согласно (2.5) во флуктуоне  $|c-c_0| \sim (A|\psi|^2v/kT_c)\tau^{-\gamma}$  и отрицательный член в выражении для  $I[\psi]$  пропорционален  $\tilde{r}^{-3}$  (положительный член  $\sim \tilde{r}^{-2}$ ), т. е.  $I[\psi] = I(\tilde{r}^{-1})$  растет при увеличении  $\tilde{r}^{-1}$  от нуля. Если же  $A|\psi|^2$  достаточно велико ( $(\frac{\delta\mu'}{kT_c})^{\delta+1} \gg \tau^{-\rho\delta}$ ), то  $\delta\varphi$  приближенно определяется такой же формулой (5.2), как при  $\tau = 0$ .

Поэтому при достаточно малых  $\tau$  функция  $I(\tilde{r}^{-1})$  с ростом  $\tilde{r}^{-1}$  сначала должна иметь положительный максимум

$$I_{\max} \sim \kappa^{-3} A \tau^2 \gamma, \quad (5.7)$$

определяющий по порядку величины высоту термодинамического барьера для образования флюктуона, а затем минимум, глубина которого близка к выражению (5.5) для  $I(a)$ .  $\tau_3$   $\Delta\Phi$  (см. рис. 6, кривая  $\tau_2$ ).

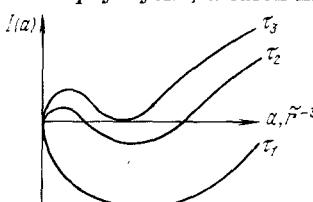


Рис. 6. Примерные кривые зависимости  $I$  от  $a$  (или от  $\tilde{r}^{-3}$ ) в растворах или парамагнетиках в критической области при разных приведенных температурах  $\tau_1 = 0 < \tau_2 < \tau_3 = \tau^*$ .

флуктуоны перейдут в зонные состояния. Аналогичным образом легко найти, что концентрационный интервал существования флуктуонов ограничен пределами

$$\tau^* - \kappa^{01} \ll 1, \quad \rho_1 = \frac{3(\delta-1)}{\gamma(2\delta-3)}, \quad (5.8)$$

Таким образом, вблизи критической точки интервал существования флуктуонов невелик и сильно зависит от константы связи  $A$ . Интервал от перехода большинства электронов во флуктуонные состояния при этом может быть еще меньшим, если выполнено второе условие (5.6):

$$\delta\tau \sim \frac{kT_c}{A} \propto -\frac{3}{2}\lambda \tau^* \ll \tau^*, \quad (5.10)$$

т. е. в этом случае возникает размытый фазовый переход первого рода.

Следует иметь в виду, что результаты для флюктуонов в критической области, так же как и вдали от нее, получены в предположении о линейной аппроксимации (2.3) для потенциальной энергии электрона и в пренебрежении сдвигом  $\delta E$  перенормированного края зонного электрона. В критической области  $\delta E$  может быть значительно больше значения  $A^2/\Delta E$ , приведенного на стр. 629. Он, однако, остается значительно меньше, чем величина  $A$ . При достаточно больших  $A$ , когда выполнено условие (4.1),  $-E_e$  при  $T \sim T_c$  имеет порядок  $A$ , т. е. электронный уровень во флюктуоне лежит ниже перенормированного края зоны и при  $T \approx T_c$ , соответствуя области флюктуационного хвоста плотности состояний. Поэтому флюктуоны, образовавшиеся при  $T \approx T^* \gg T_c$ , станутся стабильными и в критической области, несмотря на упомянутое увеличение сдвига края зоны. Поскольку в области флюктуона эффективное поле подавляет критические флюктуации, этот эффект приведет лишь к небольшим поправкам характеристик флюктуонов.

В случае небольших  $A$ , когда выполнено условие (5.6), грубые оценки показывают, что  $\delta E \ll |E_e|$  и перенормировка энергии зонного электрона мало существенна, если (в пренебрежении численными коэффициентами)  $(A/kT_c)\lambda \gg (\Delta E/A)^{0.3}$ , где  $\rho_3 = [3/(2\delta-3)] - [(1-\eta_0)/(3+\eta_0)]$ ,  $\eta_0$  — критический индекс для корреляционной функции в критической точке ( $\sim r^{-(1+\eta_0)}$ ). В случае короткодействующих сил при  $\delta \approx 5$ ,  $\eta_0 \approx 0.03$   $\rho_3 \approx 0.4$ , и это условие обычно выполняется. Даже при выполнении противоположного условия следует иметь в виду, что малой может быть разность перенормировок энергий зонного и автолокализованного электронов. Вопрос о возникающих поправках к  $\Delta\Phi$  и  $E_e$  (а также вопрос о величине коэффициента  $\zeta$  формулы (2.15) в критической области) требует дальнейшего исследования.

Хотя приведенные в этой главе результаты сформулированы для растворов, в соответствии со сказанным в гл. 2 они в равной степени применимы также к однокомпонентным системам, находящимся вблизи критической точки газ — жидкость. Необходимо лишь провести замену (2.12) во всех формулах. Таким же образом, заменив с

на  $M/M^0$  и  $c_0$  на  $M_0/M^0$ , легко убедиться, что эти результаты применимы также к парамагнетикам, находящимся вблизи температуры Кюри, при  $T > T_c$ .

При  $T < T_c$  в ферромагнитной области флуктуоны вблизи точки Кюри могут иметь некоторые особенности, связанные с наличием длинноволновых мод спиновых волн и обусловленной ими зависимостью  $M_0(T, H) - M_0(T, 0) \sim \sqrt{H}$  при малых  $H$ <sup>38</sup>. Анализ, проведенный для случая большого радиуса обменного взаимодействия атомов<sup>10</sup>, показал, что при очень малых  $\tau$ , как и в самой точке Кюри, функция  $I(a)$  имеет лишь один минимум. При несколько больших  $\tau$  появляются два минимума, т. е. возникает термодинамический барьер для образования флуктуонов. При некотором значении приведенной температуры  $\tau_1^* \sim \tau^*$ , имеющей тот же порядок, что и в парамагнетиках (при  $\kappa \ll 1$ ), флуктуоны становятся термодинамически невыгодными и переходят в зонные состояния. В отличие от плавного перехода в спин-волновой области, в критической области в этом случае возникает размытый фазовый переход первого рода. В случае короткодействующих обменных сил такой анализ не удалось провести, и неясно, является ли переход из флуктуонных в зонные состояния в ферромагнетике размытым фазовым переходом или происходит плавно. Однако даже в последнем случае интервал перехода  $\delta\tau_1^*$  в несколько раз меньше  $\tau_1^*$ , а поскольку  $\tau_1^*$  также мало, температурный интервал  $\delta T_1 = \delta\tau_1 T_c \sim (1/3)\tau_1^* T_c \ll T_c$  по величине должен быть весьма малым.

Выше предполагалось, что связь между эффективным полем и изменением концентрации локальна, и не учитывались эффекты, обусловленные неоднородностью поля. Анализ показывает, что в случае короткодействующих межатомных сил эти эффекты почти не влияют на распределение концентрации или внутреннего параметра в области центра флуктуона. Однако при большом радиусе взаимодействия  $r$ , когда  $r^3/v \gg A/kT_c$ , указанные эффекты, согласно<sup>7</sup>, существенно изменяют особенности флуктуонов (при  $r \gg v^{1/3}$ , по  $r^3/v < A/20kT_c$  приведенные выше результаты применимы, а критические индексы  $\gamma = 1$ ,  $\delta = 3$  соответствуют приближению самосогласованного поля).

Следует иметь в виду, что даже в случае короткодействующих сил вдали от центра флуктуона при  $r > (vn)^{1/3}$  вблизи  $T_c$  нелокальность становится существенной и приводит к относительно медленно убывающему — пропорционально  $r^{-1} \exp(-\sqrt{(\partial^2\phi/\partial c^2)/\beta r})$  — изменению  $c - c_0$ . Наиболее существенную роль играют эти эффекты при определении магнитного момента флуктуона в магнетике. Однако они сказываются лишь в сравнительно узком интервале температур, когда  $\tau^{3\delta} \ll \langle (n^{2\delta-3}\chi^3)^{p_1} \rangle$ . Вне этого интервала задачу можно считать локальной. Тогда в парамагнетике

$$M_f \sim \mu \left( \frac{\Delta E}{A} \right)^{3/2} \kappa^{-3\delta/4}. \quad (5.11)$$

## 6. КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЛУКТУОНОВ

а) П о д в и ж н о с т ь ф л у к т у о н о в . Поляроны большого радиуса при не очень высоких температурах, так же как и зонные электроны, имеют значительную длину свободного пробега  $l$  и на участках длины  $\sim l$  движутся прямолинейно, лишь время от времени рассеиваясь на колебаниях или дефектах. В случае же флуктуонов эффективная длина пробега оказывается меньше их радиуса, т. е. флуктуоны не обладают обычным механизмом подвижности. Вместе с тем в этом случае несправедлив и механизм скачковой проводимости, как у поляронов малого радиуса.

Фактически движение флуктуонов связано со специфическим механизмом подвижности, при котором возникает диффузия атомов или спинов или вязкое течение в среде и происходит согласованное перемещение локализованного электрона и окружающей его области измененного внутреннего параметра. Поэтому для расчета подвижности флуктуонов нельзя пользоваться обычным методом решения кинетического уравнения и необходимо использовать другой, «гидродинамический» подход, в котором вычисляется энергия, диссирируемая в среде при поступательном движении флуктуона<sup>8</sup>.

Для того чтобы проиллюстрировать этот подход, рассмотрим флуктуон в идеальном растворе, движущийся поступательно со скоростью  $V$ . Перемещающееся распределение концентрации  $c(r - Vt)$  связано

с диффузионными потоками в среде, и его форма несколько отличается от распределения  $c^0(\mathbf{r})$  для неподвижного флуктуона. Вид этого распределения можно определить, учитывая, что в системе координат, движущейся вместе с флуктуоном, оно стационарно и подчиняется уравнению

$$\mathbf{V}' \nabla c(\mathbf{r}) = -v \operatorname{div} \mathbf{I}_1, \quad c(r = \infty) = c_0; \quad (6.1)$$

здесь  $\mathbf{V}'$  — скорость среды в движущейся системе координат, а  $\mathbf{I}_1$  — диффузионный поток атомов  $A$ .

В общем случае  $\mathbf{V}'$  зависит от  $\mathbf{r}$ . Однако если ограничиться случаем жидких растворов, в которых плотность и вязкость слабо зависят от состава, или твердыми растворами внедрения, то можно пренебречь вязкими потоками в среде. Тогда  $\mathbf{V}' = -\mathbf{V} = \operatorname{const}$ , а диффузионный поток пропорционален градиенту разности химических потенциалов  $\mu'$  атомов  $A$  и  $B$ :  $\mathbf{I}_1 = -L \nabla \mu'$ . Пренебрегая для простоты зависимостью кинетического коэффициента  $L$  от концентрации  $c$  и электронной плотности  $|\psi|^2$ , можно его выразить через коэффициент взаимной диффузии  $D$  вдали от флуктуона:  $L = (D/vkT) c_0 (1 - c_0)$ . Тогда уравнение (6.1) примет вид

$$\mathbf{V}' \nabla c^0(\mathbf{r}) = -\frac{D}{kT} c_0 (1 - c_0) \Delta \mu'. \quad (6.2)$$

Здесь уже проведена линеаризация по  $\mathbf{V}$  ( $c(\mathbf{r})$  заменено на  $c^0(\mathbf{r})$ ).

Диффузионные процессы, сопровождающие движение флуктуона, являются необратимыми и приводят к диссипации энергии. Воспользовавшись известной формулой термодинамики необратимых процессов<sup>39</sup>, можно определить количество энергии, которое передается в единицу времени от движущегося флуктуона среде:

$$Q = - \int \mathbf{I}_1 \nabla \mu' d\mathbf{r} = \int L |\nabla \mu'|^2 d\mathbf{r} = \frac{D c_0 (1 - c_0)}{v k T} \int |\nabla \mu'|^2 d\mathbf{r}. \quad (6.3)$$

Согласно (6.2), (6.3)  $Q$  пропорционально  $V^2$ . Для того чтобы флуктуон двигался с постоянной скоростью, он должен получать энергию  $Q$  от внешнего электрического поля  $E$ . Записывая  $Q$  в виде  $Q = eEV = eV^2/u$  ( $V = uE$ ), можно выразить подвижность флуктуона  $u$  через  $Q$ :  $u = eV^2/Q$ . Определяя интеграл в (6.3) при помощи уравнения (6.2) и формул (3.2), (3.4) для  $c^0(\mathbf{r})$ , получим формулу для  $u$ :

$$u = \frac{1}{f_2(a)} \frac{eD}{kTn} \sim \frac{eD}{kTn}, \quad (6.4)$$

где

$$f_2(a) = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} c_0 (1 - c_0) \int_0^a \frac{dx}{x} \left( \ln \frac{a}{x} \right)^{1/2} \left( \frac{1 - e^{-x}}{1 - c_0 + c_0 e^{-x}} \right)^2. \quad (6.5)$$

Подвижность ионов в электролитах имеет порядок  $eD/kT$ . Как видно из формулы (6.4), подвижность флуктуонов оказывается в  $\sim n$  раз меньшей и обычно очень мала. Например, при  $c_0 \sim 1/2$ ,  $T \sim 300 \text{ }^{\circ}\text{K}$ ,  $n \sim 10^3$ ,  $D \sim 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$  и  $\sim 10^{-3} \text{ CGSE}$ . Такие малые подвижности естественным образом связаны с диффузионным механизмом движения флуктуонов. Температурная зависимость  $u$  в основном определяется фактором  $D$ , т. е. подвижность экспоненциально растет при повышении температуры.

Движение флуктуонов в парамагнетиках связано с процессами спиновой диффузии. Для оценки величины подвижности в этом случае также можно воспользоваться формулой (6.4), если понимать под  $D$  коэффициент спиновой диффузии  $D_s$ . Следует, однако, иметь в виду, что при выполнении условия (4.1) (когда  $T^* \gg T_c$ ) косвенное взаимодействие между

спинами, обусловленное электроном, оказывается значительно больше прямого и именно косвенное взаимодействие определяет величину  $D_s$ . Учитывая это обстоятельство, можно получить следующую оценку для  $u$  в парамагнетиках <sup>8</sup>:

$$u \sim \frac{eA'v^{2/3}}{\hbar kTn^{11/6}(T)} \sim \frac{ev^{2/3}}{\hbar [n(T^*)]^{5/6}} \left( \frac{T}{T^*} \right)^{1/10} \quad (T_c \ll T \ll T^*). \quad (6.6)$$

Величина подвижности (6.6), естественно, оказывается значительно большей, чем в растворах. Например, при  $v \sim 10^{-23} \text{ см}^3$ ,  $n \sim 10^3$  и  $\sim 1 \text{ CGSE}$ . Существенно, что  $u$  слабо зависит от температуры (отнюдь не экспоненциально, как в случае поляронов малого радиуса).

Следует иметь в виду, что формулы (6.4), (6.6) получены в линейном по  $E$  приближении. Даже при не очень больших  $V$ , вследствие искажения формы распределения внутреннего параметра и изменения эффективного значения  $n$ , можно ожидать заметной зависимости  $u$  от  $E$ .

Заметим, что подвижность флуктуонов в парамагнетиках рассматривалась также в работе <sup>40</sup>. Однако другое описание процессов спиновой релаксации, в котором, в частности, не учитывалась существенная роль косвенного взаимодействия, привело к несколько отличающимся результатам. В работе <sup>8</sup> была определена также подвижность фазонов. Например, для фазонов в жидкости она определяется формулой Стокса и  $u \sim e/6\pi\eta R \sim eD/kTn^{1/3}$ , где  $\eta$  — вязкость (см. дополнение при корректуре 3 на стр. 653).

Формулы (6.4), (6.6) определяют дрейфовую подвижность флуктуонов. Однако если пренебречь «броуновским дрожанием» при движении флукутона и считать, что заряд равномерно движется с постоянной скоростью  $V$ , то дрейфовая подвижность совпадет с холловской (в этом проще всего убедиться, перейдя к движущейся системе координат, в которой магнитное поле исчезает, а электрическое изменяется на величину  $(1/c)[VH]$ ), т. е. эти формулы могут служить также для определения холловской подвижности. Соответственно постоянная Холла  $R_H$  выражается через объемную концентрацию флукутона  $n$ , при помощи простой формулы

$$R_H = \frac{1}{ecn_f}. \quad (6.7)$$

Учет того, что фактически флукутон испытывает также случайное броуновское движение, может привести к появлению численного коэффициента  $\sim 1$  в формуле (6.7).

б) Эффективная масса флукутона. Поскольку флукутоны не имеют длины свободного пробега, их эффективная масса должна выпадать из кинетических характеристик в постоянных внешних полях. Однако при движении флукутонов в быстропеременных полях инерционная сила, определяющаяся эффективной массой  $M$ , может оказаться сравнимой с диссипативной.

Для определения  $M$  учтем, что изменение ТП при образовании движущегося флукутона  $\Delta\Phi(V) = \Delta\Phi(0) + (1/2)MV^2$  будет некоторой функцией скорости, квадратичной при малых  $V$ . В случае растворов  $\Delta\Phi(V)$  определяется такой же общей формулой (2.4), как и для неподвижного флукутона. Ее, однако, теперь удобнее сначала минимизировать по  $\psi$ :

$$\Delta\Phi(V) = \min_{\psi, c} I[\psi, c] = \min_c I[c], \quad I[c] = E_e[c(r)] + R[c(r)]. \quad (6.8)$$

Определив по формуле (6.8)  $\Delta\Phi(V)$  при малых  $V$ , можно найти  $M$ . Как и в случае поляронов сильной связи <sup>1, 41, 42</sup>, эффективная масса намного

больше массы свободного электрона и определяется динамикой изменения внутреннего параметра, определяющей в данном случае (по формуле (6.2)) зависимость вида функции  $c(r)$  от  $V$ .

В случае идеальных растворов при  $c_0 \sim 1/2$  расчет приводит к следующей оценке для  $M$  <sup>8</sup>:

$$M \sim \frac{v^{2/3} kT}{D^2} n^{5/3} \quad (6.9)$$

$M$  экспоненциально зависит от  $T$ ), а для идеальных парамагнетиков

$$M \sim \frac{\hbar^2}{v^{2/3} kT^*} n^{4/3} \quad (T \sim T^*) \quad (6.10)$$

и слабо зависит от температуры. Например, при  $v \sim 10^{-23} \text{ см}^3$ ,  $T^* \sim 300 \text{ }^{\circ}\text{K}$  согласно (6.10)  $M \sim 10^{-25} n^{4/3} \text{ г}$ , т. е.  $M \gg m$  и численно сравнимо с массой атома.

Для фазонов в жидкости  $M$  можно определить по известной формуле гидродинамики для эффективной массы сферы радиуса  $R$ , движущейся в жидкости,  $M = (4\pi/3)R^3 (\rho_0 + (1/2)\rho)$  ( $\rho$  и  $\rho_0$  — плотности 1-й и 2-й фаз).

В уравнении движения флуктуонов в быстропеременных полях  $M\dot{V} + eu^{-1}\dot{V} = eE$  первый член определяет инерционную силу, а второй — силу трения, связанную с рассмотренными процессами диссипации. Очевидно, сила инерции станет сравнимой с силой трения при частотах

$$\omega \sim \frac{e}{Mu}, \quad (6.11)$$

т. е. при  $\omega \sim D(vn)^{-2/3}$  в растворах и  $\omega \sim (kT/\hbar) n^{-1/2}$  (при  $T \sim T^*$ ) в парамагнетиках. Эти частоты весьма велики ( $\omega \sim 10^9 \text{ сек}^{-1}$  при  $D \sim 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ ,  $v \sim 10^{-23} \text{ см}^{-3}$ ,  $n \sim 10^3$ ).

## 7. ФЛУКТУОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ И ЭКСИТОНОВ

Взаимодействие электронов с неоднородностями внутреннего параметра или концентрации может существенно влиять не только на состояния носителей тока, но и на состояния локализованных электронов примесных центров. В частности, в некоторых случаях они могут переходить в состояния флуктуационного типа <sup>26, 43</sup>. Для исследования этих эффектов был проведен расчет модели примесных центров большого радиуса (в некоторой степени аналогичной модели  $F$ -центров в ионных кристаллах <sup>1</sup>). Кулоновская потенциальная энергия дефекта с зарядом  $Ze$

$$V_c = -\frac{Ze^2}{\epsilon r} \quad (7.1)$$

( $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная) добавлялась к потенциальной энергии (2.3) или (2.7), связанной с изменением внутреннего параметра.

В адиабатическом приближении задача сводится к минимизации функционала  $I[\psi]$  типа (2.6), (2.10), к которому добавлен член  $\int V_c |\psi|^2 dr$ , или к минимизации функций  $I(a)$  типа (3.5), (4.4), в которых добавлен соответствующий член  $\sim -(Ze^2/\epsilon) \times \times (kT/Av)^{1/3} a^{4/3}$  ( $a \sim r^{-3}$ , где  $r$  — радиус волновой функции). Анализ показывает, что поведение функции  $I(a)$  существенно зависит от соотношения между константой взаимодействия  $A$  и характерной кулоновской энергией  $E_c = mZ^2e^4/2\epsilon r^2$ .

Если в примесных центрах преобладает кулоновское взаимодействие и  $E_c \gg A$  ( $A > 10kT, 10kT_c$ ), то функция  $I(a)$  имеет только один минимум. Ему соответствует состояние водородоподобного типа. Взаимодействие с внутренним параметром приводит к изменению этого параметра вблизи центра и к температурной зависимости энергии электрона и других характеристик центра. При значительных  $A$  (на границе выполнения критерия) эти эффекты могут быть существенными (см. подробнее <sup>26</sup>). Аналогичная картина с единственным электронным состоянием  $1s$ -типа получается также в модели примесных центров малого радиуса, в которой электрон локализован только вблизи атомов первой координационной сферы <sup>44, 45</sup>.

Если, однако, кулоновская энергия не очень велика и, например в идеальных растворах или парамагнетиках, выполняется условие

$$E_c \ll A, \quad (7.2)$$

то функция  $I(a)$  может иметь два минимума (разделенные максимумом), соответствующие состояниям  $1s$ -типа (это оказывается возможным из-за того, что волновое уравнение самосогласованной задачи существенно нелинейно). Первый из них лежит при малых  $a \ll 1$  и соответствует водородоподобным состояниям большого радиуса, слегка искаженным slabым в этой области изменением внутреннего параметра. Второй минимум, соответствующий  $a \geq 1$ , отсутствует при очень высоких температурах, появляется, лишь начиная с некоторой температуры, и затем понижается при уменьшении  $T$ . Этот минимум соответствует состояниям значительно меньшего радиуса, которые формируются во флукуционной потенциальной яме, созданной сильным изменением внутреннего параметра и лишь несколько искаженной кулоновским потенциалом.

При некоторой температуре  $T^*$  глубины минимумов становятся одинаковыми, и при  $T < T^*$  термодинамически выгодными становятся состояния флукуционного типа, а водородоподобное состояние, отделенное потенциальным барьером, может существовать лишь как метастабильное возбужденное самосогласованное состояние  $1s$ -типа (при  $T > T^*$  метастабильны флукуционные состояния). Электроны в примесных состояниях флукуционного типа могут рассматриваться как локализованные флукутоны. В отличие от случая свободных флукутонов, при разрушении локализованных флукутонов электроны не становятся свободными, а остаются локализованными у кулоновских центров, переходя в водородоподобные состояния значительно большего радиуса.

Кулоновская энергия значительно больше в состояниях малого радиуса. Поэтому кулоновское взаимодействие стабилизирует флукуционные состояния, повышая температуру  $T^*$  (по сравнению с  $T^*$ ) на величину

$$\delta T^* \sim T^* \left( \frac{E_c}{A} \right)^{1/2}. \quad (7.3)$$

Следует, однако, иметь в виду, что свободные носители тока из-за фактора  $\zeta \gg 1$  в (2.15) переходят во флукуционные состояния несколько выше  $T^*$ , так что при очень малых  $E_c$  и  $\delta T^*$  переход в примесных центрах может лежать несколько ниже, чем для свободных носителей. Как и в случае свободных флукутонов, переход происходит в узком интервале температур (3.17) как размытый фазовый переход. При этом должно наблюдаться резкое изменение радиуса волновой функции, энергии электрона, оптических спектров, вероятности ионизации и других характеристик центров. Рассматриваемый переход имеет место только при небольших  $Z/e$ , и, начиная с некоторого значения  $E_c$ , переход не происходит, а свойства центров должны плавно изменяться с температурой.

В ферромагнетиках в спин-волновой области функция  $I(a)$  имеет только один минимум, и с повышением температуры при малых  $E_c$  происходит плавный переход из водородоподобного во флукуционное состояние. Численно, однако, интервал  $\delta T_1^*$ , в котором происходит такой переход, как в случае флукутонов, может быть не очень широким. Этот интервал особенно мал, если температура перехода  $T_1^*$  попадает в критическую область, где  $\delta T_1^* \sim (1/3)\tau_1^* T_c \ll T_c$  (поскольку  $\tau_1^* \ll 1$ ).

В точке Кюри или в самой критической точке  $I(a)$  также имеет один минимум. Если, однако,  $E_c$  и  $\kappa$  достаточно малы, так что

$$\kappa \ll 1, \quad E_c \ll A\kappa^{0.2}, \quad \rho_2 = \frac{3}{2\delta - 3}, \quad (7.4)$$

то при некоторых значениях  $|\tau_1^*|$  в критической области, имеющих тот же порядок, что и  $\tau_1^*$  (5.8), электроны должны переходить из флукуционных состояний в водородоподобные<sup>46</sup>.

Флукуционные состояния могут иметь также экситоны. В случае экситонов Френкеля или экситонов Мотта при сильном кулоновском взаимодействии между электроном и дыркой экситон можно рассматривать как единую квазичастицу, движущуюся в поле измененного внутреннего параметра, и все приведенные результаты для флукуционных состояний электронов могут быть буквально применены и к экситонам (с соответствующим образом измененными значениями  $m$ ,  $A$  и  $\Delta E$ ).

С другой стороны, при относительно слабом кулоновском взаимодействии между электроном и дыркой в экситоне Мотта возникают флукуционные состояния другого типа<sup>47</sup>. Если эффективные массы электрона и дырки и константы их взаимодействия с внутренним параметром не очень отличаются, то в флукуционном состоянии обе частицы движутся почти нескоррелированно в общей потенциальной яме и существует одна температура перехода в это состояние. Если же массы частиц (или константы связи) сильно отличаются, то с понижением температуры (в идеальном растворе или

парамагнетике) сначала при  $T \approx T_h^*$  только одна частица (например, дырка) переходит во флукуционное состояние, а другая остается в водородоподобном. Лишь при более низких температурах  $T \approx T_e^*$  наступит переход второй частицы в флукуционное состояние (заметно большего радиуса, чем для первой).

## 8. САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ В СИСТЕМАХ С ВНУТРЕННИМИ ПАРАМЕТРАМИ

Энергетически выгодна локализация нескольких электронов вблизи одной флукуционной потенциальной ямы, и между флукутунами существуют значительные силы притяжения. Поэтому условия образования комплексов, содержащих два (бифлукутоны) или несколько электронов, могут быть более мягкими, чем для образования изолированных флукутонов<sup>4, 48</sup>. Однако концентрация комплексов с  $n$  электронами  $c_n$  пропорциональна  $(c_e)^n$ , и при малых концентрациях носителей  $c_e$  они находятся в состоянии изолированных флукутонов или зонных электронов. С ростом же  $c_e$  доля комплексов с несколькими электронами непрерывно повышается.

При дальнейшем повышении концентрации ионизированных донорных примесей  $c$  и носителей тока система должна распасться на две фазы. Это связано с тем, что, например, в растворе А — В электроны, которые могут образовывать флукутоны, значительно сильнее взаимодействуют с атомами одного типа (А), чем другого (В). Поэтому, начиная с определенной концентрации носителей  $\tilde{c}_e$ , термодинамически выгоднее выделение из раствора соединения, состоящего из ионов С, электронов и атомов А (с небольшой примесью атомов В). Такой же распад должен происходить и в системах, где образуются фазоны.

Однако при выполнении некоторых условий в области нескольких меньших концентраций  $c_e < \tilde{c}_e$ , когда распад на две фазы еще не происходит, оказывается возможным образование своеобразной равновесной структуры, состоящей из областей с измененным составом (или внутренним параметром, например намагниченностью) и с высокой концентрацией электронов<sup>49</sup>. Появление таких частиц металлического типа связано с дальнодействующими кулоновскими силами.

Указанная дисперсная структура может возникать, если переход донорного иона С в область измененного внутреннего параметра энергетически не выгоден (или менее выгоден, чем переход электрона). Тогда в отсутствие кулоновского взаимодействия при некоторой концентрации  $\tilde{c}_e < c_e$  был бы термодинамически выгодным распад системы, при котором электроны перешли бы в область измененной концентрации или внутреннего параметра, образуя вторую фазу, а ионы остались бы в матрице. Однако огромные силы кулоновского отталкивания делают этот процесс невозможным для массивной второй фазы, так что электроны и ионы могут растворяться лишь парами. С другой стороны, если размер образующихся областей измененного параметра, а следовательно, и число находящихся в них электронов малы, то невелика и кулоновская энергия и термодинамически выгодным может быть «растворение» одних электронов. Ионы же остаются в полупроводнике и образуют дебаевскую атмосферу, экранирующую электронный заряд. В определенной области концентраций  $c_e > \tilde{c}_e$  возникающая дисперсная однофазная система может быть термодинамически выгоднее и смеси двух массивных фаз, образующихся при распаде раствора, и обычного атомарного раствора ионов С и флукутонов или электронов в системе (локализованные большие группы электронов могут быть термодинамически выгодными, даже если флукуционные состояния отдельных электронов не стабильны). Равновесные характеристики образующихся частиц зависят от соотношения между энергией  $V$

растворения электрона, кулоновской энергией, поверхностной энергией и разностью плотностей ТП в частице и среде  $\varphi'$ .

Для того чтобы качественно исследовать характеристики дисперсной системы, рассмотрим случай сферических областей измененного внутреннего параметра радиуса  $R$  с резкой границей, в которых почти не растворяются ионы С, а энергия электронов —  $V$  постоянна. Изменение ТП системы при образовании  $N^0$  таких областей, содержащих по  $n$  электронов, можно записать в виде

$$N^0 \Delta \Phi_{n_e} = N^0 \left[ -\alpha_1 n_e V + \alpha_2 \frac{\hbar^2 n_e^{5/3}}{m R^2} + \alpha_3 \frac{e^2}{\varepsilon R} n_e (n_e - 1) + 4\pi \sigma R^2 + \frac{4\pi}{3} \varphi' R^3 \right]. \quad (8.1)$$

Здесь  $\alpha_i \sim 1$ , второе слагаемое определяет кинетическую энергию электронов (с учетом принципа Паули), а третье — кулоновскую энергию. Рассматривая для простоты случай, когда все донорные центры ионизированы и общее число электронов в системе фиксировано, можно определить равновесные значения  $n$  и  $R$  из условия минимума выражения (8.1) при дополнительном условии  $N^0 n = \text{const}$ . В результате, например, при малых  $\varphi'$  и  $n \gg 1$  получим оценку

$$n_e \sim 10 \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{\varepsilon}{e^2} \right)^{4/3} \sigma^{1/3}, \quad R \sim 3 \left( \frac{\hbar^2}{m} \right)^{2/3} \left( \frac{\varepsilon}{e^2} \right)^{5/9} \frac{1}{\sigma^{1/9}} \quad (8.2)$$

$$\left( V > 5\alpha_4 \left( \frac{\hbar^2}{m} \right)^{1/3} \left( \frac{e^2 \sigma^2}{\varepsilon} \right)^{2/9}, \quad \varphi'^{9/10} \left( \frac{\hbar^2}{m} \right)^{3/5} \left( \frac{\varepsilon}{e^2} \right)^{1/2} \ll \sigma \right).$$

В детальном расчете характеристик дисперсной системы можно было воспользоваться приближением Томаса — Ферми для электронного газа в частицах и уравнением дебаевской теории экранирования для описания распределения ионов вокруг частиц. Таким образом можно найти распределение потенциала у частиц и изменение ТП при их образовании. Условие минимума ТП всей системы позволяет определить равновесные размеры частиц и их форму и исследовать условия, при которых дисперсные системы стабильны относительно перехода в гомогенное состояние или распада с выделением массивной фазы.

Такой анализ<sup>49</sup> показывает, что переход из гомогенного в дисперсное состояние происходит как фазовый переход первого рода, несколько размытый из-за конечных размеров частиц. Для образования устойчивого дисперсного состояния благоприятны системы с малыми  $\varphi'$ ,  $\sigma$  ( $\sigma \leq 30 \text{ эрг/см}^2$ ) и с большими  $\varepsilon$ . Образующиеся частицы могут иметь размер порядка 10—100 Å (тем больший, чем меньше  $m$  и больше  $\varepsilon$ ). При этом существенно, что в зависимости от значений параметров частицы могут иметь как сферическую, так и пластинчатую форму. В некоторых случаях частицы могут соответствовать не однородно распределенному вырожденному электронному газу, а совокупности нескольких искаженных флюктуационных (или полярных) потенциальных ям, в которых находятся в той или иной степени коллективизированные электроны.

Рассмотренные гетерогенные состояния могут возникать, например, в полупроводниковых растворах, в магнетиках, в системах, находящихся вблизи точки фазового перехода, в газах, у которых некоторая часть атомов ионизирована.

Очевидно, что такие дисперсные системы, содержащие частицы металлического типа, могут обладать рядом специфических свойств. Например, при высокой концентрации частиц, когда они соприкасаются (или почти соприкасаются), система может иметь проводимость металлического типа и интересные сверхпроводящие свойства.

В металл-аммиачных растворах при концентрациях 0,1—3 молярных процента металла ряд экспериментальных данных указывает на образование кластеров, объединяющих  $\sim 10^2$  поляронов <sup>50</sup>. Возможно, они представляют пример рассмотренных дисперсных частиц.

В некоторых экспериментальных ситуациях не достигается полное равновесие, так что заряд частиц является фиксированным и не соответствует равновесному значению, как в приведенном подходе. Этот случай был рассмотрен в работе <sup>51</sup>. «Металлические» капли могут возникать и в однокомпонентных сильно легированных полупроводниках за счет флуктуаций ионизированных примесей <sup>52</sup>. В отличие от рассмотренных систем с внутренними параметрами, в этом случае капли также представляют неравновесные образования.

## 9. ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУОНОВ НА СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

а) Равновесная концентрация флуктуонов, электропроводность и термоЭДС в движущей силе. Равновесная концентрация флуктуонов в примесном полупроводнике может быть определена из условия равновесия системы  $N_f$  флуктуонов (с ТП (2.14)), системы  $N_e$  зонных электронов и системы  $N'$  электронов, распределенных на  $N_i$  примесных центрах. Элементарный расчет <sup>11</sup> показывает, что в компенсированном полупроводнике ( $N_i \gg N' + N_f + N_e$ )

$$\frac{N_f}{N} = \frac{\alpha}{\alpha'} \frac{N'}{N_i} \exp \left( \frac{\Delta\Phi' - \Delta\Phi}{kT} \right) \quad (9.1)$$

а в полностью некомпенсированном полупроводнике ( $N_i = N' + N_f + N_e$ ) при  $N_f \gg N_e$

$$\frac{N_f}{N} = \frac{\alpha}{\alpha'} \frac{N'}{N} \exp \left( \frac{\Delta\Phi' - \Delta\Phi}{2kT} \right); \quad (9.2)$$

здесь  $\Delta\Phi' = kT \ln \alpha'$  — изменение ТП при переходе зонного электрона со дна зоны в локализованное состояние примесного центра ( $\alpha'$ , как и в (2.14), учитывает флуктуационные эффекты).

Формулы (9.1), (9.2) аналогичны обычным формулам для концентрации носителей тока в полупроводнике. Однако теперь величина  $\Delta\Phi' - \Delta\Phi$  сильно зависит от температуры. Поэтому концентрация флуктуонов, вообще говоря, неэкспоненциально зависит от  $1/T$  (особенно вблизи температур  $T^*$  и  $T_c$ ). В принципе, возможен даже аномальный рост  $N_f$  при понижении температуры. Поскольку флуктуоны и зонные электроны существуют одновременно, электропроводность  $\rho^{-1}$  полупроводников рассматриваемого типа является суммой электронной и флуктуационной электропроводности:

$$\rho^{-1} = \rho_e^{-1} + \rho_f^{-1} = en_e u_e + en_f u_f; \quad (9.3)$$

здесь  $n_e$ ,  $n_f$  — объемные концентрации зонных электронов и флуктуонов, а  $u_e$  и  $u_f$  — их подвижности ( $e > 0$ ). Из результатов, приведенных в гл. 6, следует, что  $u_f \ll u_e$  (см. дополнение при корректуре 4 на стр. 653).

В компенсированных полупроводниках, как следует из (9.1) и (2.15), образование флуктуонов при  $T < T^*$  не влияет на концентрацию зонных электронов, определяющуюся тем же фактором  $\exp(-\Delta\Phi'/kT)$ , что и выше  $T^*$ . В этом случае возникновение флуктуонов не меняет хода температурной зависимости  $\rho$  (пока  $\rho_f^{-1} \ll \rho_e^{-1}$ ) или увеличивает  $\rho^{-1}$ . С другой стороны, согласно (9.2), (2.15) в случае некомпенсированных (или собственных) полупроводников в формулах для  $n_e \sim N_e$  при образовании флуктуонов появится лишний множитель  $\exp(-\Delta\Phi'/2kT) < 1$ , приводящий к понижению  $\rho_e^{-1}$  при  $T < T^*$ . Поэтому, если увеличение числа носителей при образовании флуктуонов не скомпенсирует понижения их подвижности (по сравнению с электронами), в этом случае образование флуктуонов сопровождается понижением проводимости.

Флуктуационные эффекты должны сильно влиять также на скачковую проводимость в примесной зоне. Изменение внутреннего параметра в области локализации примесного электрона, как было показано на примере магнитных полупроводников <sup>44</sup>, приводит к увеличению потенциального барьера для перескока электрона между соседними центрами и к температурной зависимости высоты барьера. Если в примесных центрах возможен переход во флуктуационные состояния рассмотренного в гл. 7 типа, то сильное сжатие волновой функции электрона и значительное понижение его энергии должно приводить к резкому уменьшению вероятности перескока и к увеличению соответствующей энергии активации. В результате, как отмечено в <sup>11</sup>, <sup>43</sup>, примесная проводимость

(если энергия активации невелика, то при  $T < T_1^*$  и  $T > T^*$  она имеет металлический характер) может оказаться совершенно подавленной. В эксперименте это может приводить к резкому (на несколько порядков) уменьшению проводимости в интервале температур  $\delta T$  при повышении температуры выше  $T_1^*$  \*). Экспериментально такой эффект иногда наблюдается, но, пока отсутствуют детальные сведения о характере состояний примесных электронов в конкретных полупроводниках, трудно сказать, связан ли он с переходом во флуктуонные состояния, с температурной зависимостью энергии активации рассмотренного в <sup>44</sup> типа или с другими причинами. В области точки Кюри участок измененной намагниченности вблизи центра при заданной волновой функции расширяется. Это может приводить к снижению потенциального барьера и обратному эффекту — возрастанию примесной проводимости <sup>57</sup>.

Как было показано на примере флуктуонов в парамагнетиках <sup>57</sup>, образование флуктуонов должно существенно изменять абсолютную термоэлектродвижущую силу полупроводника  $Q$ . Если флуктуоны являются единственными носителями тока, то для  $Q$  можно было получить выражение

$$Q = - \left[ (\Delta\Phi - \xi_e) \frac{1}{T} - \frac{\partial \Delta\Phi}{\partial T} \right] \frac{1}{e}, \quad (9.4)$$

где  $\xi_e$  — химический потенциал электронов. Вклад спиновой энтропии —  $\partial \Delta\Phi / \partial T$  ( $\sim nk$  при  $T \sim T^*$ ) в  $Q$  велик и сильно зависит от температуры.

б) Влияние флуктуонов на фазовые превращения. Флуктуоны и фазоны, образуя область измененного состава или порядка, в некотором смысле могут рассматриваться как зародыши второй фазы. Поэтому, если электроны находятся во флуктуонном состоянии, они должны очень резко влиять на кинетику фазового превращения первого рода. Особенно большим должно быть увеличение скорости превращения, если размер флуктуонов превышает размер критических зародышей.

При заметных концентрациях флуктуонов  $c_f = N_f/N$  они могут приводить также к значительному сдвигу кривых фазового равновесия. Например, в случае распадающихся растворов, находящихся вдали от критической точки, сдвиг температуры распада  $T_p$  и изменение концентрации атомов А в выпадающей фазе  $\delta c_p$  определяются оценками <sup>11</sup>

$$\delta T_p \sim T_p n |c_f' - c_f''|, \quad |\delta c_p| \sim n |c_f' - c_f''|, \quad (9.5)$$

где  $c_f'$ ,  $c_f''$  — концентрации флуктуонов в первой и второй фазе (в зависимости от знака А  $c_f' \gg c_f''$  или  $c_f' \ll c_f''$ ). Макроскопичность флуктуона (большое  $n$ ) приводит к значительной величине сдвига линий на диаграмме состояния. При  $T_p \sim T^*$  на этих линиях должны наблюдаться размытые изломы. Такая же оценка (9.5) справедлива для сдвига кривой фазового перехода первого рода в однокомпонентных системах при образовании фазонов.

\*) Соображения о подавлении примесной проводимости при переходе электронов мелких примесных центров в состояния флукутонного типа были выдвинуты также в работе <sup>53</sup>, где с этой точки зрения было объяснено наблюдавшееся экспериментально <sup>54</sup> резкое повышение проводимости (более чем на 13 порядков величины) несколько ниже точки Кюри в EuO с избытком Eu.

В работе <sup>55</sup> рассматривались сильно легированные ферромагнитные полупроводники в условиях, когда основную роль играют коллективные эффекты и концентрация носителей близка к предельной концентрации, при которой происходит моттовский переход металл — диэлектрик. Взаимодействие электронов с намагниченностью при повышенных температурах благоприятствует созданию неоднородного электронного распределения и при определенной температуре вызывает переход Мотта. Случай существенной роли коллективных эффектов обсуждался также в работе <sup>56</sup> (при помощи линейной теории).

Заметим, что обсуждавшееся в работах <sup>11</sup>, <sup>43</sup>, <sup>53</sup> резкое изменение проводимости при переходе примесных электронов во флукутоные состояния не обязательно связано с переходом Мотта. Оно может, в частности, иметь место в компенсированных полупроводниках, где переход Мотта отсутствует. В полностью некомпенсированных полупроводниках переход примесных электронов во флукутоные состояния может сопровождаться переходом Мотта. Однако если, как это часто бывает, энергия Ферми электронов в примесной зоне и кулоновская энергия электронов мелких примесных центров  $E_c$  малы по сравнению с  $A$ , то коллективными эффектами можно пренебречь и рассматривать задачу с одним электроном в примесном центре. При этом переход Мотта будет вторичным эффектом, вызванным тем, что радиус примесного электрона при переходе во флукутоное состояние резко уменьшится и станет меньше радиуса экранирования (т. е. выполнится известный критерий Мотта для диэлектрической фазы).

Флуктуоны могут существенно влиять на кривые фазового равновесия в критической области. Этот вопрос, однако, является недостаточно ясным и здесь не будет обсуждаться (полученные в работе <sup>11</sup> результаты, относящиеся к критической области и к окрестности точки Кюри ферромагнетика, являются сугубо предварительными и в ряде пунктов сомнительны).

Флуктуоны могут играть определенную роль при объяснении свойств металлов, находящихся вблизи критической точки газ — жидкость. При изменении плотности в этом случае оказывается возможным переход из металлического в неметаллическое состояние <sup>58-60</sup>. Было высказано предположение, что электроны в плазменной области находятся в состояниях флуктуонного типа <sup>18</sup>. Заметим, что вблизи самой критической точки эти состояния должны описываться формулами гл. 5 (если  $\kappa \ll 1$ ). Если, действительно, здесь основную роль в проводимости играют флуктуоны, то становится понятным наблюдавшийся в <sup>59</sup> факт уменьшения проводимости с ростом  $T$  в критической области (удаление от критической точки повышает  $\Delta\Phi$  и уменьшает концентрацию флуктуонов). Заметим также, что в этой области при определенных плотностях и концентрациях носителей может оказаться возможным образование «металлических капель» рассмотренного в гл. 8 типа, существенно влияющих на проводимость системы. Естественно, что возможны и другие факторы, влияющие на поведение этих систем, в частности переход Мотта <sup>14, 61</sup>, понижение энергии ионизации из-за взаимодействия электрона с нейтральными атомами <sup>62</sup> и т. д.

в) Влияние флуктуонов на магнитные свойства полупроводников. Аномально большой магнитный момент флуктуона  $M_f$  должен приводить к сильному изменению магнитной восприимчивости парамагнетиков  $\delta\chi$  и парамагнитной точки Кюри при введении в кристалл флуктуонов. При  $\kappa \gg 1$  согласно (3.26)

$$\delta\chi = \frac{n_f M_f^2}{3kT} \sim \frac{\mu^2}{vkT} c_f n^2 \sim \chi c_f n^2, \quad (9.6)$$

т. е.  $\delta\chi$  в  $\sim n^2$  раз больше, чем при добавлении обычных атомарных примесей. Восприимчивость  $\delta\chi$  при сравнительно слабых полях должна сильно зависеть от внешнего поля  $H$ , когда  $M_f H \sim kT$ , а также когда  $H$  сравнимо с полем магнитной анизотропии (ориентирующим флуктуонам). В последнем случае может наблюдаться сильная угловая зависимость  $\delta\chi$ .

При  $\kappa \ll 1$  на некотором удалении от точки Кюри с учетом (5.11) получим

$$\delta\chi \sim \frac{\mu^2}{vkT} \left( \frac{\Delta E}{A} \right)^3 \kappa^{-3\lambda/2} c_f. \quad (9.7)$$

Вблизи самой точки Кюри, когда существенна нелокальность, зависимость (9.7) нарушается. В ферромагнитной области магнитные моменты флуктуонов ориентированы в основном параллельно намагниченности  $M_0$  и могут приводить к заметному возвращению  $\delta M_0$  и к некоторому изменению температурного хода намагниченности. При низких температурах

$$\delta M_0 \sim c_f n (M^0 - M_0). \quad (9.8)$$

Зонные электроны также создают некоторое среднее эффективное поле  $c'_e A / \mu$  ( $c'_e = N_e / N$ ), изменяющее намагниченность на величину  $\delta M'_0 \sim \chi c'_e A / \mu$ . Если переход во флуктуонные состояния в ферромагнетике происходит в узком интервале температур, то при  $T \approx T_1^*$  следует ожидать относительно резкого изменения намагниченности на величину  $\delta M_0 - \delta M'_0$ .

Заметим, что такого же типа эффекты, в частности вблизи точки Кюри, могут быть связаны с примесными электронными состояниями большого радиуса.

г) Взаимодействие флуктуонов с электромагнитным излучением. Во флуктуонной потенциальной яме может существовать не только основное —  $1s$ -состояние, но и возбужденные состояния, например  $2p$ . Под действием инфракрасного света возможны фотопереходы между этими состояниями, приводящие к появлению новых полос в спектре поглощения. Наиболее интенсивна полоса, соответствующая переходу  $1s - 2p$ . Ее максимум лежит при частоте  $\hbar\omega_{1 \rightarrow 2} \sim 0,1 - 0,34$ . Из-за того, что определенному состоянию флуктуона соответствуют различные распределения атомов или спинов, эта полоса должна быть широкой. Используя для оценки ширины  $\delta_{1 \rightarrow 2}$  формулы, полученные для примесных центров большого радиуса <sup>24</sup>, можно найти, что в идеальных парамагнетиках (с  $S \sim 1$ ) или растворах

$$\delta_{1 \rightarrow 2} \sim \frac{1}{\sqrt{n}} \omega_{1 \rightarrow 2} \quad \text{при} \quad T \sim T^*. \quad (9.9)$$

Должна появиться также широкая полоса в спектре, связанная с переходом электрона в зону проводимости. Если время перескока электрона из зонного во флуктуон-

ное состояние достаточно велико, то такой переход будет приводить к резкому возрастанию фотопроводимости.

Поскольку флуктуоны образуют область измененного состава или порядка сравнительно большого радиуса, они должны приводить к заметному рассеянию света, рентгеновских лучей и нейtronов на малые углы и в окрестностях узлов обратной решетки<sup>63</sup>. Например, в случае магнитного рассеяния нейtronов на флукутонах в магнетиках вблизи каждого узла обратной решетки возникает область повышенной интенсивности размерами  $\sim (nv)^{-1/3}$ . При малых углах угловая ширина такой области для рассеяния рентгеновских лучей или нейtronов в растворах имеет порядок  $\lambda (nv)^{-1/3}$ . В этих областях (а для рассеяния света при любых углах) сечение рассеяния пропорционально  $c_f n^2$  и при  $c_f \sim 10^{-4}$ ,  $n \sim 10^2 - 10^3$  может значительно превышать фоновое рассеяние в отсутствие флукутона.

Аналогичным образом флукутоны должны вызывать интенсивное рассеяние длинноволновых фононов и спиновых волн и потому могут существенно влиять на фоновую теплопроводность и на ширину линии ферромагнитного резонанса.

*Дополнения при корректуре.* 1 (к стр. 636). Очевидно, что принятное выше предположение о строгой параллельности спина электрона направлению намагниченности в кристалле (см. стр. 622), приводящее в нулевом приближении к спектру спиновых волн (4.3), при наличии в области флукутона спинового беспорядка является лишь приближенным. Оно, однако, приводит к небольшой погрешности, если характерный размер спиновой неоднородности, т. е. длина спиновых волн, возбужденных при рассматриваемой температуре, достаточно мал (тогда рост кинетической энергии электрона при появлении быстро меняющейся в пространстве второй компоненты электронного спинора приводит к подавлению этой компоненты). Поэтому указанное предположение и приведенные выше результаты для флукутона в ферромагнетиках оказываются оправданными при  $T > \tilde{T} \sim T_c A / \Delta E$  (для  $S \sim 1$ ). Если  $T_1^* < \tilde{T}$ , то характер перехода во флукутоные состояния и особенности флукутона при  $T < \tilde{T}$  могут существенно отличаться от описанных выше. Нарушение закона (4.3) при больших радиусах ф-функции может привести также к появлению небольшого максимума при малых  $a$  на кривых рис. 4.

2 (к стр. 639). При заметном отличии удельных объемов фаз образование фазонов в кристаллах затрудняется из-за упругой энергии. В этом случае фазоны (или флукутоны в аналогичной ситуации) могут преимущественно локализоваться у поверхности кристалла или вблизи дислокаций (особенно если электроны притягиваются к поверхности).

3 (к стр. 645). Такой же порядок имеет подвижность флукутона в жидкости (или газе), если плотность или вязкость в области флукутона сильно изменены. Заметим, что подвижность флукутона должна иметь характерные особенности в критической области. В частности, она должна резко падать, когда радиус флукутона становится меньше, чем радиус корреляции критических флукутаций.

4 (к стр. 650). Автолокализованные состояния флукутона типа недавно обсуждались для случая электронов в газах высокой плотности<sup>64</sup>. Переход в эти состояния при определенной температуре или плотности происходит достаточно резко (см. гл. 3) и приводит к снижению подвижности носителей тока на несколько порядков. Таким образом удалось объяснить наблюдавшееся на опыте<sup>65</sup> резкое снижение подвижности электронов в газах He и H<sub>2</sub> при повышении плотности выше некоторых характерных значений.

Институт металлофизики АН УССР,  
Киев

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- С. И. Пекар, ЖЭТФ 16, 341 (1946); Исследования по электронной теории кристаллов, М., Гостехиздат, 1951.
- Polarons and Exitons. Ed. C. G. Cooper and G. D. Whitefield, Edinburgh, Oliver and Boyd, 1963; J. Appel, Sol. State Phys. 21, 193 (1968).
- I. B. Austin, N. F. Mott, Adv. Phys. 18, 41 (1969); M. I. Klinge, Rept. Progr. Phys. 31 (pt. 1), 225 (1968).
- M. A. Кривоглаз, ФТТ 11, 2230 (1969).
- M. A. Кривоглаз, А. А. Трушенико, ibid., стр. 3149.
- И. М. Лифшиц, С. А. Гредескул, ЖЭТФ 57, 2209 (1969).
- А. М. Дыхне, М. А. Кривоглаз, ФТТ 12, 1705 (1970).
- М. А. Кривоглаз, ibid., стр. 3496.
- Т. Касиуа, А. Уанасе, Т. Такеда, Sol. State Comm. 8, 1543 (1970).
- М. А. Кривоглаз, ФТТ 15, 1141 (1973).
- М. А. Кривоглаз, ФТТ 14, 2092 (1972).
- М. А. Кривоглаз, В. С. Лехциер, УФЖ 18, 463 (1973).

13. И. М. Лифшиц, УФН 83, 617 (1964).
14. N. F. Mott, Adv. Phys. 16, 49 (1967).
15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., «Наука», 1964.
16. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 16, 981 (1946); Магнетизм, М., «Наука», 1971; С. В. Вонсовский, Е. А. Туров, ЖЭТФ 24, 419 (1953).
17. М. Ф. Дейген, С. И. Пекар, ЖЭТФ 21, 803 (1951); Ю. Туровская, Progr. Theor. Phys. 26, 29 (1961).
18. А. Г. Храпак, И. Т. Якубов, ЖЭТФ 59, 945 (1970).
19. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 53, 743 (1967).
20. В. І. Налрегін, M. Lax, Phys. Rev. 148, 722 (1966).
21. J. Zittartz, J. S. Langer, ibid., p. 741.
22. И. Я. Коренблит, Ю. П. Лазаренко, ФТТ 12, 2624 (1970).
23. М. А. Кривоглаз, С. И. Пекар, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 16 (1957).
24. М. А. Кривоглаз, Г. Ф. Левенсон, ФТТ 12, 362 (1970).
25. S. von Molnar, S. Methfessel, J. Appl. Phys. 38, 959 (1967).
26. М. А. Кривоглаз, А. А. Трушенико, УФЖ 15, 1940 (1970).
27. а) A. Yamase, Int. J. Magn. 2, 99 (1972); б) J. Kübler, Zs. Phys. 250, 324 (1972).
28. Э. Л. Нагаев, ЖЭТФ 56, 1013 (1969); Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, ibid. 59, 553 (1970); S. Klam, M. I. Klinge, Acta Phys. Pol. A40, 619 (1971).
29. М. А. Кривоглаз, Письма ЖЭТФ 17, 281 (1967); ФТТ 15, 1765 (1973).
30. Т. Wolfgang, J. Callaway, Phys. Rev. 127, 1605 (1962).
31. М. А. Кривоглаз, УФН 106, 360 (1972).
32. P. G. De Gennes, Phys. Rev. 118, 141 (1960).
33. Э. Л. Нагаев, Письма ЖЭТФ 6, 484 (1967); ЖЭТФ 54, 228 (1968).
34. Я. И. Френкель, Кинет. теория жидкостей, М., Изд-во АН СССР, 1945.
35. R. A. Ferrell, Phys. Rev. 108, 167 (1957); С. G. Kireg, ibid. 122, 1007 (1961); J. Jortner et al., J. Chem. Phys. 43, 2614 (1965); E. P. Gross, H. Tung-Li, Phys. Rev. 170, 190 (1968); G. Baym et al., Phys. Rev. Lett. 22, 20 (1969).
36. K. R. Atkins, Phys. Rev. 116, 1339 (1959).
37. L. P. Kadanooff et al., Rev. Mod. Phys. 39, 395 (1967); В. Л. Покровский, УФН 94, 127 (1968); В. Г. Вакс и др., ЖЭТФ 51, 361 (1966).
38. В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, С. А. Пикин, ЖЭТФ 53, 281 (1967).
39. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механ. сплошных сред, М., Гостехиздат, 1953.
40. Т. Касиуа, А. Ямасе, Т. Такеда, Sol. State Comm. 8, 1551 (1970).
41. Л. Д. Ландау, С. И. Пекар, ЖЭТФ 18, 419 (1948).
42. Н. Н. Богоявлен, УМЖ 2, 3 (1950); R. P. Feynman, Phys. Rev. 97, 660 (1955).
43. Т. Касиуа, Proc. of the 10th Intern. Conference on the Physics of Semiconductors, Cambridge, Mass., 1970, p. 243.
44. А. Ямасе, Т. Касиуа, J. Phys. Soc. Japan 25, 1025 (1968); Rev. Mod. Phys. 40, 684 (1968).
45. Э. Л. Нагаев, ФТТ 11, 3438 (1969).
46. М. А. Кривоглаз, А. А. Трушенико, УФЖ 15, 1956 (1970).
47. М. А. Кривоглаз, А. А. Трушенико, ibid. 16, 833 (1971).
48. А. А. Трушенико, ibid. 17, 2016 (1972).
49. М. А. Кривоглаз, ЖЭТФ 63, 670 (1972).
50. М. Н. Cohen, J. C. Thompson, Adv. Phys. 17, 857 (1968).
51. Я. Е. Гегузин и др., В. В. Слезов, ФТТ 12, 1953 (1970).
52. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, ЖЭТФ 61, 816 (1971).
53. J. B. Torgaage et al., Phys. Rev. Lett. 29, 1168 (1972).
54. M. R. Oliver, J. A. Kafalas, J. O. Dymock, T. B. Reed, ibid. 24, 1064 (1970); S. von Molnar, IBM J. Res. Develop. 14, 269 (1970); G. Petrich et al., Phys. Rev. Lett. 26, 855 (1971); T. Penney et al., Phys. Rev. B5, 3669 (1972).
55. E. L. Nagae, A. P. Griggin, Phys. Lett. A38, 469 (1972).
56. P. Lergoux-Hugon, Phys. Rev. Lett. 29, 939 (1972).
57. А. Ямасе, Sol. State Comm. 9, 2111 (1971).
58. И. К. Кикоин и др., ЖЭТФ 49, 129 (1965).
59. F. Hensel, E. U. Gans, Rev. Mod. Phys. 40, 697 (1968).
60. В. А. Алексеев и др., УФН 106, 393 (1972).
61. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. A62, 416 (1949); Phil. Mag. 6, 287 (1961).
62. В. А. Алексеев, А. А. Веденов, УФН 102, 665 (1970).
63. М. А. Кривоглаз, УФЖ 17, 1390 (1972).
64. T. P. Eggarter, M. H. Cohen, Phys. Rev. Lett. 25, 807 (1970); T. P. Eggarter, Phys. Rev. A5, 2496 (1972); Л. С. Кукушкин, В. Б. Шикин, ЖЭТФ 63, 1830 (1972); J. P. Hernandes, Phys. Rev. A7, 1755 (1973).
65. J. L. Levine, T. S. Sanders, ibid. A154, 138 (1967); H. R. Harrington, B. E. Springett, Phys. Lett. 35, 73 (1971); Chem. Phys. Lett. 10, 418 (1971).