

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

538.915

**ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПЕРЕХОДАХ
МЕТАЛЛ—ДИЭЛЕКТРИК В СОЕДИНЕНИЯХ 3d-МЕТАЛЛОВ****Р. О. Зайцев, Е. В. Кузьмин, С. Г. Овчинников****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	603
2. Основные механизмы перехода металл — диэлектрик	606
2.1. Переход металл — диэлектрик в модели Хаббарда	606
2.2. Переход металл — диэлектрик с образованием атомной или магнитной сверхструктуры	
2.3. Переход металл — диэлектрик, связанный с изменением топологии по- верхности Ферми	610
3. Зонная теория перехода металл — диэлектрик с образованием волн зарядовой или спиновой плотности	610
3.1. Переход в двуокиси ванадия	611
3.2. ПМД в сульфиде никеля	614
3.3. Переход в сульфиде ванадия	617
3.4. Переход металл — диэлектрик в Ti_2O_3	618
3.5. Переход металл — диэлектрик в фаза Магнели	619
4. Особенности перехода металл — диэлектрик в веществах с локализованными магнитными моментами	622
5. Фазовый переход металл — диэлектрик в системах с сильными внутриатомными корреляциями	623
5.1. Теория Хаббарда и металлический параметр порядка	624
5.2. Фазовый переход в парамагнитной фазе	628
5.3. Фазовый переход в магнитоупорядоченной фазе	629
6. Заключение	632
Список литературы	633

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение переходов металл — диэлектрик разрушило традиционное для физики твердого тела разделение веществ на металлы и диэлектрики по типу электронного спектра и заполнению зон коллективизированных электронов¹ *). К середине шестидесятых годов появилось немало примеров, нарушающих описанную классификацию, причем аномальными оказались вещества, претерпевающие переход металл — диэлектрик, то есть имеющие свойства металлов при одних внешних условиях (температура, давление и т.п.) и диэлектриков при других^{3, 4}. Как правило, переход между этими двумя состояниями сопровождается резким изменением электропроводности (до 10^{10} раз в окислах ванадия) и других физических свойств и имеет характер фазового перехода I рода. К переходу металл — диэлектрик (ПМД) относят также переход металл — полупроводник, полуметалл — полупроводник. Наиболее общепринятым является определение ПМД как перехода с изменением типа проводимости.

*) Важно упомянуть работу С. П. Шубина и С. В. Вонсовского², в которой впервые сделана попытка уточнить критерий металлического состояния с учетом сильных электрон-электронных корреляций.

Чем же обусловлен постоянно растущий (уже два десятилетия) интерес к проблеме ПМД? Во-первых, необычное сочетание и взаимосвязь электрических, магнитных, упругих и оптических свойств вынуждает использовать комплексный подход, включающий как теоретические, так и различные экспериментальные методы, хотя бы даже для качественного понимания явления ПМД в каждом конкретном материале. Во-вторых, набор экзотических свойств делает исследования ПМД практически важными (см. ⁵). В-третьих, переход металла в диэлектрик препятствует появлению сверхпроводимости с понижением температуры. Поскольку ПМД наблюдается в «плохих» металлах (с малой длиной свободного пробега электронов), и известные примеры высокотемпературной сверхпроводимости также связаны с «плохими» металлами, то имеется надежда, что изучение ПМД может способствовать решению проблемы высокотемпературной сверхпроводимости ^{6,7}.

Очевидно, что при сверхвысоких давлениях любое вещество станет металлом, так как волновые функции электронов на соседних атомах будут в достаточной мере перекрываться при достаточно малых межатомных расстояниях. Яркими примерами ПМД под давлением являются металлические фазы типичных диэлектриков, таких как ксенон, сера и NaCl, полученные в Институте физики высоких давлений АН СССР (см., например, материалы 2-й Всесоюзной конференции по ПМД ⁸).

Другим примером ПМД является переход Андерсона в неупорядоченных системах, связанный с локализацией электронов на пороге подвижности ⁹. ПМД такого типа экспериментально исследуется обычно в легированных полупроводниках как переход по концентрации при достаточно низкой фиксированной температуре ^{10,11}.

Третий пример ПМД дает изучение пайерлсовского перехода в квазиодномерных системах ¹², связанного с образованием волн зарядовой плотности (ВЗП) или волн спиновой плотности (ВСП).

Наконец, существует большой класс соединений (в основном, оксидов и сульфидов переходных металлов), где ПМД индуцируется сравнительно небольшими изменениями температур ($\sim 10^2$ К) и давлений ($\sim 10 - 100$ кбар), причем ПМД в этих веществах может сопровождаться структурными и магнитными фазовыми переходами. Для соединений 4f-металлов ПМД часто является переходом с изменением валентности, которые обсуждались в обзоре ¹³. Предметом нашего рассмотрения являются узкозонные соединения 3d-металлов.

В истории изучения ПМД можно, на наш взгляд, выделить три этапа. Первый в основном характеризовался накоплением экспериментальных данных и закончился к середине 60-х годов. В это время был открыт ПМД в оксидах ванадия, титана, сульфидах никеля и ряде других соединений. В этот период Моттом были высказаны некоторые важные качественные соображения о природе перехода металл — диэлектрик (см. например, ¹⁴⁻¹⁶). К этому времени уже были известны такие механизмы ПМД, как пайерлсовский переход, вигнеровская кристаллизация и ПМД, обусловленный антиферромагнитным упорядочением ¹⁷.

Второй этап характеризуется исследованием различных механизмов ПМД. Он развивался во многом под влиянием идей и методов теории сверхпроводимости, особенно ее теоретико-полевой формулировки ^{18,19}. Сюда относится теория экситонного диэлектрика ^{20,21} и теория перехода узкозонного металла с особой формой поверхности Ферми в диэлектрическое состояние ^{22,23}. В это же время Хаббардом была предложена достаточно простая модель, описывающая ПМД, обусловленный кулоновскими корреляциями ^{24,25}. В этих работах сформулированы условия, необходимые для того, чтобы металл превратился в диэлектрик, однако рассмотрение велось в рамках простейших моделей электронного спектра, применимость которых к соединениям переходных металлов вызывала серьезные сомнения.

И, наконец, в последние десять лет достигнут определенный прогресс

в описании ПМД в конкретных веществах или классах веществ. Эти успехи связаны, с одной стороны, с распространением идей теории экситонного диэлектрика на более реалистические модели электронного спектра конкретных веществ, опирающиеся зачастую на численные расчеты зонной структуры, и с другой стороны, с дальнейшим развитием рассмотрения модели Хаббарда (с включением межузельного кулоновского и электрон-фонного взаимодействий и примесей) методами континуального интегрирования²⁶ и диаграммной техники для операторов Хаббарда²⁷.

Описание этих достижений, а также нерешенных проблем теории ПМД является предметом настоящего обзора.

Проблеме ПМД в соединениях 3d-металлов посвящено большое число оригинальных работ, материалов конференций^{3,4,8, 14} и обзоров^{5,15,28-32}. Однако большинство обзоров написано давно и несколько устарело, а недавняя монография³² ограничена сравнительно узким классом материалов — моносulfидами 3 d-металлов. Между тем, в последнее время появился ряд интересных экспериментальных данных, синтезированы новые соединения, обладающие ПМД. Анализ этих данных на основе существующих теорий также является целью настоящего обзора.

Основное отличие металла от диэлектрика связано с разным откликом на внешнее слабое электромагнитное поле. Многоэлектронные критерии того, является ли вещество металлом или диэлектриком, рассмотрены в^{2,33,34}. Вместе с тем, на вопрос о параметре порядка при ПМД однозначного ответа в настоящее время нет.

С одноэлектронной точки зрения диэлектрик отличается от металла целью в спектре. Однако цель не является термодинамическим параметром и поэтому не может быть параметром порядка⁴. В то же время для переходов, связанных с искажением решетки и с магнитным упорядочением, параметром порядка является смещение атомов либо магнитный момент. В теориях ВЗП и ВСП диэлектрическая цель им пропорциональна и поэтому формально выступает как параметр порядка. С другой стороны, при чисто электронном ПМД, например, в модели Хаббарда, сама по себе диэлектрическая цель не может быть параметром порядка. Последовательное теоретическое рассмотрение, изложенное в разделе 5 настоящего обзора, показывает, что в этом случае упорядоченной следует считать металлическую фазу: при переходе из диэлектрической в металлическую фазу возникает так называемый металлический параметр порядка.

Таким образом, для ПМД, обусловленного образованием ВЗП и ВСП, теория ограничивается вычислением электронного спектра и его модификации с изменением температуры, давления, концентрации дефектов и т. д. Теория такого ПМД близка к теориям других электронных фазовых переходов: теории сверхпроводимости^{7,18,19}, зонной теории магнетизма^{35,36}, теории экситонного диэлектрика^{7, 28, 37, 38}.

В то же время для веществ, в которых переход сопровождается структурными или магнитными фазовыми превращениями, теория ПМД должна включать соответствующие аспекты теории структурных и магнитных фазовых переходов³⁵.

Кроме того, в моделях ПМД, связанных с образованием ВЗП и ВСП, при определенных условиях могут возникать несоизмеримые фазы³⁹, интенсивно исследуемые сейчас в других областях физики твердого тела⁴⁰. Однако обсуждение несоизмеримых фаз выходит за рамки настоящего обзора.

Значительное большинство рассматриваемых переходов является переходами I рода, и критические флуктуационные явления⁴¹, по-видимому, не проявляются; по крайней мере нам не известны такие примеры (хотя теоретически возможность существования широкой флуктуационной области обсуждалась в работах^{42, 43}).

Ввиду краткости данного обзора мы не ставили перед собой цели проследить детально историю исследования ПМД: информацию о ранних рабо-

тах можно найти в цитированных обзорах ^{14-16, 28-31}, укажем также книгу ⁴⁴, часть которой посвящена веществам с ПМД. Поэтому список цитированной литературы ни в коей мере не претендует на полноту, ссылки на экспериментальные результаты даются в основном на последние работы.

2. ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ—ДИЭЛЕКТРИК

2.1. Переход металл — диэлектрик в модели Хаббарда

Гамильтониан модели Хаббарда ²⁴ включает в себя кулоновское отталкивание U электронов на одной атомной s -орбитали и перескок (туннелирование) электронов между атомами с интегралом переноса t ($\mathbf{f} - \mathbf{f}'$):

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{f}, \sigma} \left[(\varepsilon - \mu) n_{\mathbf{f}\sigma}^{\sigma} + \frac{U}{2} n_{\mathbf{f}\sigma}^{\sigma} n_{\mathbf{f}\sigma}^{-\sigma} \right] + \sum_{\mathbf{f} \neq \mathbf{f}', \sigma} t(\mathbf{f} - \mathbf{f}') a_{\mathbf{f}\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{f}'\sigma}; \quad (1)$$

здесь $n_{\mathbf{f}\sigma}^{\sigma} = a_{\mathbf{f}\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{f}\sigma}$, $a_{\mathbf{f}\sigma}$ — фермиевский оператор уничтожения электрона на \mathbf{f} -узле со спиновой проекцией σ (в представлении Ванье), ε — энергия атомного одноэлектронного уровня, μ — химпотенциал. Привлекательность модели Хаббарда в том, что она включает два противоположных предельных случая.

Зонный предел имеет место при $U \ll W$. В этом случае гамильтониан (1) описывает свободные электроны со спектром

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon + t(\mathbf{k}) - \mu, \quad t(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{h}} t(\mathbf{h}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{h}), \quad (2)$$

рассчитанным в методе сильной связи. Эти электроны формируют электронный газ с определенной поверхностью Ферми, металлической проводимостью и температурно-независимой паулиевской парамагнитной восприимчивостью χ_0 . Обычно ограничиваются учетом только Z ближайших соседей при вычислении $t(\mathbf{k})$, тогда $|t|Z = W$, где W — полуширина зоны.

Атомный предел соответствует $W \ll U$. На каждом атоме имеется четыре состояния (для невырожденной модели): «дырка» $|0\rangle$ — вакуумное состояние без электронов с энергией $\varepsilon_0 = 0$, два одноэлектронных состояния $|\sigma\rangle = a_{\mathbf{f}\sigma}^{\dagger} |0\rangle$ с проекциями спина $\sigma = \uparrow$ и $\sigma = \downarrow$ и энергией ε и «двойка» $|2\rangle = a_{\mathbf{f}\uparrow}^{\dagger} a_{\mathbf{f}\downarrow}^{\dagger} |0\rangle$ — двухэлектронное состояние со спином 0 и энергией $2\varepsilon + U$. Такая система изолированных атомов является диэлектриком с парамагнитной восприимчивостью, подчиняющейся закону Кюри $\chi = C/T$, где величина C зависит от среднего числа электронов на атом

$$\rho = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \langle n_{\mathbf{k}}^{\sigma} \rangle.$$

Оба эти предела, а также промежуточные случаи получаются изменением одной безразмерной константы связи $\lambda = U/2W$ от нуля до бесконечности. Про $\lambda \ll 1$ можно учитывать кулоновское взаимодействие теми же методами, что и в теории неидеального ферми-газа ¹⁸. В частности, хартри-фоковские поправки к спектру сводятся в парамагнитной фазе к несущественному сдвигу химпотенциала. В то же время упрощенный вид кулоновского взаимодействия не позволяет полностью описать все характерные свойства металлов; например, коллективные колебания плотности частиц имеют не плазменный, а нуль-звуковой спектр ⁴⁵, что является следствием δ -образного вида потенциала ⁴⁶.

В противоположном пределе также возможна теория возмущений по $\lambda^{-1} \ll 1$; различные приближенные решения обсуждались в работах ⁴⁷⁻⁵¹ и в более ранних работах, цитированных там же. Для гомеоплярного случая $\rho = 1$ главный результат теории возмущений по λ^{-1} сводится к появлению

эффективного обменного взаимодействия гейзенберговского типа, приводящего к антиферромагнитному упорядочению с температурой Нееля $T_N \sim t^2/U$. Одночастичные переходы с энергиями ε и $\varepsilon + U$ размываются в узкие хаббардовские полосы¹⁶, разделенные щелью $E_g = E_g(U, W) < U$, уровень Ферми лежит внутри диэлектрической щели, и система остается диэлектрической с восприимчивостью $\chi = C/(T + T_N)$. Принципиальным моментом является отличие статистики квазичастиц в хаббардовской полосе и в зоне электронов, рассчитанной любым стандартным методом одноэлектронной зонной теории, — полное число состояний в зоне равно 2 (на атом), а в хаббардовской полосе — 1. Бесспиновый характер квазичастиц в атомном пределе отмечался в ряде работ, (см., например, ⁵²).

В точном решении одномерной модели Хаббарда⁵³ и в пределе $T = 0$ никакого фазового перехода не обнаружено: при числе электронов, равном числу узлов, и $\lambda \neq 0$ система всегда остается антиферродиелектриком. Что же касается трехмерного случая, то интуитивно ясно, то переход металл — диэлектрик (во всяком случае, при не слишком низкой температуре) должен происходить в области $\lambda \sim 1$, где неприменима теория возмущений. Как и в теории фазовых переходов II рода, выход за рамки теории возмущений осуществляется в том или ином варианте метода самосогласованного поля^{25,27,54–58}. Детальный анализ результатов, полученных на этом пути, дается в разделе 5.

Может показаться, что ограничение только s-электронами сильно сужает область применимости модели Хаббарда, ибо ПМД в системе s-электронов мог бы иметь место только в системах типа твердого водорода или гелия.

В соединениях d-электронов из-за орбитального вырождения число возможных состояний достигает $2^{10} = 1024$. Однако из-за расщепления d-уровней в кристаллическом поле возможна ситуация, когда один d-уровень с энергией $\sim \varepsilon_F$ отщеплен достаточно далеко от остальных d-уровней, что эквивалентно модели Хаббарда (см., например, структуру полос VO_2 и V_2O_3 , предложенную Гудинафом⁵⁹).

В системах кубической симметрии кристаллическое поле расщепляет d-уровни на группы e- и t-состояний, в которых могут находиться, соответственно, 4 и 6 электронов. Ситуация с наполовину заполненной зоной в соединениях типа NiO и NiS_2 — e_g^2 или VO — t_{2g}^3 была изучена в работе²⁵. Авторам удалось найти спектр одночастичных возбуждений со щелью на поверхности Ферми и определить условия перехода в металлическое состояние.

В общем случае, когда среднее число электронов на атом равно n , согласно принципу электронейтральности Полинга⁶⁰, можно ограничиться рассмотрением трех термов E_n, E_{n-1}, E_{n+1} , соответствующих основным состояниям конфигураций d^n, d^{n-1} и d^{n+1} . В атомном пределе спектр одночастичных возбуждений состоит из двух d-резонансов $\Omega_- = E_{n-1} - E_n, \Omega_+ = E_{n+1} - E_n$, колликативизация которых может быть рассчитана по теории возмущений. В атомном пределе ширина соответствующих хаббардовских полос мала по сравнению с расстоянием между ними $\Omega_+ - \Omega_-$; нижняя полоса заполнена, а верхняя пуста, т. е. по своим электрическим свойствам такая модель качественно эквивалентна невырожденной модели Хаббарда. В то же время магнитные свойства могут сильно отличаться, ибо спины S_n, S_{n-1} и S_{n+1} могут принимать различные значения. Качественное совпадение с моделью Хаббарда имеет место при $S_n = 1/2, S_{n\pm 1} = 0$.

2.2. Переход металл — диэлектрик с образованием атомной или магнитной сверхструктуры

Переход такого типа, являющийся аналогом пайерлсовского перехода в одномерной системе и связанный с образованием экситонного диэлектрика, возникает всякий раз, когда электронные и дырочные зоны полупроводника с

малой запрещенной щелью ²¹ или полуметалла с малым перекрытием зон ²⁰ конгруэнтны. Если при этом экстремумы электронной и дырочной зон несены на волновой вектор \mathbf{Q} , то возникающий вследствие межзонного взаимодействия конденсат электрон-дырочных пар $\langle a_{1k\sigma}^\dagger a_{2k+\mathbf{Q},\sigma'} \rangle$ приводит к появлению сверхструктуры (период которой определяется вектором \mathbf{Q}) и сопровождается ВЗП в случае синглетного ($\sigma = -\sigma'$) спаривания и ВСП в случае триплетного ($\sigma = \sigma'$) спаривания. Обзоры работ по теории экситонного диэлектрика и вопросов, связанных с теорией сверхпроводимости и структурных фазовых переходов, даны в ^{7,23,37,38}.

Для описания ПМД в узкозонных соединениях более применима однозонная версия экситонного диэлектрика, рассмотренная в ^{22,23}. В этих работах показано, что если энергия зонных электронов при всех волновых векторах \mathbf{k} удовлетворяет так называемому условию нестинга

$$\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) = -\varepsilon(\mathbf{k}), \quad (3)$$

то металлическое состояние с наполовину заполненной (для случая, когда $2\mathbf{Q}$ совпадает с одним из векторов обратной решетки) зоной неустойчиво, и переход в диэлектрическую фазу сопровождается возникновением внутризонного электронно-дырочного конденсата.

Неустойчивость относительно образования ВЗП определяется из условия появления чисто мнимого полюса в диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\mathbf{Q}, \omega)$. Поскольку перенормировка фононных частот определяется теми же графиками теории возмущений, которые просуммированы при вычислении $\varepsilon(\mathbf{Q}, \omega)$, то одновременно возникает чисто мнимый полюс у фононной функции Грина ²³, т. е. образование ВЗП сопровождается структурным переходом с образованием сверхструктуры.

Аналогично неустойчивость относительно ВСП определяется из условия появления чисто мнимого полюса магнитной восприимчивости и сопровождается возникновением магнитной сверхструктуры с волновым вектором \mathbf{Q} . Модель ПМД, связанного с антиферромагнитным упорядочением, впервые рассматривалась в работе Слэтера ¹⁷. Одной из первых работ по ВСП была работа Оверхаузера ⁶¹. Теория ВСП применяется также для описания антиферромагнетизма в хроме и других зонных антиферромагнетиков, что отражено в недавнем обзоре ⁶².

Условие (3) физически означает наличие плоских участков поверхности Ферми и возникает для спектров, рассчитанных, например, в методе сильной связи, при определенной симметрии решетки и определенной концентрации электронов. Для одномерного случая $\varepsilon(\mathbf{k}) = -W \cos ka$ это условие возникает при любой концентрации и приводит к известной пайерлсовской неустойчивости ¹². В методе сильной связи условие (3) возможно только для альтернантных решеток, которые разбиваются на две эквивалентные подрешетки так, что каждый узел А-подрешетки окружен ближайшими соседями только из В-подрешетки и наоборот. К ним относятся, в частности, трехмерные простые кубическая и ОЦК решетки, где условие (3) выполняется для наполовину заполненной зоны. Поверхность Ферми для спектра в простой кубической решетке

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon - \frac{W}{3} (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) - \mu, \quad W = 6|t| \quad (4)$$

при $\rho = 1$, когда $\mu = \varepsilon$, имеет форму куба. Условие нестинга выполняется также для ОЦК решетки при $\rho = 1$:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon - W \cos \frac{k_x a}{2} \cdot \cos \frac{k_y a}{2} \cdot \cos \frac{k_z a}{2} - \mu, \quad W = 8|t|.$$

Параметрами порядка являются относительное смещение атомов подрешеток, пропорциональное синглетной щели Δ_s для ВЗП, и намагниченность подрешетки R , пропорциональное триплетной щели Δ_t для ВСП. Уравнение

для щели по форме совпадает с известным уравнением Бардина — Купера — Шриффера (БКШ) из теории сверхпроводимости¹⁹ и дает при $T = 0$

$$\Delta_{i0} = 2W \exp \left(-\frac{1}{\lambda_i} \right), \quad \lambda_i = g_i N(0) \quad (i = s, t), \quad (5)$$

где $N(0)$ — плотность состояний на уровне Ферми, g_s , g_t — синглетная и триплетная константы связи, а коэффициент 2 перед W соответствует прямоугольной плотности состояний.

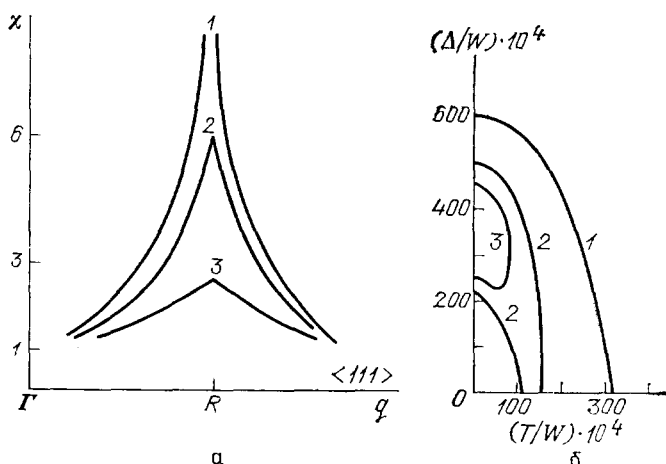


Рис. 1. Стабилизация металлической фазы при учете перескоков между ближайшими соседями.

а — Обобщенная восприимчивость $\chi(q, 0)$ при различных значениях $\phi/W = 0$ (1), 0,2 (2) и 0,4 (3). б — Температурная зависимость щели Δ для $\phi/W = 0,03$ при $\lambda^{-1} = 3,50$ (1), 3,70 (2) и 3,80 (3); для $\lambda^{-1} > 4,11$ щель равна нулю при всех температурах

Модификация спектра (4), связанная, например, с учетом перескоков электрона на ближайшие соседние узлы, существенно влияет на результаты и особенно важна для ОЦК решетки, где различные расстояний между первыми и вторыми соседями невелико. Например, для ПК решетки добавка к спектру (4)

$$\delta \epsilon(\mathbf{k}) = \varphi (\cos k_x a \cdot \cos k_y a + \cos k_y a \cdot \cos k_z a + \cos k_z a \cdot \cos k_x a)$$

моделирует поверхность Ферми, определяемую теперь уравнением

$$\epsilon(\mathbf{k}) + \delta \epsilon(\mathbf{k}) = 0. \quad (6)$$

Как показано в²³, уравнение самосогласования в этом случае принимает более сложный вид, чем в теории БКШ:

$$\lambda_i^{-1} = \frac{1}{2} \int_0^W \frac{d\epsilon}{(\epsilon^2 + \Delta_i^2)^{1/2}} \left\{ \operatorname{th} \left[\frac{(\epsilon^2 + \Delta_i^2)^{1/2} + \varphi}{2T} \right] + \operatorname{th} \left[\frac{(\epsilon^2 + \Delta_i^2)^{1/2} - \varphi}{2T} \right] \right\} \quad (7)$$

и имеет при $T = 0$ два нетривиальных решения. При $\varphi < \Delta_0$ решением (7) является $\Delta = \Delta_0$, при $\Delta_0/2 \leq \varphi \leq \Delta_0$ появляется новое решение $\Delta_1 = [\Delta_0 (2\varphi - \Delta_0)]^{1/2} \leq \Delta_0$.

Сравнение термодинамических потенциалов диэлектрической и металлической M фаз показывает, что фаза Δ_1 при $T = 0$ не реализуется²³.

При конечных температурах решения уравнения (7) приведены на рис. 1, из которого видно, что появляется критическая точка φ_0 , такая, что при $\Delta_0/2 < \varphi < \varphi_0$ переход остается непрерывным, а при $\varphi_0 < \varphi < \Delta_0$ возникает скачок параметра порядка⁶³. Здесь же показано, как модуляция поверхности Ферми снимает особенность в обобщенной восприимчивости $\chi(Q, 0)$, приводящую к неустойчивости относительно удвоения периода.

Другими причинами, приводящими к переходу I рода, могут быть: а) взаимодействия, фиксирующие фазу параметра порядка⁶⁴; б) кубические по Δ члены в свободной энергии системы из-за учета коллективных колеба-

ний ³⁷, ⁶⁵ или ангармонизма ⁶⁶; в) резкое изменение корреляционной энергии вблизи точки ПМД ⁴¹.

Зона электронов (2) после удвоения периода расщепляется на две подзоны:

$$E^{\pm}(\mathbf{k}) = \varepsilon \pm (t^2(\mathbf{k}) + \Delta^2)^{1/2} - \mu, \quad (8)$$

щель между которыми определяется решением уравнения (7). Перестраивается также и спектр фононов, причем число ветвей в нем удваивается ^{23,28}. Выход за рамки обобщенного приближения Хартри — Фока (ОПХФ) позволяет найти затухание фононов в диэлектрической фазе ⁶⁷, обусловленное как электрон-фононным, так и фонон-фононным взаимодействиями.

Отметим, что большинство работ по ПМД, связанных с образованием ВЗП и ВСП, выполнено в рамках ОПХФ, отличающегося от обычного приближения Хартри — Фока учетом «аномальных» средних $\langle a_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\sigma'} \rangle$. Фактически это есть приближение слабой связи $\lambda_s \ll 1$ и $\lambda_t \ll 1$. Последнее условие означает, что система находится в металлическом состоянии далеко от точки мотт-хаббардовского перехода $\lambda_t \sim 1$.

Для такой системы применимо ферми-жидкостное рассмотрение, выполненное с учетом электронно-дырочного спаривания в работе ⁶⁸ и подтвердившее вывод ⁶⁹ о том, что сосуществование ВЗП и ВСП невозможно для наполовину заполненной зоны (3) или в двухзонной модели экситонного диэлектрика с равным числом электронов и дырок. Сосуществование синглетного и триплетного спариваний возможно, например, при легировании и приводит к появлению экситонного ферромагнетизма ³⁷.

2.3. Переход металл — диэлектрик, связанный с изменением топологии поверхности Ферми

Предположим, что уровень Ферми невзаимодействующих электронов находится в области перекрытия двух разрешенных зон. Их взаимное расположение может меняться из-за изменения параметров решетки под давлением, при легировании или при тепловом расширении. В результате может произойти полная раздвижка зон, а уровень Ферми — оказаться внутри диэлектрической щели. Согласно ⁷⁰, переход такого типа при $T = 0$ есть переход 2,5 рода, так как термодинамический потенциал зависит от объема по закону «пять вторых»:

$$\delta\Omega \propto |V - V_c|^{5/2}.$$

Эта слабая особенность размывается температурой, и поэтому такой переход при $T \neq 0$ не является, строго говоря, фазовым переходом ⁷⁰.

Основные выводы, полученные в модели невзаимодействующих электронов, сохраняются и при учете ферми-жидкостных эффектов ⁷¹. Однако учет дальнедействующей части кулоновского взаимодействия (по теории возмущений) привел авторов ⁷² к заключению об усилении особенности термодинамического потенциала вблизи точки перехода.

3. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ—ДИЭЛЕКТРИК С ОБРАЗОВАНИЕМ ВОЛН ЗАРЯДОВОЙ ИЛИ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ

Экспериментальное изучение соединений, испытывающих переход металл — диэлектрик, делает возможным их разделение на две группы по температурной зависимости парамагнитной восприимчивости $\chi(T)$ в металлической высокотемпературной области. Например, температурная зависимость $\chi(T)$ для VO_2 и NiS имеет в основном паулиевский характер. В то же время, восприимчивость V_2O_3 имеет кюри-вейссовское поведение (см., например, ¹⁶). Естественно предположить ⁵⁵, что такому делению соответствуют вещества со слабой ($\lambda \ll 1$) и промежуточной ($\lambda \sim 1$) электрон-электронной корреляциями. Заметим, что теория самосогласованного поля, изложенная ниже в разде-

ле 5, подтверждает возможность разделения металлов на две категории — имеющих и не имеющих локализованные магнитные моменты (и соответственно — у которых есть и нет закона Кюри в парафазе). Однако в настоящее время не существует последовательной теории, выходящей за рамки метода самосогласованного поля, которая бы описывала переходную область от локализованных к делокализованным моментам.

В разделе 3 будут рассмотрены вещества с достаточно слабой корреляцией, которая может быть учтена в рамках ОПХФ. Подробное обсуждение физических свойств и механизмов ПМД окислов ванадия дано в книге ⁵.

3.1. Переход в двуокиси ванадия

Ни одно из рассматриваемых ниже соединений не имеет простой кубической или ОЦК решетки, позволяющей использовать условие (3) для d-зон. В то же время все они имеют выделенную ось симметрии (c-ось), вдоль которой расположены цепочки катионов. Поэтому в ряде работ предполагалось,

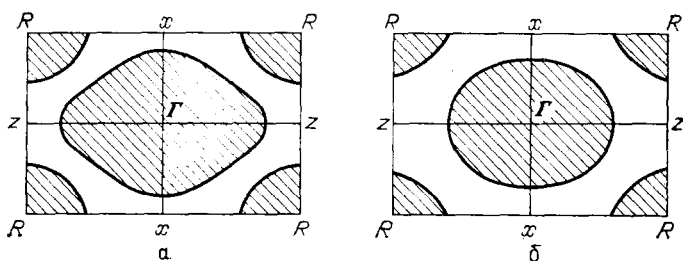


Рис. 2. Сечения поверхности Ферми для двух зон VO_2 , пересекающих уровень Ферми ⁸¹

что часть d-зон является квазиодномерной и удовлетворяет условию (3) с $\mathbf{Q} = (0, 0, \pi/c)$, где c — расстояние между катионами в цепочке (для VO_2 ⁷³⁻⁷⁶, для V_2O_3 ^{59, 77-78}, для NiS ^{79, 80}). Однако металлическая фаза с квазиодномерной зоной проводимости имела бы значительную анизотропию всех электронных свойств, что на самом деле не наблюдается, поэтому можно предположить, что уровень Ферми пересекает две зоны — одну особую в смысле условия (3) и вторую — неособую, образованную гибридами орбиталями и имеющую сложный трехмерный закон дисперсии.

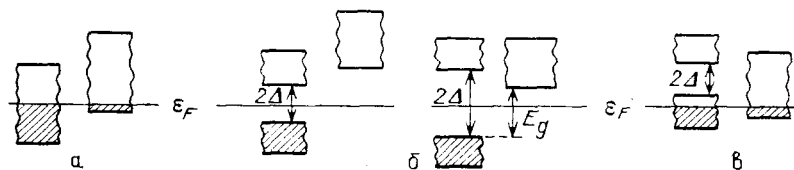


Рис. 3. Возможные состояния двухзонной модели VO_2 с зоной 1, удовлетворяющей условию нестинга.

а — Металл. б — Варианты диэлектрика. в — Полуметалл

Такая модель была предложена для VO_2 в ⁷⁵. Зонный расчет ⁸¹ в основном ее подтвердил (см. рис. 2), однако вектор \mathbf{Q} для VO_2 оказался равным $\pi (1/a, 0, 1/c)$. Расчет обобщенной восприимчивости показал наличие максимума у $\chi(\mathbf{Q}, 0)$ при $\mathbf{Q} = (\pi/a, 0, \pi/c)$ ⁸¹, который и приводит к фоновой неустойчивости и образованию ВЗП. Экспериментальное исследование электронной структуры VO_2 оптическими и термооптическими методами также подтверждает связь ПМД с электрон-фононным взаимодействием ⁸².

Возможные состояния двухзонной модели показаны на рис. 3. Самосогласованная теория ПМД в двухзонной модели ⁶³ была построена с учетом двух типов аномальных средних — синглетного и триплетного. Спектр

электронов зоны 1 со спином вверх или вниз равен

$$E_1^\pm(\mathbf{k}) = \bar{\varepsilon} \pm (t_1^2(\mathbf{k}) + \Delta_g^2)^{1/2} + \delta\varepsilon_1(\mathbf{k}). \quad (9)$$

В случае только синглетного или только триплетного спаривания щели одинаковы $|\Delta_\uparrow| = |\Delta_\downarrow|$. Если ВЗП и ВСП сосуществуют, то вырождение по спину снимается³⁷, $|\Delta_\uparrow| \neq |\Delta_\downarrow|$. Щель Δ_\uparrow и Δ_\downarrow и химпотенциал μ ищутся из системы уравнений самосогласования, которая в многозонной модели отличается от уравнений³⁷ наличием резервуара электронов конечной емкости. Синглетное и триплетное аномальные средние находятся как симметричная и антисимметричная линейные комбинации:

$$\Delta_s = \frac{1}{2} |\Delta_\uparrow + \Delta_\downarrow|, \quad (10)$$

$$\Delta_t = \frac{1}{2} |\Delta_\uparrow - \Delta_\downarrow|. \quad (11)$$

Важными параметрами двухзонной модели являются расстояние между энергетическими центрами тяжести зон $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = d$, определяемое для VO_2 расщеплением t_{2g} -уровня тетрагональной компонентой кристаллического поля, а также соотношение между d и ширинами зон $2\lambda W$. Уровень Ферми пересекает обе зоны в металлической фазе, если $W_2 > d$, в противном случае вторая зона пуста и не играет роли.

Для описания ПМД в стехиометрическом VO_2 и NbO_2 нужно искать синглетное решение $\Delta_\uparrow = \Delta_\downarrow = \Delta$ для концентрации электронов $\rho = 1$. В условиях $T = 0$ и $\varphi = 0$ и для модели полуэллиптической зоны (27) энергетическая щель равна

$$\Delta(0) = \frac{4}{e} W_1 \exp\left(-\frac{1}{\lambda_s}\right), \quad \lambda_s = g_s N_1(0). \quad (12)$$

Результаты численного счета при $T \neq 0$ и $\varphi \neq 0$ представлены на рис. 4, из которого видно, что существует два нетривиальных решения $\Delta_1 > \Delta_2$. Сравнение термодинамических потенциалов этих фаз и металлической $\Delta = 0$ фазы показывает, что фаза Δ_2 при $\rho = 1$ неустойчива. С ростом T происходит ПМД I рода с $T_c \ll \Delta(0)$ и скачком щели $\Delta(T_c)/\Delta(0) \sim 1$. В точке перехода $\mu(\Delta_1) = \mu(\Delta_2) = \mu(0)$. При $\varphi = 0$ решение уравнений дает переход II рода с $T_c \sim \Delta(0)$.

Рис. 4. Температурные зависимости щели Δ и химпотенциала η для $\lambda^{-1} = 3,50$.

$W_1 = 0,5$ эВ, $W_2 = 0,7$ эВ, $d = 0,69$ эВ, $\varphi = 0,15$ эВ. Кривым 1—4 соответствуют значения $\rho = 1$ (1), 0,990 (2), 0,982 (3) и 0,980 (4). Сплошные линии относятся к фазе Δ_1 , штриховые — к фазе Δ_2 .

Физический механизм, приводящий к переходу I рода при $\varphi \ll \Delta(0)$, следующий. Для $\rho = 1$, диэлектрической щелью в спектре (9) является $\Delta - \varphi$. Если при $T = 0$ $\Delta_1(0) > \varphi$, то с ростом T величина $\Delta_1(T)$ уменьшается до тех пор, пока не выполнится условие $\Delta_1(T_c) = \varphi$. При дальнейшем росте T спектр становится полуметаллическим. Если $\varphi \sim \Delta_1(0)$, то $T_c \ll \Delta_1(0)$, и тепловым возбуждением электронов через щель можно пренебречь. В этом случае носители в T_c появляются скачком. Действительно, из кривой I рис. 4 видно, что $\Delta_1^*(T_c) = \varphi$. При малых φ пересечение $\Delta_1(T)$ с уровнем φ происходит при $T \sim \Delta_1(0)$, когда тепловой заброс существен — в этом случае концентрация носителей меняется плавно.

Двухзонная теория⁶³ позволила также понять существование тройных точек на фазовой диаграмме VO_2 , легированного трехвалентными примеся-

ми (см. ⁵ и цитированные там экспериментальные работы). Каждый атом Me^{3+} в соединении $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x^{3+}\text{O}_2$ приводит к образованию дырки на фоне ионов V^{4+} , и концентрация электронов уменьшается.

Малость концентраций, при которых обнаружены новые фазы и тройная точка ($x_c \sim 0,01$) в $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x^{3+}\text{O}_2$, а также идентичность фазовой диаграммы при легировании как атомом переходного, так и непереходного элементов, позволили предположить, что эти фазы существуют и в стехиометрическом VO_2 , но в метастабильном состоянии ⁸³. Это предположение подтверждается в экспериментах по одноосному давлению, в которых метастабильная при нормальных условиях диэлектрическая моноклинная фаза выделена в стабильной модификации ⁸⁴.

При малых x разумно воспользоваться приближением жесткой зоны для металлической фазы, считая, что никакие параметры вещества, кроме концентрации ρ , не меняются.

Существует и непосредственное экспериментальное доказательство применимости приближения жесткой зоны, полученное при исследовании $\text{V}_{1-x-y}\text{Me}_x^{3+}\text{Mo}_y\text{O}_2$ ⁸⁵. Каждый ион Mo поставляет лишний электрон и тем самым компенсирует дырки, создаваемые Me^{3+} . В результате ρ увеличивается, а в эксперименте ⁸⁵ стабильная в отсутствие Mo фаза M2 (в наших обозначениях Δ_2) сменяется при росте y фазой M1 (Δ_1).

Кривые 2—4 на рис. 4 соответствуют возрастанию концентрации дырок. Результат решения системы уравнений самосогласования при $\rho < 1$ показывает, что с уменьшением ρ стабилизируется фаза Δ_2 с меньшей щелью, а на фазовой диаграмме в (ρ, T) -плоскости появляются тройная точка и область устойчивости новой фазы (рис. 5). Все границы на рис. 5 являются линиями переходов I рода. Сдвиг влево тройной точки при увеличении W_2 имитирует, на наш взгляд, стабилизацию Δ_2 -фазы при одноосном давлении, перпендикулярном c -оси. Влияние различных давлений на тройную точку изучалось в работе ⁸⁶. На рис. 5 показан также сдвиг тройной точки в сильном магнитном поле, в то же время T_c практически не изменяется при наложении магнитного поля.

Таким образом, модель жесткой зоны для металлической фазы $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x^{3+}\text{O}_2$ позволяет качественно правильно описывать и низкотемпературные фазы, однако более точное описание фазовой диаграммы должно включать, например, учет рассеяния электронов на случайном потенциале примесей, изменения параметров зонной структуры при легировании и т. п.

Кроме того, реально симметрии M1- и M2-фаз отличаются способом спаривания катионов⁹. В упрощенной модели ⁶³ с одним катионом эти фазы имеют одинаковую симметрию смещений катионов, отличаюсь только значениями Δ_1 и Δ_2 . По этой же причине в теории отсутствует промежуточная T-фаза между M1 и M2-фазами. Электрические и магнитные свойства легированного VO_2 обсуждались в работах ⁵, ¹⁶, ⁸⁷ на основе модели квазиодномерных гейзенберговских спиновых цепочек и образования спин-поляронов.

Интересным является вопрос о необходимости дальнего кристаллического порядка для существования ПМД в VO_2 . Экспериментальные работы содержат противоречивые результаты: согласно ⁸⁸, диэлектрическая фаза в аморфном VO_2 отсутствует, и кристаллический порядок необходим для существования ПМД. Однако, согласно ⁸⁹, переход наблюдается в аморфном состоянии. Различие, по-видимому, связано с разной степенью аморфности. Структурные и электрические измерения ⁹⁰ показали, что ПМД в аморфном

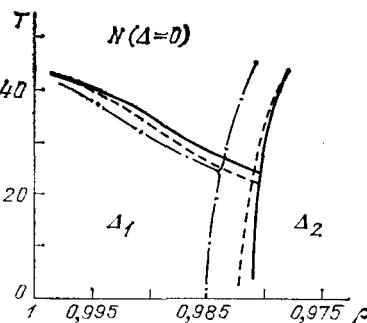


Рис. 5. Фазовая диаграмма двух-зонной модели.

Сплошная линия — магнитное поле $H = 0$, штриховая — $\mu_B H = 0,001$ эВ, штрих-пунктирная — $H = 0$, $W_2 = 0,705$ эВ; остальные параметры см. на рис. 4

образце, полученном охлаждением из расплава, сохраняется, хотя T_c и величина скачка проводимости уменьшаются. В то же время степень аморфности полученных образцов специально не исследовалась, размытие дифракционных линий в рентгеновских спектрах позволило говорить авторам ⁹⁰ «скорее о сильно дефектной структуре VO_2 , чем об отсутствии ее вообще».

Другой пример влияния беспорядка на ПМД дает легирование четырехвалентными примесями, например в системе $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ПМД наблюдался вплоть до $x \lesssim 0,15$ ⁹¹, в $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ до $x \lesssim 0,2$ ⁹². В работе ⁹³ изучалось влияние двух типов беспорядка: диагонального в узельном представлении и недиагонального (межатомного) на ПМД с образованием ВЗП. Диагональный беспорядок подавляет диэлектрическую фазу так же, как и заряженные примеси в экситонном диэлектрике ⁹⁴ и парамагнитные примеси в сверхпроводнике ⁹⁵. Недиagonalный беспорядок приводит к изменениям ширины зоны W , влияя тем самым на величину $\Delta(0)$ и T_c (см. 12)), причем в зависимости от знака изменения возможен как рост, так и понижение.

В случае замещения ионов ванадия ионами 4 d-металла, ионный радиус которых больше, $\delta W > 0$, и уменьшение T_c за счет диагонального беспорядка частично компенсируется увеличением за счет недиагонального. В то же время при замещении 4d-иона на 3d-ион $\delta W < 0$, и оба вида беспорядка приводят к уменьшению T_c . Первый случай характерен для указанных выше систем $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ и $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ ^{5, 91, 92}, где медленное спадание T_c можно объяснить, по-видимому, частичной компенсацией вкладов диагонального и недиагонального беспорядков. Второй случай соответствует системе $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, в которой все механизмы беспорядка действуют в сторону понижения T_c : наблюдается резкое падение T_c от значения 1090 К при $x = 0$ до 300 К при $x = 0,017$ ⁹⁶.

До сих пор мы обсуждали VO_2 с одной, а именно, с зонной точки зрения, когда самые главные эффекты кулоновского и электрон-фоонного взаимодействий связаны с выделением аномальных синглетных и триплетных средних. Надо признать, что существует ряд экспериментов ⁵, для которых интерпретация на языке мотт-хаббардовских корреляций кажется предпочтительнее ¹⁶. По-видимому, для VO_2 характерна промежуточная ситуация, когда корреляции не настолько велики, как например, в V_2O_3 , но и недостаточно малы, так что корреляционные поправки к приближению Хартри — Фока существенны.

3.2. ПМД в сульфиде никеля

Несмотря на большое число теоретических и экспериментальных работ (см. обзоры ^{15, 16, 28-31}), природа основного состояния и ПМД в NiS долгое время были неясны. Большинство исследователей исходит из того, что высокотемпературная фаза NiS является парамагнитным металлом с проводимостью зонного типа и почти не зависящей от температуры паулиевской восприимчивостью ^{97, 98} и что точка перехода совпадает с температурой Нееля $T_c = T_N = 264$ К.

Две группы экспериментальных данных по температурной зависимости электропроводности ниже T_c противоречили друг другу: согласно ⁹⁷, NiS — полупроводник с большой анизотропией проводимости $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel} \sim 10^2$, согласно ⁹⁸ — это полуметалл с малой анизотропией проводимости.

Расчет зонной структуры NiS ^{99, 100} показал, что уровень Ферми μ пересекает несколько зон: узкую d-зону (в основном образованную e_g -состояниями Ni) и $sp-t_{2g}$ -гибридизованные зоны серы и никеля, причем μ лежит вблизи центра d-зоны (зона 1) и вблизи потолка $sp-t_{2g}$ -зоны (зона 2). Эти расчеты подтвердили качественную двухзонную модель металлической фазы ^{97, 98}.

Симметрия e_g -функций и расположение катионов в NiS (цепочки вдоль гексагональной c-оси) таковы, что перекрытие e_g -орбиталей происходит в

основном вдоль c -оси, поэтому можно ожидать выполнения условия нестинга с $Q = (0, 0, \pi/c)$. Действительно, учет обменных молекулярных полей, связанных с альтернированием спинов вдоль c -оси, в зонных расчетах¹⁰⁰ показал, что образование ВСП приводит к ПМД.

Еще в работах^{17,18} отмечалось, что антиферромагнитное упорядочение может привести к образованию диэлектрической щели; самосогласованная теория для ВСП состояний была развита в²¹. Двухзонная теория, описанная выше, позволяет объяснить кажущиеся экспериментальные противоречия между⁹⁷ и⁹⁸ при учете антисимметричных решений $\Delta_{\uparrow} = -\Delta_{\downarrow} = \Delta$, соответствующих ВСП.

Как будет показано ниже (см. также^{32,100}), причина этих противоречий объясняется наличием катионных вакансий. В идеальном, стехиометрическом кристалле NiS основное состояние — полупроводниковое; однако с ростом числа катионных вакансий образуется полуметаллическая фаза.

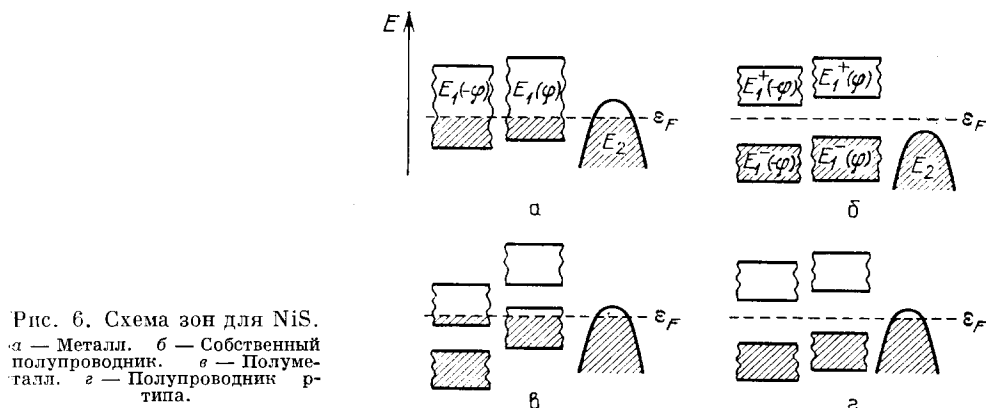


Рис. 6. Схема зон для NiS.

а — Металлы. б — Собственный полупроводник. в — Полуметалл. г — Полупроводник р-типа.

С формальной стороны переход от синглетных к триплетным решениям заключается в замене констант связи $g_s \rightarrow g_t$, поэтому результаты⁶³, описанные выше для VO_2 , могут быть получены и для NiS, а именно, скачкообразный характер перехода, а также существование дополнительных упорядоченных фаз и тройной точки на фазовой диаграмме.

Так как зона 2 в NiS пересекает μ вблизи потока (а в VO_2 вблизи дна), то удобно изменить обозначения: пусть теперь ϵ_2 — потолок зоны 2, а ϵ_1 — по-прежнему центр зоны 1 и $d = \epsilon_2 - \epsilon_1$. Стехиометрическому составу NiS соответствует одна дырка на ячейку, $\rho_h = 1$. Мы полагаем для простоты, что обе зоны невырождены*), и тогда $\rho = 3$ для $\rho_h = 1$. Известно, что NiS, как и другие моносulfиды 3 d-металлов, практически невозможно сделать стехиометрическими. Обычно близкие к стехиометрии составы содержат избыток серы и недостаток катиона, что приводит к появлению лишних дырок ($\delta\rho < 0$).

Плавную модуляцию поверхности Ферми, связанную с отклонением от условия (3) за счет ближайших соседей, будем учитывать так же, как и в^{23,63}, считая $\delta\epsilon_1(k) = \varphi$ в одной половине телесного угла каждого октанта поверхности и $\delta\epsilon_1(k) = -\varphi$ — в другой. Тогда зонная модель металлической фазы NiS будет выглядеть так, как показано на рис. 6.

Для собственного полупроводника, возникающего ниже T_c , в стехиометрическом случае ($\delta\rho = 0$) химпотенциал лежит внутри щели, амплитуда ВСП $\Delta = \langle \sigma^2 \rangle$ в модели прямоугольной плотности состояний $N_\lambda(\epsilon) =$

*) На самом деле зона 1 (e_g) имеет двукратное вырождение по кристаллическому индексу, что необходимо учитывать при вычислении как магнитной восприимчивости, так и всех остальных термодинамических величин.

$= (1/2) W_\lambda$ равна при $T = 0$

$$\Delta_0 = \frac{W}{\text{sh } \lambda_{\Gamma}^{-1}}. \quad (13)$$

Это решение возможно при $\varphi + d < \Delta_0$. Намагниченность подрешетки

$$\langle \sigma^z \rangle = \frac{\Delta_0}{4W_1} \text{arsh } \frac{W_1}{\Delta_0}. \quad (14)$$

При малой концентрации дырок $\delta\rho < \delta\rho_0 = (d + \Delta_0 - \varphi)/W_2$ они находятся только у потолка зоны 2 (рис. 6, з), заполнение подзон $E_{\pm}^{\pm} (\pm \varphi)$ не меняется. Поэтому $\Delta = \Delta_0$, а химпотенциал понижается. При $\delta\rho = 0$ полупроводниковая фаза энергетически выгоднее металлической $\Delta = 0$, однако ее стабильность с ростом $|\delta\rho|$ уменьшается и, как показывает вычисление энергий всех фаз, при

$$|\delta\rho| > \delta\rho_1 = \frac{\Delta_0^2}{6W_1^2} + \frac{\varphi^2}{3W_1^2} + \frac{d}{W_1}$$

металлическое состояние становится более выгодным. Возможно и полуметаллическое решение, когда μ пересекает, кроме зоны 2, и подзоны $E_1^+ (-\varphi)$ и $E_1^- (\varphi)$ (рис. 6, е). В этой фазе (для простоты положим $W_1 = W_2 = W$) щель равна

$$\Delta_1 = \Delta_0 \{2\varphi [\Delta_0^2 + (d - W|\delta\rho|)^2]^{-1/2} - 1\}^{1/2} \quad (15)$$

и линейно увеличивается при малых $|\delta\rho| \ll 1$. Сравнение энергий показывает, что полуметаллическая фаза нестабильна в стехиометрическом случае, но стабилизируется при $|\delta\rho| > \delta\rho_2$. Явное выражение для критической концентрации $\delta\rho_2$ приведено в ¹⁰¹. Существенно, что $\delta\rho_2 < \delta\rho_1 < \delta\rho_0$, поэтому в стехиометрическом образце и при $|\delta\rho| < \delta\rho_2$ основным состоянием NiS будет полупроводниковое, при $|\delta\rho| > \delta\rho_2$ — полуметаллическое. По-видимому, различные результаты ^{97,98} связаны с разной степенью нестехиометрии образцов.

Двухзонная теория ^{80,101} позволила также связать оптические, электрические и магнитные данные по NiS. Опыты по инфракрасному поглощению ¹⁰² выявили две щели — минимальную 0,14 эВ и максимальную 0,4 эВ. В наших обозначениях

$$\left. \begin{aligned} E_{1\min}^+ (-\varphi) - E_{2\max} &= 0,14 \text{ эВ}, \\ E_{1\min}^+ (-\varphi) - E_{1\max}^- (\varphi) &= 0,4 \text{ эВ}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Согласно магнитным и нейтронографическим данным ⁹⁸, ПМД в NiS является резко выраженным переходом I рода с практически не зависящей от температуры величиной магнитного момента ($\mu = (1,66 \pm 0,08) \mu_B$ при 4,2 K и $(1,50 \pm 0,10) \mu_B$ при 260 K), поэтому в соотношениях (16) можно заменить $\Delta(T)$ на Δ_0 . Еще одно уравнение для трех величин Δ_0 , φ и d получим из энергии активации проводимости $E_g = 0,34$ эВ ⁹⁷. В веществе с анизотропной поверхностью Ферми оптические щели, чувствующие анизотропию, не будут совпадать с энергией активации проводимости, определяющейся усредненными по поверхности Ферми величинами. Поэтому вместо четырех подзон $E_{\pm}^{\pm} (\pm \varphi)$ поле усреднения остается две $E_{\pm}^{\pm} (0)$ с $\varphi = 0$, тогда $E_g = \Delta_0 - d$. В результате из оптических и электрических данных находим $\Delta_0 = 0,4$ эВ, $\varphi = 0,2$ эВ и $d = 0,06$ эВ и можем вычислить магнитный момент подрешетки с помощью (14). Вспоминая о двукратном вырождении зоны 1, имеем $\mu = 2g\langle\sigma^z\rangle \mu_B = 1,68 \mu_B$ (ширина зоны $2W_1 = 1$ эВ, согласно ⁹⁷), что очень хорошо совпадает с приведенными выше данными эксперимента.

Большая анизотропия полупроводниковой фазы, обнаруженная в ⁹⁷, объясняется наличием дырок у потолка зоны 2, так что носители в базисной плоскости есть, а вдоль гексагональной оси отсутствуют. В полуметаллической фазе носители имеются во всех зонах, и анизотропия поэтому невелика.

В то же время ряд экспериментальных фактов в рамках двухзонной теории^{80,101} не объясняется. Основными из них являются структурные данные: изменение параметров решетки и объема элементарной ячейки, — а также смягчение фононного спектра^{103,104}. Следует отметить, что искажение решетки при ПМД в NiS совершенно не похоже на искажения решеток VO_2 , V_2O_3 , CrS и FeS, где удваивается период вдоль c -оси. В NiS катионная подрешетка не искажается, смещаются только анионы.

Другой нерешенный вопрос — о температуре Нееля в NiS. Большинство исследователей полагает, что $T_N = T_c$, и в металлической фазе вещество парамагнитно. Однако Мотт¹⁶ считает, что $T_N \geq 1000$ К, это утверждение основано на выделении кюри-вейссовского вклада в температурной зависимости восприимчивости. Однако для NiS отклонения $\chi(T)$ от паулиевского закона невелики, и степень точности описания этих отклонений от закона Кюри — Вейсса неизвестна¹⁶. Кроме того, известно, что кулоновские корреляции могут приводить к температурной зависимости $\chi(T)$ в парамагнетиках^{26,105}. Для окончательного ответа на вопрос о магнитных свойствах металлической фазы требуются дальнейшие исследования.

3.3. Переход в сульфиде ванадия

Как и другие моносulfиды 3d-металлов, VS обычно нестехиометричен, и эта нестехиометрия приводит к некоторой неоднозначности экспериментальных данных. Окончательная фазовая диаграмма на плоскости состав — температура еще не установлена, однако выявлена область вблизи стехиометрического состава, где ПМД сопровождается структурным переходом¹⁰⁶.

Зонная структура и поверхность Ферми высокотемпературной гексагональной фазы VS рассчитаны в^{107,108}, где показано, что уровень Ферми пересекает частично заполненные d -зоны. Поверхность Ферми имеет довольно сложный вид. В частности, существует электронный цилиндр вблизи центра зоны Бриллюэна (точка Γ) и дырочный цилиндр вблизи точки M на краю зоны. Цилиндры имеют почти одинаковую форму и достаточно точно совмещаются при трансляции на вектор Q в направлении ΓM .

Теория ПМД с образованием ВЗП для VS была построена в работе¹⁰⁹, в которой учитывались только особые участки поверхности Ферми (электронный и дырочные карманы). Теория¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ объясняет качественно связь ПМД со структурным искажением, а также ряд других экспериментальных данных: уменьшение найтовского сдвига, электронной восприимчивости, аномалию теплоемкости и кинетических характеристик.

В то же время сдвиг Найта падает ниже T_c не до нуля, а только на 30%; температурная зависимость проводимости не имеет активационного характера, какой должна была бы быть в полупроводниковой фазе со щелью 2Δ , равной 0,3 эВ¹⁰⁹; паулиевская восприимчивость, рассчитанная в¹⁰⁷, на порядок меньше экспериментального значения. Все эти расхождения теории¹⁰⁹ с экспериментом указывают, в первую очередь, на необходимость учета других зон с неособыми поверхностями Ферми, существование которых следует из зонных расчетов¹⁰⁷. Простейшая возможная трехзонная модель включает две особые зоны (электронную и дырочную) и одну неособую¹⁰⁶. Уровень Ферми выше T_c пересекает все три зоны, а ниже T_c — только третью, тогда плотность состояний $N(\mu) \neq 0$ как выше, так и ниже T_c , и сдвиг Найта изменяется не до нуля. Проводимость в такой модели описывается формулой

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{T}\right) + \sigma_3(T),$$

где $\sigma_3(T)$ — проводимость в третьей (неособой) зоне, не имеющая активационного характера. Восприимчивость в такой модели также больше за счет повышения плотности состояний на уровне Ферми.

Фактически третья зона играет роль резервуара электронов. За счет нестехиометрии уровень Ферми сдвигается, в этом случае возможно сосуществование ВЗП и ВСП фаз, причем в зависимости от соотношения между фазами ВСП и ВЗП в области сосуществования будет либо антиферромагнетик с искаженной решеткой, либо «экситонный ферромагнетик»^{37,69}. Экспериментальные данные пока не позволяют выделить область сосуществования ВЗП и ВСП фазы, для этого необходимы дальнейшие магнитные исследования разных составов $V_{1-x}S$.

3.4. Переход металл — диэлектрик в Ti_2O_3

Переход в Ti_2O_3 заметно отличается от ПМД в окислах ванадия отсутствием резкого скачка электропроводности и отсутствием выраженной точки перехода. Проводимость меняется плавно в 10—50 раз в широком интервале температура 400 — 500 К. В то же время теплоемкость имеет особен-

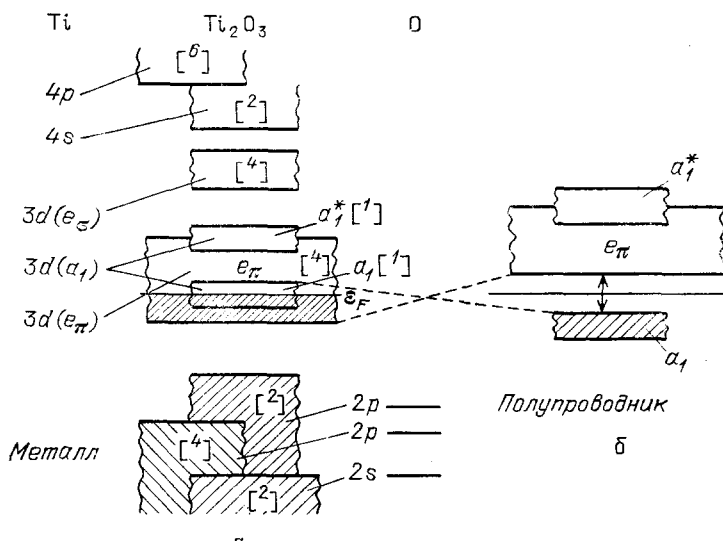


Рис. 7. Схема зонной структуры Ti_2O_3 в металлической (а) и полупроводниковой (б) фазах

ность при $T_c \approx 450$ К (см. рис. 2.5 в¹⁶). Симметрия решетки при переходе не изменяется, но параметры решетки меняются. Как выше, так и ниже T_c Ti_2O_3 остается парамагнетиком¹¹⁰.

Схема зонной структуры Ti_2O_3 была предложена в работе¹¹¹ и изображена на рис. 7. Согласно этой модели, уровень Ферми в металлической фазе пересекает две d-зоны, возникающих из t_{2g} -уровня, расщепленного в тригональном кристаллическом поле на e_π - и a_1 -уровни. Изменение параметров решетки приводит, как предполагается в¹¹¹, к такому изменению зонных энергий, что e_π и a_1 -зоны не пересекаются, а поскольку a_1 -зона оказывается при этом полностью заполненной, то получившееся состояние является полупроводником.

Самосогласованная двузонная теория ПМД, основанная на такой модели спектра, была построена в работе¹¹² с учетом кулоновских взаимодействий (в духе модели Хаббарда — внутриатомных) для каждой зоны U_{11} , U_{22} и межзонных U_{12} . В приближении Хартри — Фока эти взаимодействия приводят просто к сдвигу зон, а так как матричные элементы U_{ab} различны, то и сдвиги у каждой зоны разные.

Свободная энергия, вычисленная в¹¹², зависит от трех параметров самосогласования: химпотенциала μ , искажения решетки R и числа электронов

в e_{π} -зоне n_2 . При $n_2 = 0$ e_{π} -зона пуста (полупроводник), а при $n_2 \neq 0$ эта зона частично заполнена одновременно с частичным заполнением зоны 1 (так как $n_1 + n_2 = 1$) — это металлическое состояние. Конечно, тепловой заброс электронов приводит к тому, что $n_2 \neq 0$ ни при каких температурах, и поэтому ПМД получается плавным.

Теория ¹¹² позволила качественно правильно описать поведение параметров решетки, теплоемкости и магнитной восприимчивости, а также влияние примесей на ПМД.

В заключение раздела отметим интересные свойства слабо легированного Ti_2O_3 : в системе $(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$ уже добавка 0,5% V приводит к металлической проводимости и к появлению свойств спинового стекла. При больших x состояние спинового стекла сменяется антиферромагнитным упорядочением, когда состав ближе к V_2O_3 ($x \gtrsim 40\%$) ¹¹³.

3.5. Переход металл — диэлектрик в фазах Магнели

Большое число окислов ванадия и титана с общей формулой Me_nO_{2n-1} (n — целое число), называемых фазами Магнели, имеет ПМД. Подробный анализ их сложной кристаллической структуры и физических свойств приведен в ⁵. Перечислим основные экспериментальные данные, на основании которых можно судить о механизме ПМД.

1. У всех окислов ванадия с $3 \leq n \leq 9$, кроме V_7O_{13} , существует три температурных области: а) парамагнитный металл, $T > T_c$; б) парамагнитный диэлектрик $T_N < T < T_c$; в) антиферромагнитный диэлектрик, $T < T_N$.

2. Симметрия решетки не изменяется при ПМД, однако катионы смещаются из центров кислородных октаэдров, а сами октаэдры также деформируются.

3. В металлической фазе ионы V^{3+} и V^{4+} в $V_2^{3+}V_{n-2}^{4+}O_{2n-1}$ расположены беспорядочно, а в диэлектрической — упорядоченно.

4. Магнитная восприимчивость выше T_c имеет промежуточный характер между кюри-вейссовской и паулиевской и претерпевает излом в точке T_c . Температура Нееля T_N монотонно убывает с ростом n .

Ввиду низкой симметрии решетки катионов и большого числа атомов в ячейке зонная структура фаз Магнели не рассчитана и число теоретических работ, посвященных этим соединениям, невелико. Они исходят от разных моделей зонной структуры V_2O_3 или VO_2 , которые формально можно приписать к фазам Магнели при $n = 2$ и $n = \infty$ соответственно.

Объяснение ПМД с помощью образования ВЗП было предложено в работах ^{114,115} в различных моделях электронного спектра. Поскольку для образования ВЗП необходимо выполнение условия нестинга (3), то необходимо объяснить его происхождение.

Для понимания возможного спектра электронов вычислим ρ — число электронов на катион. Каждый ион ванадия может отдать для химической связи 5 электронов, из которых 2 дополняют p -оболочку каждого из $(2n - 1)$ ионов кислорода, в результате число зонных электронов

$$\rho = \frac{5n - 2(2n - 1)}{n} = 1 + \frac{2}{n}. \quad (17)$$

Фактически разное распределение электронов по зонам и отличает модели ^{114,115}. В модели ¹¹⁴ предполагается, что один электрон на катион заполняет полностью некую нижнюю зону и не играет роли, а оставшиеся $\delta\rho = 2/n$ электроны заполняют особую зону, удовлетворяющую условию (3). При $n = 2$ это будет наполовину заполненная зона, то есть модель ¹¹⁴ стартует от V_2O_3 .

С ростом n уровень Ферми понижается, так что всегда занята $1/n$ часть зоны. При этом условие (3) выполняется только для одномерной зоны

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = -W \cos ka, \quad (18)$$

для трехмерных зон оно возможно лишь в случае половинного заполнения. Пайерлсовская неустойчивость однородного состояния со спектром (18) приводит к образованию ВЗП с n -кратной сверхструктурой, что противоречит эксперименту о неизменности элементарной ячейки V_nO_{2n-1} при ПМД. Кроме того, есть чисто теоретические претензии к модели ¹¹⁴: а) при $n \rightarrow \infty$ зона (18) будет пуста и тем самым ПМД в VO_2 не может быть описан; б) трудно представить себе, как может реализоваться спектр (18), характерный для одномерной цепочки катионов в реальной структуре V_nO_{2n-1} ; в) если бы каким либо образом он и реализовался, то в одномерной цепочке ВЗП и ВСП образоваться не могут ¹¹⁶.

Более удачной представляется модель ¹¹⁵, исходящая из спектра VO_2 . Для VO_2 d -зона с условием (3) известна и при $n = \infty$ только она и рассматривается. При этом $\rho = 1$, зона заполнена наполовину. С уменьшением n возникают кислородные вакансии, в поле которых образуются локализованные электронные уровни с энергиями, много ниже уровня Ферми. Предполагается, что «лишние» $\delta\rho = 2/n$ электроны заполняют эти уровни, а зона (3) по-прежнему заполнена наполовину, расщепляясь на две подзоны ниже T_c . Локализованные спины на вакансионных уровнях остаются при этом в парамагнитном состоянии.

Согласно ¹¹⁵, кулоновское взаимодействие является причиной упорядоченного расположения вакансий вдоль цепочек (одномерное упорядочение) и упорядоченного расположения цепочек (трехмерное упорядочение).

Различные механизмы антиферромагнитного упорядочения в V_nO_{2n-1} обсуждаются в ¹¹⁵, большинство из которых связано с существованием вакансионной зоны a_1 , образовавшейся вследствие перекрытия волновых функций «лишних» $\delta\rho$ электронов. Эта зона должна быть достаточно узкой, чтобы выполнялось условие мотт-халбардсовской локализации, которое в случае частично заполненной зоны исследовалось в ¹¹⁷.

Известно, что межатомные перескоки электронов в мотт-халбардсовском диэлектрике приводят к антиферромагнетизму в случае половинного заполнения зоны (см. раздел 5 настоящего обзора), а при частичном заполнении возникает тенденция к ферромагнетизму ⁴⁷. Для $U \rightarrow \infty$ и одного носителя в случае ПК и ОЦК-решетки точно доказывается, что основное состояние ферромагнитно ¹¹⁸, поэтому детальная микроскопическая теория должна включать конкуренцию механизмов ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочений. Поскольку это еще не сделано, следует признать, что микроскопическое понимание природы антиферромагнетизма фаз Магнели отсутствует.

Феноменологическая теория ПМД в фазах Магнели, основанная на модели ¹¹⁵, была построена в виде двухпараметрического разложения Ландау по синглетному и триплетному параметрам порядка ¹¹⁹. Результатом этой теории является доказательство монотонного убывания T_c и возрастания T_N с уменьшением n от VO_2 до V_2O_3 . Реально, однако, T_c изменяется немонотонно (см. ⁵), что объясняется в ¹¹⁹ рассеянием на неупорядоченно расположенных вакансиях кислорода ⁹⁴.

Анализ экспериментальных данных, проделанный в ¹²³, приводит к заключению о том, что корреляционные эффекты в фазах Магнели более сильны, чем в крайних окислах ряда VO_2 и V_2O_3 . Однако из-за нецелого числа электронов система остается металлом с локализованными магнитными моментами, что соответствует атомному пределу модели Хаббарда (см. раздел 5). По этой причине фазы Магнели скорее следует отнести к системам с сильными корреляциями, и описание ПМД в них должно быть более сложным, чем хартри-фоковская теория ВЗП или ВСП.

Зависимость температуры Нееля от номера n была получена из феноменологического выражения для свободной энергии антиферромагнитного полупроводника ¹¹⁴

$$F(T) = -\frac{J}{2} (\delta\rho - n_2)^2 R^2 + n_2 E_g - \frac{2T}{N} \ln \frac{(N/2)!}{(N_+)! (N_-)! (n_2 N/2)!} \quad (19)$$

Здесь первое слагаемое есть энергия основного состояния с обменным интегралом J , R — относительная намагниченность подрешетки, n_2 — число токовых возбуждений, множитель $\delta\rho - n_2$ отражает тот факт, что магнитный момент на атом есть $(\delta\rho - n_2) R$, второй член — минимальная энергия токовых возбуждений через щель E_g и третий — энтропийный. Выражение (19) записывалось ранее для $\delta\rho = 1$ (V_2O_3) в работе ⁴⁷ и справедливо при $T \ll E_g$, когда $n_2 \ll 1$ и можно пренебречь распределением возбуждений по зоне, считая, что все они имеют энергию E_g . Так как $T_N < T_c$, условие $E_g \gg T$ выполняется для всех T в антиферромагнитной фазе.

Минимизируя (19) по параметрам n_2 и R , получаем следующие уравнения самосогласования:

$$n_2 = (\delta\rho - n_2) \exp\left(-\frac{E_g}{T}\right), \quad (20)$$

$$R = \text{th} \frac{JR(\delta\rho - n_2)^2 - U \exp(-E_g/T)}{T}. \quad (21)$$

Уравнение (21) без учета токовых возбуждений (последний член в аргументе гиперболического тангенса) сводится к обычному уравнению Кюри — Вейсса, описывающему переход II рода в точке $T_N^{(0)}$, здесь же оно приводит к переходу I рода, близкому к II с $T_N < T_N^{(0)}$. Подберем параметры, входящие в (20), (21) так, чтобы T_N при $n = 2$ совпадала с экспериментальным значением для V_2O_3 ⁶⁶. Затем предположим, что все фазы Магнели отличаются только концентрацией электронов $\delta\rho$ и вычислим $T_N(n)$. Результаты, как видно из таблицы, хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Сравнение экспериментальных и теоретических значений температуры Нееля для фаз Магнели ¹¹⁴

$V_n O_{2n-1}$	$\delta\rho$	Эксперимент	Теория
V_2O_3	1	156	156
V_3O_5	2/3	70	69
V_4O_7	1/3	40	42
V_5O_9	2/5	30	33
V_6O_{11}	1/3	23	28
V_8O_{13}	1/4	7	8

Для объяснения ПМД в оксидах титана предполагается электронно-дырочное спаривание из «конгруэнтной» и вакансионной зон ¹¹⁵, однако детальная теория отсутствует. Между тем ПМД в Ti_4O_7 обладает особенностью, а именно: известны два скачка проводимости, разделенные интервалом ≈ 20 К, один из которых есть переход полупроводник — полупроводник, а другой — полупроводник — металл. Обсуждение окислов титана см. в ⁵.

Отметим также аналогию между ПМД в фазах Магнели и магнетите Fe_3O_4 , которая обсуждается в ⁵. В обоих случаях характерно неупорядоченное распределение разновалентных катионов выше T_c , и их пространственное упорядочение ниже T_c . Не исключено, что для микроскопического описания этих веществ необходимо объединить идеи электронно-дырочного спаривания в экситонном диэлектрике с идеями, используемыми для описания переходов с промежуточной валентностью ¹³.

Большое число теоретических работ посвящено изложению поляронных моделей ПМД в Ti_4O_7 и Fe_3O_4 ^{16,120}. Отметим также экспериментальную работу ¹²¹, где обнаружен изотопический сдвиг T_c в магнетите при замещении O^{16} на O^{18} , что прямо указывает на необходимость учета электрон-фононного

взаимодействия при построении теории. Изотопический эффект был обнаружен и в окислах ванадия VO_2 , V_2O_5 и V_2O_3 ¹²².

Таким образом, основанное на простейших моделях теоретическое рассмотрение позволяет установить причины возникновения ПМД и качественно описать низкотемпературные термодинамические свойства достаточно сложных соединений d (f)-элементов. На очереди стоит изучение кинетических характеристик и их особенностей вблизи точки ПМД. По этому поводу представляет интерес работа ⁴³, в которой изучается проводимость неидеального экситонного диэлектрика при $T = 0$. Чрезвычайно существенно, что эксперимент указывает на определяющую роль кулоновских и электрон-фононных взаимодействий, которые отнюдь не малы, поэтому расчеты обычной зонной теории типа Хартри — Фока могут указывать только на правильные тенденции, но не давать измеряемых величин. Так, в соединении NiS экспериментальное значение диэлектрической щели $\Delta_0 = 0,4$ эВ, при ширине зоны $2W_1 = 1$ эВ, что, согласно (13), отвечает $\lambda_t \sim 1$.

Вопрос о возможности построения ряда теории возмущений по обратной величине λ^{-1} и нахождения интерполяционных соотношений в области $\lambda \sim 1$ обсуждается в разделе 5 настоящего обзора.

4. ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ—ДИЭЛЕКТРИК В ВЕЩЕСТВАХ С ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ МАГНИТНЫМИ МОМЕНТАМИ

В редкоземельных металлах и их соединениях, как правило, имеется хорошее разделение электронов на локализованные f-электроны, формирующие локализованный магнитный момент (ЛММ), и коллективизированные s-, p- и d-электроны; для описания таких веществ применима s — d (f) обменная модель ³⁵. В соединениях 3d-металлов обычно такого четкого деления нет, но в ряде соединений Cr, Mn и Fe — элементов из середины ряда, где тенденция к локализации наибольшая, возможно существование ЛММ по крайней мере в нулевом приближении по гибридизации и другим перемешивающим зонные и атомные состояния возмущениям ¹²⁴. По-видимому, так обстоит дело в FeS и CrS, ПМД в которых обсуждается в обзорах ^{32,125}. Приведем основные свойства этих веществ.

При понижении T в FeS наблюдается следующая последовательность фазовых переходов: парамагнитный металл—антиферромагнитный металл ($T_N = 600$ K), магнитный ориентационный переход легкая плоскость—легкая ось ($T_S = 445$ K) и переход антиферромагнитный металл—антиферромагнитный диэлектрик с удвоением периода решетки вдоль гексагональной оси ($T_C = 420$ K).

Последовательность переходов в CrS при охлаждении другая: парамагнитный металл—парамагнитный диэлектрик с удвоением периода вдоль c-оси ($T_C = 600$ K), парамагнитный диэлектрик—антиферромагнитный диэлектрик ($T_N = 450$ K).

Данные рентгеновской фотоэмиссии ¹²⁶ показали, что гибридизация 3d-состояний железа и 3p-состояний серы в FeS слабее, чем в NiS. В то время как в NiS 3d-зона наложена на верхнюю часть 3p-зоны, в FeS 3d-зоны лежат выше 3p-зон. Возможная схема энергетической структуры FeS ниже и выше T_C предложена в работе ¹²⁷. В этой модели металлические свойства связаны с наполовину заполненной зоной $d_{2,2}$, образованной перекрытием катионных e_g -орбиталей $d_{2,2}$, остальные d^5 -электроны, как предполагается, образуют терм 6A_1 со спином $S = 5/2$. Ниже T_C зона $d_{2,2}$ расщеплена на две подзоны, нижняя из которых при $T = 0$ полностью заполнена, а верхняя пуста. В рамках теории возмущений описание ПМД в такой модели не может ограничиться только взаимодействиями зонных электронов, но должно учитывать и взаимодействие с локализованными спинами.

В связи с этим в ряде работ была построена теория ПМД в s — d-модели, где зона проводимости удовлетворяет условию нестинга (3), в которой,

кроме синглетного и триплетного внутризонных спариваний, возможна неустойчивость парамагнитной системы ЛММ за счет $s-d$ -обменного взаимодействия и образование волны плотности ЛММ¹²⁸. В условиях нестинга для вычисления косвенного взаимодействия между ЛММ недостаточно ограничиваться вторым порядком теории возмущений по $s-d$ -обмену J , а необходимо суммировать все электронно-дырочные петли с переданным импульсом Q . По существу, это та же самая неустойчивость, которая была использована в работе¹²⁹ для объяснения возможных магнитных структур редкоземельных металлов.

Для самосогласованного описания диэлектрической фазы в этом случае необходимо вводить три параметра порядка — щели Δ_s и Δ_t и амплитуду волны плотности ЛММ $\langle S_t^z \rangle = \langle S^z \rangle \exp(iQf)$. Такая задача решалась в¹³⁰ для ферромагнитного упорядочения ЛММ и в^{101,131} для антиферромагнитного, причем в¹⁰¹ был рассмотрен более общий случай, когда имеются две зоны — одна со спектром (3), а другая — неособая.

Заметим, что эффекты обменного взаимодействия ЛММ и зонных электронов в случае поверхности Ферми с нестингом отличаются от случая обычных электронов. Если обычно носители в широкозонной $s-d$ -модели ($J \ll 2W$) служат лишь для установления косвенного обменного взаимодействия и их подмагничиванием и кулоновскими корреляциями можно пренебречь, то в случае нестинга ситуация другая. Сколь угодно малое внутризонное взаимодействие приводит к образованию ВСП; если ЛММ между собой никак не взаимодействуют, то парамагнитная система ЛММ попадает в неоднородное молекулярное поле и подмагничивается в нем, так что при $T = 0$, $\langle S^z \rangle = S \operatorname{sgn} J$. Знак J влияет на взаимную ориентацию ЛММ и зонного момента; они могут находиться в фазе или противофазе. Триплетная щель в спектре электронов при этом увеличивается и состоит из двух вкладов — зонного и от ЛММ. Отсюда следует, что и T_c также увеличивается^{130,131}.

Более интересна ситуация, когда учитывается спин-фононное взаимодействие, обусловленное магнитострикцией. Линейная связь между деформациями и магнитной структурой приводит к тому, что отделить ВСП от ВЗП невозможно. Поэтому сосуществование синглетного и триплетного упорядочений имеет место даже для $\rho = 1$, когда в зонной теории³⁷ оно было невозможным. Эти выводы подтверждаются как аналитическими решениями уравнений самосогласования при $T = 0$, так и численным их исследованием при конечных T ¹³¹.

Изложенная здесь теория ПМД в $s-d$ -модели качественно отражает некоторые черты ПМД в CrS и FeS: T_c в веществах с ЛММ обычно выше ($\sim 10^3$), чем в зонных системах ($\sim 10^2$), сосуществование антиферромагнетизма и искажения решетки характерно для основных состояний FeS и CrS. Тем не менее, последовательность фазовых переходов, указанную в начале настоящего раздела, теория не описывает. Кроме того, электронная структура FeS и CrS должна рассматриваться в более сложных многоэлектронных моделях. Один из вариантов таких моделей предложен в³², однако детального исследования ПМД в многоэлектронной теории в настоящее время нет.

5. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ—ДИЭЛЕКТРИК В СИСТЕМАХ С СИЛЬНЫМИ ВНУТРИАТОМНЫМИ КОРРЕЛЯЦИЯМИ

В настоящее время известен широкий класс соединений с незастроенной электронной оболочкой, называемых изоляторами Мотта, которые при нормальных давлениях являясь диэлектриками, а с повышением температуры переходят в полностью неупорядоченное состояние без существенного изменения диэлектрической щели (см. обзор Вильсона¹³²). В качестве примера рассмотрим фазовую диаграмму полуторной окиси ванадия V_2O_3 , полученную в серии работ Мак-Вана и др.¹³³⁻¹³⁵ и изображенную на рис. 8. При

переходе через линию L происходит фазовый переход II рода с исчезновением антиферромагнитного параметра порядка, но без исчезновения диэлектрической щели. При переходе через линию K (с понижением давления) диэлектрическая щель возникает практически одновременно с параметром антиферромагнитного порядка, так что этот переход можно интерпретировать как образование ВСП. При переходе через линию M происходит резкое изменение проводимости, однако вид кристаллической структуры не меняется: в обеих фазах элементарная ячейка имеет структуру корунда, оставаясь

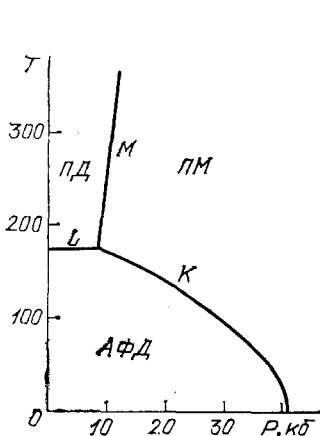


Рис. 8. Фазовая диаграмма твердого раствора $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ при $x = 0,0375$

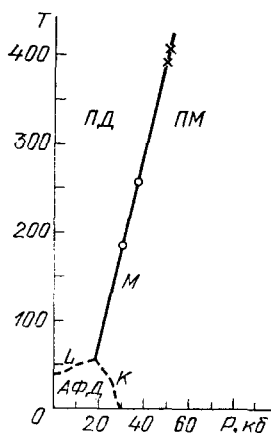


Рис. 9. Фазовая диаграмма соединения NiS_2

в неупорядоченной парамагнитной фазе. Качественно похожая ситуация наблюдалась Вильсоном и Питтом¹³⁶ в соединении NiS_2 . Здесь переход через линию M сопровождается небольшим изменением объема элементарной ячейки, которая в обеих высокотемпературных фазах имеет структуру типа пирита, оставаясь парамагнитной при $T > T_N$ (рис. 9). Интуитивно понятно, что происхождение диэлектрической щели обусловлено сильными внутриатомными электрон-электронными корреляциями, что и подтверждает теория Хаббарда. Значительно менее понятна физика перехода из параметаллического в парадиэлектрическое состояние (через M -линию). Основная теоретическая проблема здесь состоит в нахождении параметра порядка, исчезающего или возникающего при переходе через линию исчезновения диэлектрической щели.

5.1. Теория Хаббарда и металлический параметр порядка

В своей работе²⁴ Хаббард исходит из атомного предела, когда можно пренебречь перекрытием электронных волновых функций, — нулевого приближения. В следующем приближении удастся учесть коллективизацию атомных состояний за счет одноэлектронных междоузельных переходов. Таким образом было получено так называемое решение Хаббарда I, относящееся к парафазе, но без учета рассеяния на флуктуациях локального спина. Так, для наиболее интересного случая, когда число электронов равно числу ячеек, Хаббард получил две разрешенные зоны²⁴:

$$\varepsilon^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} [t(\mathbf{k}) \pm (t^2(\mathbf{k}) + U^2)^{1/2}]. \quad (22)$$

Обобщение теории Хаббарда на случай антиферромагнетика с двумя одинаковыми подрешетками также дает две разрешенных зоны:

$$\varepsilon^{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \left(t^2(\mathbf{k}) + \frac{U^2}{4} \right)^{1/2}. \quad (23)$$

Обозначения те же, что и в разделе 2 (см. формулы (1) и (2)). Уже в этом простейшем приближении Хаббард нашел результат, которого не может дать зонная теория, — диэлектрическая щель существует как в антиферромагнитной, так и в парамагнитной фазах. Ее максимальное значение (U) достигается в атомном пределе, однако согласно (22) и (23), она существует и в зонном пределе, — при сколь угодно малом значении энергии Хаббарда U . Этот результат является главным недостатком решения Хаббарда I, ибо при $U \rightarrow 0$ система должна обладать металлическими свойствами слабо неидеального ферми-газа.

В одной из последующих работ¹³⁷ (ниже — Хаббард III) Хаббард учитывает рассеяние электронов на статических флуктуациях локальных спинов. Здесь не только был получен переход из диэлектрического в металлическое состояние, но и было обнаружено весьма важное свойство хаббардовского диэлектрика, — во всей области существования парафазы магнитная восприимчивость имеет характерную температурную зависимость типа Кюри — Вейсса. Существование этой зависимости, обусловленное наличием локальных моментов, в окрестности перехода металл—диэлектрик, а также в металлической фазе, чрезвычайно расширило область применимости модели Хаббарда не только к соединениям переходных элементов, но и к самим переходным и редкоземельным металлам, в которых всегда наблюдается закон Кюри—Вейсса.

Необходимо было понять, как происходит переход к зонному пределу, где отсутствуют локальные моменты. В рамках модели Хаббарда ответ на этот вопрос был дан в работах Сиро^{138,139}. Используя метод функционального интегрирования, он показал, что со стороны зонного предела можно обнаружить две особые точки: а) где появляется локальный момент и ненулевое значение постоянной Кюри—Вейсса, а затем б) где происходит переход в диэлектрическую парамагнитную фазу.

В теории¹³⁹, которая соответствует приближению самосогласованного поля, условие существования локальных магнитных моментов ЛММ имеет вид критерия Стокера, усредненного по случайному и независимому расположению спинов

$$\overline{U\rho(E)} = \frac{U}{\pi} \operatorname{Im} \int [F^{(0)}(E)]^2 n(E) dE > 1, \quad (24)$$

где

$$F^{(0)}(E) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E - t(\mathbf{k}) + i\delta} = \int \frac{\rho_0(\varepsilon) d\varepsilon}{E - \varepsilon + i\delta};$$

$n(E)$ — распределение Ферми, а в пределе $T \rightarrow 0$ $n(E) = \theta(-E)$. Здесь и ниже δ — малая положительная добавка,

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } x > 0, \\ 0 & \text{при } x < 0, \end{cases}$$

$\rho_0(\varepsilon)$ затравочная плотность одночастичных состояний.

Переход из диэлектрического в металлическое состояние происходит уже в области существования ЛММ (24), в основном по причине рассеяния электронных возбуждений на флуктуациях ЛММ.

Свойства модели Хаббарда в области малых U , когда отсутствуют ЛММ, были исследованы Гутцвиллером¹⁴⁰. Используя подходящую пробную функцию в области

$$U < C_0 = -16 \sum_{\mathbf{k}} t(\mathbf{k}) n[t(\mathbf{k})], \quad (25)$$

ему удалось определить число двоек (d), локализованных на одном узле, а также доказать, что скачок в распределении одночастичных возбуждений

(q) обращается в нуль именно при $U = C_0$:

$$d = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{U}{C_0} \right), \quad q = 1 - \frac{U^2}{C_0^2} = \frac{m}{m^*}. \quad (26)$$

Последнее соотношение для эффективной массы m^* было получено Бринкманом и Райсом⁵⁵ на основе теории ферми-жидкости Ландау (см. ¹⁴²).

Численный анализ соотношений (24) и (25) показывает, что формально эти неравенства не противоречат друг другу. Иными словами, в точке возникновения ЛММ, начиная с которой теория Гутцвиллера несправедлива, все три величины d , q и m^* , остаются конечными. Так, в модели полуэллиптической (ПЭ) зоны, для которой

$$\rho_0(\varepsilon) = \frac{2}{\pi W^2} (W^2 - \varepsilon^2)^{1/2}, \quad (27)$$

условие появления ЛММ имеет вид $U = (3\pi/8) W$; точка перехода в диэлектрическое состояние определяется величиной $U = U_c = (4/3) W$, а точка Бринкмана — Райса $U = C_0$, где эффективная масса обращается в бесконечность, возникает при еще больших значениях *) $U = C_0 = (32/3\pi) W$. Численное интегрирование соотношений (24) и (25) для ПК-решетки дает для точки возникновения ЛММ величину $U \leq 0,82 W$ ¹⁵⁰, а для точки Бринкмана — Райса $U = 2,56 W$ ¹⁴¹.

Теория Хаббард III исходит из атомного предела, где всегда существуют ЛММ, так что ее результаты качественно справедливы во всей области (24) и, в частности, в окрестности перехода металл — диэлектрик.

В теории Хаббарда удобно ввести новую величину $\tilde{\omega}$ вместо вычисленной в его работе функции Грина виртуальных электронов, просуммированной по всем импульсам (F):

$$\tilde{\omega} = \frac{i(U^2 + 4\omega^2)}{FW^2}.$$

При таком определении функция $\tilde{\omega}$ для $|\omega| \ll U$ пропорциональна плотности состояний $\rho(\varepsilon)$ для заданной энергии $\varepsilon = i\omega$, отсчитанной от уровня Ферми. Эта функция существенно определяет свойства системы на уровне Ферми: в металлической фазе она конечна и уменьшается по мере приближения к точке перехода; в диэлектрической фазе $\tilde{\omega}(0) = 0$, что соответствует запрещенной зоне, обремененной своим существованием корреляционной щели.

Согласно теории Хаббарда¹³⁷, в модели ПЭ зоны (27) функция $\tilde{\omega}$ удовлетворяет кубическому уравнению с коэффициентами, степенным образом зависящим от ω . Как и функция F , величина $\tilde{\omega}$ есть нечетная функция комплексной частоты ω , но, в отличие от F , при $\omega \rightarrow 0$ в диэлектрической фазе она обращается в нуль. Если энергия $i\omega$ мала по сравнению с U , тогда уравнение для $\tilde{\omega}$ приводится к каноническому виду:

$$\tau \tilde{\omega} + b \tilde{\omega}^3 = \omega, \quad (28)$$

здесь $b \sim U^{-2} > 0$, а безразмерный параметр τ мал и определяет близость системы к точке перехода металл — диэлектрик (см. ниже (31) и (33)).

Области $\tau < 0$ отвечает металлическая фаза с конечной плотностью состояний на уровне Ферми

$$\rho(0) \sim \tilde{\omega}(0^+) = \left(-\frac{\tau}{b} \right)^{1/2}. \quad (29)$$

*) В работе¹⁴¹ показано, что выбор улучшенной двухпараметрической пробной функции, но по-прежнему не учитывающей ЛММ, приводит к заключению об отсутствии какой-либо особенности при $U = C_0$.

При $\tau > 0$ отличная от нуля плотность состояний возникает при конечном значении энергии $i\omega$, что соответствует диэлектрической щели

$$E_g = \frac{2}{b^{1/2}} \left(\frac{\tau}{3} \right)^{3/2}. \quad (30)$$

Уравнение (28) является весьма общим: любая самосогласованная теория, описывающая процесс закрытия щели без обращения в нуль какого-либо термодинамического параметра порядка, вблизи точки исчезновения щели приводит к уравнению (28). В качестве исторически первого примера можно привести теорию сверхпроводников с парамагнитными примесями⁹⁵, а затем теорию неидеального экситонного диэлектрика⁹⁴. В модели Хаббарда¹ коэффициенты τ и b были вычислены в работе Зайцева²⁷:

$$\begin{aligned} \tau &= 1 - 4\gamma \sum_{\mathbf{k}} t^2(\mathbf{k}) U^{-2}, \\ b &= 64\gamma U^{-6} \left[\sum_{\mathbf{k}} t^4(\mathbf{k}) - \left(\sum_{\mathbf{k}} t^2(\mathbf{k}) \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (31)$$

Согласно¹⁴³, коэффициент γ пропорционален произведению температуры на магнитную восприимчивость. В атомном пределе $\gamma = 3$, и (31) полностью согласуется с теорией Хаббарда III (при $|\omega| \ll U$ и $|\tau| \ll 1$).

Все термодинамические величины удается выразить через суммы по частотам от функционалов, зависящих от $\tilde{\omega}$ и ω . При этом особенности вблизи точки перехода Мотта — Хаббарда (ниже М — Н-переход) определяются через уравнение (28). Так, в пределе $T \rightarrow 0$ удается найти особую часть полной энергии системы ($E_{\text{ан}}$). Согласно¹⁵⁴,

$$E_{\text{ан}} \sim -(-\tau)^{7/2} \theta(-\tau). \quad (32)$$

Количество двоек (d), отнесенное к одной ячейке, не обращается в нуль ни при каком значении отношения U/W . Однако можно показать, что вблизи ПМД эта функция имеет особую часть ($d_{\text{ан}}$), которая вычисляется тем же способом, что и аномальная часть энергии:

$$d_{\text{ан}} \sim -(-\tau)^{3/2} \theta(-\tau).$$

Таким образом, в области существования локального момента (где $\gamma \neq$ и несправедливы соотношения (26)) величина $\tilde{\omega}$ является единственной функцией, которая вблизи точки перехода металл — диэлектрик обращается в нуль подобно параметру порядка в теории фазовых переходов II рода¹⁴⁴. По этой причине в дальнейшем будем называть ее металлическим параметром порядка. В качестве сопряженной выступает комплексная частота ω , а сама величина $\tilde{\omega}$ в пределе $\omega \rightarrow 0$ пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми (см. (29)).

В далекой металлической фазе при наличии сильного упругого рассеяния электронов на примесях аналогичная величина была введена Вегнером¹⁴⁵. В работе¹⁴⁶ он писал: «... Система имеет внутреннюю изотропную симметрию с частотой в качестве источника и плотностью состояний в качестве параметра порядка». В теории локализации было показано¹⁴⁷, что в точке локализации флуктуируют в основном поперечные составляющие многокомпонентного металлического параметра порядка, подобно тому как вблизи температуры абсолютного нуля в двумерном ферромагнетике флуктуируют поперечные составляющие спонтанного момента.

Вблизи точки перехода Мотта — Хаббарда, где в теории самосогласованного поля справедливо уравнение типа Гинзбурга — Ландау (28), сильно флуктуируют как поперечные, так и продольные составляющие металлического параметра порядка⁴³. Это соображение лежит в основе корреляционной теории перехода металл — диэлектрик.

5.2. Фазовый переход в парамагнитной фазе

Существует обширная литература, уточняющая и развивающая теорию Хаббарда. Наиболее современный подход, основанный на методе функционального интегрирования^{148,149}, был предложен Сиро¹³⁹, Мория и Хасегава¹⁵⁰. Несмотря на то, что в этих работах не учитываются поперечные флуктуации спинов, продольные флуктуации, характеризуемые величиной $\langle \xi^2 \rangle$, самосогласованно вычисляются в самой точке перехода Мотта — Хаббарда. Вводя вместо энергии ϵ комплексную частоту $i\omega$, а вместо собственно-энергетической части $\Sigma(\epsilon)$ металлический параметр порядка $\tilde{\omega} = iW^2/4\Sigma$, вблизи точки перехода и при $\omega \rightarrow 0$ снова получаем уравнение (28) с коэффициентами

$$\tau = \frac{U \langle \xi^2 \rangle^2}{W^2} - 1, \quad b = \frac{4}{W^2}. \quad (33)$$

Численное интегрирование уравнений самосогласования в самой точке перехода было дано в¹³⁸, где получено $\langle \xi^2 \rangle^{1/2} = 0,74$. Мертчинг¹⁵¹ и Хасегава¹⁵² приводят близкие численные значения, однако в¹⁵¹ получены и температурные поправки

$$\left(\frac{U}{W} \right)_c = \frac{4}{3} + \frac{8T}{3W} + 4,418 \left(\frac{T}{W} \right)^{5/3}. \quad (34)$$

Как видно из рис. 8 и 9, линия М — Н-перехода в переменных (T, P) и в самом деле имеет небольшой температурный наклон, однако зависимость (34) оказывается слишком слабой. Дифференцируя условие М — Н-перехода по температуре, можно показать, что наклон линии перехода в кубическом кристалле определяется произведением коэффициента теплового расширения (α) на модуль всестороннего сжатия (K) . Для V_2O_3 это соотношение дает результат, завышенный по сравнению с экспериментальным в 4,5 раза. Это различие можно отнести за счет электрон-фононного взаимодействия, которое эффективно ослабляет взаимодействие U . При температуре выше дебаевской, когда однофононный вклад пропорционален 1-й степени температуры, имеем¹⁵³

$$\frac{dP_c}{dT} = K \left(\alpha + \frac{\psi \gamma^{1/2}}{z^{1/2}} \frac{\partial \ln \vartheta}{\partial t} \right); \quad (35)$$

здесь ϑ — объем элементарной ячейки, t — интеграл перекрытия, выраженный в тех же единицах, что и коэффициент теплового расширения α , z — число ближайших соседей. Согласно¹⁵³, коэффициент ψ выражается через отношение статической константы электрон-фононного взаимодействия к квадрату энергии Хаббарда U . Коэффициент ψ мал, но его вклад имеет тот же порядок, что и коэффициент теплового расширения.

Как уже отмечалось, сама по себе модель Хаббарда дает весьма слабую особенность энергии системы вблизи точки перехода. Согласно¹⁵⁴ и¹⁵⁵, при $T \rightarrow 0$ имеем особенность, отвечающую фазовому переходу 3,5 рода (см. также (32)). Экспериментальное изучение перехода Мотта в соединениях переходных металлов показывает, что он сопровождается сла-

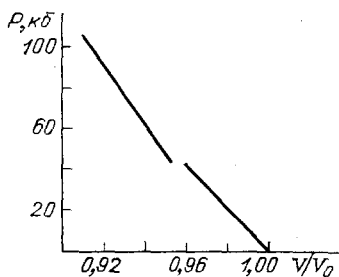


Рис. 10. Экспериментальная критическая изотерма ($T = 293 \text{ К}$) чистого NiS_2 ¹⁵⁶

бым изоструктурным переходом I рода (см. рис. 10, взятый из работы¹⁵⁶, и эксперименты¹⁵⁷, в которых обнаружены двухфазные области в системе $(V_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$). Для устранения этого противоречия Мотт предположил¹⁵⁸, что свободная энергия как функция объема должна иметь два минимума. Учитывая известные общие соображения Пайерлса — Ландау — Зельдовича, нетрудно понять¹⁵⁹, что происхождение второго минимума объясняется резким измене-

нием дальнедействующей части кулоновского взаимодействия, что в конечном счете связано с возникновением экспоненциального экранирования при переходе из диэлектрической в металлическую фазу. Экстраполируя из области низких температур, замечаем, что обратный квадрат дебаевского радиуса экранирования R пропорционален плотности состояний на уровне Ферми. Отсюда с помощью соотношения (29) получаем

$$R \sim (-\tau)^{-1/4} \theta(-\tau).$$

Используя теорию Дебая — Хюккеля (что соответствует теории возмущений по дальнедействующей части кулоновского взаимодействия), сразу находим особый вклад в поляризационную часть свободной энергии ¹⁵⁹:

$$\Delta F \sim -R^3 \sim (-\tau)^{3/4} \theta(-\tau). \quad (36)$$

В общем случае

$$\Delta F \sim -(-\tau)^{\beta'} \theta(-\tau), \quad (37)$$

где в теории возмущений $\beta' = 3/4$; корреляционная теория ⁴³ типа ε -разложения дает более сильную степенную особенность $\beta' = 11/12$.

Таким образом, в согласии с гипотезой Мотта, свободная энергия при $T = 0$ и $\tau \rightarrow 0$ имеет 90-градусный «зубчик», который размывается с повышением температуры. Разлагая энтальпию по степеням деформации с учетом особой части (37), можно получить весьма простое соотношение между модулями всестороннего сжатия в металлической K_m и диэлектрической K_d фазах, относящееся к точке перехода I рода ¹⁶⁰:

$$K_m - K_d = \frac{2K_d(1-\beta')}{\beta'}; \quad (38)$$

здесь β' — показатель степени в особой части разложения в энтальпии при $T \rightarrow 0$. Подстановка в (38) значений K_m и K_d для NiS_2 дает $\beta' = 0,87$, — как раз между тем, что дает теория самосогласованного поля (36) ($\beta' = 0,75$) и корреляционная теория типа ε -разложения $\beta' = 11/12 \approx 0,92$.

5.3. Ф а з о в ы й п е р е х о д в м а г н и т о у п о р я д о ч е н н о й ф а з е

С понижением температуры система хаббардовского типа упорядочивается. Согласно Слэтеру ¹⁷, в решетках альтернантного типа (ОЦК, ПК) антиферромагнитное упорядочение наступает при сколь угодно малом значении энергии U . В неальтернантных решетках (типа ГЦК или ГПУ) всегда существует критическое значение отношения Хаббарда U к ширине зоны проводимости W , выше которого в системе возникает антиферромагнитное упорядочение. Согласно ¹⁵¹, для ГЦК-решетки критическое отношение равно $(U/W)_c = 0,72$.

Вычисление температуры Нееля для произвольных значений ¹⁵¹ U и частного случая ПЭ зоны было произведено Мертчингом (рис. 11). При этом оказалось, что в переменных T/W и U/M температура Нееля имеет максимум вблизи критического значения, отвечающего точке перехода металл — диэлектрик в парафазе. Аналогичную кривую удастся получить для любой альтернантной решетки, если найти точку антиферромагнитной неустойчивости в парафазе при условии полного нестинга (3) ^{27,161}. При этом, согласно ¹⁵⁰, для простой кубической решетки, а также в модели ПЭ зоны, максимальное значение температуры Нееля оказалось на два порядка меньше энергии Хаббарда (как это видно из рис. 11).

Изучая экспериментальную ситуацию, изображенную на рис. 8 и 9, можно было бы сделать вывод о том, что линия М — Н-перехода обрывается на линии магнитного упорядочения. Однако для этого нет никаких физических оснований. Причиной исчезновения диэлектрической щели в модели

Хаббард III является рассеяние электронов на флуктуациях локализованных спинов. При переходе через линию магнитного упорядочения спиновые флуктуации ослабевают, но не исчезают¹⁶¹. При этом вблизи точки перехода, согласно¹⁶², поправка к коэффициенту γ в формуле (31) уменьшается пропорционально квадрату антиферромагнитного параметра порядка

$$\gamma \approx 3 - 5 \frac{T_N - T}{T_N} \theta (T_N - T). \quad (39)$$

Подстановка этого выражения в (31) дает возможность оценить область существования антиферрометаллической фазы при заданном отклонении по давлению от критической точки (ΔP)

$$\frac{T_N - T_{M-H}}{T_N} = - \frac{6\Delta P}{5K} \frac{\partial (\ln W)}{\partial (\ln \theta)}. \quad (40)$$

Для соединений переходных металлов производная $\partial \ln W / \partial \ln \theta$ не превышает трех, так что для характерных значений модуля всестороннего сжатия 1—2 мбар и $\Delta P \sim 10$ кбар получаем малую величину, не превышающую

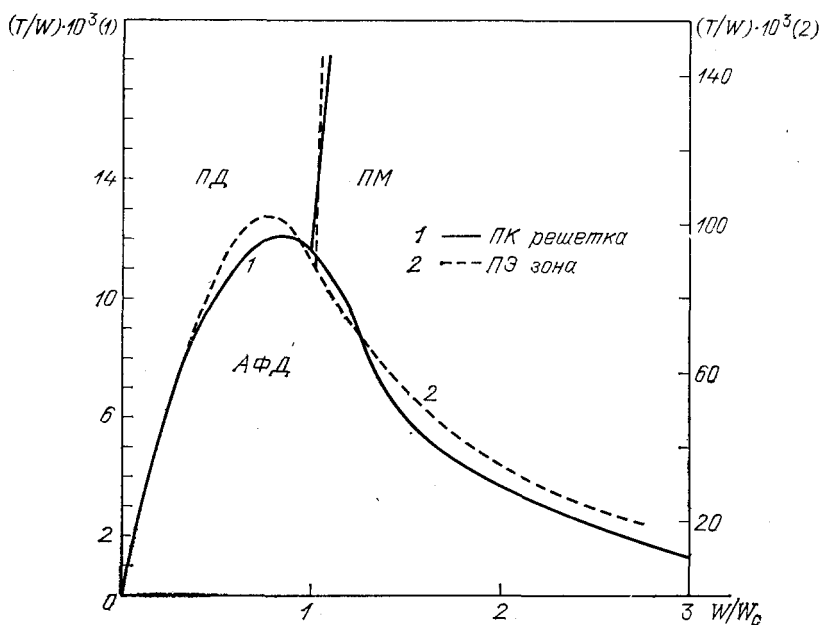


Рис. 11. Теоретическая фазовая диаграмма модели Хаббарда в случае простой кубической решетки, полученная Морией и Хасегавой¹⁵⁰ (1) и для полуэллиптического распределения (27) из работ^{151, 152} (2)

нескольких процентов. Соотношения (39) и (40) применимы для любых решеток вне зависимости от точности выполнения условия нестинга (3). По этой причине следует считать, что после пересечения с линией магнитного упорядочения во всех случаях линия М — Н-перехода резко отклоняется в сторону больших давлений*).

Для теоретического анализа возможности существования антиферрометаллической фазы при полном нестинге и в модели ПЭ зоны в уравнениях Хасегава¹⁵² переходим к переменным

$$8i\tilde{\omega} = W^2 (\Sigma_+^{-1} + \Sigma_-^{-1}), \quad 8\tilde{\Delta} = W^2 (\Sigma_+^{-1} - \Sigma_-^{-1}). \quad (41)$$

*) Следует отметить, что в стремлении к согласованию с экспериментом Мория и Хасегава^{150, 152} приходят к заключению о невозможности существования антиферрометаллической фазы при $T < T_N$ (см. рис. 11). Это утверждение основано на численном интегрировании, однако ниже следующие рассуждения доказывают наличие узкой области существования антиферрометаллической фазы.

Величина $\tilde{\omega}$ имеет смысл металлического параметра порядка, а $\tilde{\Delta}$ пропорциональна среднему моменту одной из подрешеток. Предполагая возможность существования бесщелевой фазы ($\tilde{\omega} \neq 0$ при $\omega = 0$), а затем, переходя к пределу $\tilde{\omega}^2 \ll \tilde{\Delta}^2$, получаем уравнения линии перехода Мотта — Хаббарда в антиферромагнитной фазе:

$$2U_c^2 \langle \xi^2 \rangle = [1 + (1 - \alpha^2)^{1/2}] W^2, \quad \alpha = \frac{(\langle \xi \rangle)^2}{\langle \xi^2 \rangle}. \quad (42)$$

где $\langle \xi \rangle$ и $\langle \xi^2 \rangle$ — среднее и среднеквадратичное значения локального момента. При $\langle \xi \rangle = 0$ получаем результат, относящийся к парафазе (см. (33), условие $\tau = 0$).

Продвижению внутрь упорядоченной фазы соответствует возрастание параметра α . При этом критическое значение W_c ширины электронной зоны

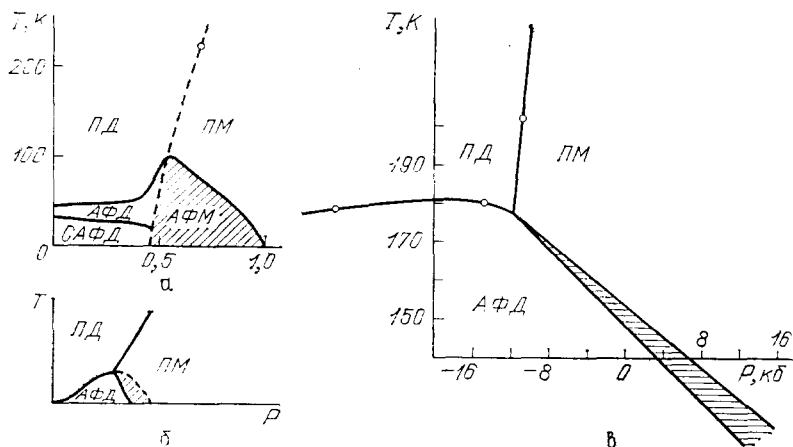


Рис. 12. а — Экспериментальная фазовая диаграмма твердого раствора $\text{Ni}(\text{S}, \text{Se})_2$, где впервые была обнаружена антиферрометаллическая фаза (заштрихована) ¹⁶⁵. б — Гипотетическая фазовая диаграмма модели Хаббарда при сильно нарушенном условии нестинга ¹³⁹. в — Предполагаемая область существования антиферрометаллической фазы в окрестности четырехкритической точки соединения V_2O_3 и твердых растворов на его основе; линия М — Н-перехода в антиферромагнитной фазе получена с помощью соотношения (40)

на границе с антиферрометаллической фазой также возрастает. Так, вблизи точки пересечения линий перехода II рода и перехода металл — диэлектрик, где $W = W_c^*$, имеем

$$W_c = W_c^* \left(1 + \frac{\alpha^2}{8} \right). \quad (43)$$

С понижением температуры среднеквадратичные флуктуации спонтанного момента быстро уменьшаются и при $T \rightarrow 0$ обращаются в нуль ¹⁵². При этом $\alpha = 1$, а в модели ПЭ зоны, согласно (12),

$$\langle \xi \rangle \sim \exp \left(- \frac{\pi W}{2U} \right), \quad (44)$$

так что при $U \ll W$ условие (42) невыполнимо. Отсюда заключаем, что антиферрометаллическая фаза в условиях полного нестинга может существовать только при конечной температуре ниже T_N (см. рис. 12, в).

В неальтернативных решетках среднеквадратичные флуктуации локального момента отличны от нуля при всех температурах. По этой причине в данном случае антиферрометаллическая фаза существует и при $T = 0$ (см. рис. 12, а). Согласно ¹³⁹, в ГЦК-решетке антиферрометаллическая фаза I типа при $T = 0$ существует в интервале $0,89U < W < 1,39U$. В реальных

альтернантных решетках, где условие нестинга (3) выполняется только приближенно, антиферрометаллическое упорядочение имеется и при $T = 0$, но в меру существования переходов ко вторым ближайшим соседям (см. рис. 12, б, формулы (4), а также работу¹⁶³).

Вблизи линии М — Н-перехода металлический параметр порядка удовлетворяет уравнению Ландау (28) с коэффициентами, зависящими от величины антиферромагнитного параметра порядка. В неальтернантных решетках или в случае неполного нестинга уравнение для $\tilde{\omega}$ имеет квадратичное по $\tilde{\omega}$ слагаемое, но с чисто мнимым коэффициентом. При этом следует помнить, что частота $i\omega$ всегда входит в комбинации с химическим потенциалом, что является следствием галилеевской инвариантности¹⁸:

$$\tilde{\tau}\tilde{\omega} + i\alpha\tilde{\omega}^2 + \beta\tilde{\omega}^3 = \omega - i\mu. \quad (45)$$

С помощью очевидного преобразования $\tilde{\omega} \rightarrow \omega - i(\alpha/3\beta)$,

$$\mu \rightarrow \tau \frac{\alpha}{3\beta} + \frac{2\alpha^3}{27\beta^2};$$

это уравнение снова приводится к каноническому виду (28), но со сдвинутой точкой перехода $\tau \rightarrow \tau + (\alpha^2/3\beta)$.

В неидеальных кристаллах типа твердого раствора $\text{Ni}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ или $\text{V}_{2(1-x)}^{3+}\text{V}_{2x}^{4+}\text{O}_{3-x}$ с повышением концентрации происходит резкое понижение температуры Нееля одновременно с расширением области существования металлической фазы (см. рис. 12, а и 13). Причина этого в дополнительном механизме рассеяния на флуктуациях состава, что эквивалентно концентрационному увеличению параметра γ , входящего в (31). В общем случае, если учесть флуктуации интегралов перескока (недиагональный беспорядок), а также флуктуации электростатического потенциала (диагональный беспорядок), вблизи точки М — Н-перехода по-прежнему будет справедливо уравнение (28), но с коэффициентами, которые зависят от концентрации^{162, 164}.

Рис. 13. Фазовая диаграмма твердого раствора $(\text{V}_{1-x}^{3+}\text{V}_x^{4+})_2\text{O}_{3-x}$ ¹⁶⁶

С понижением температуры нетермодинамические флуктуации состава сохраняются даже при температуре абсолютного нуля. По этой причине антиферрометаллическую фазу удастся наблюдать и при $T = 0$, но при не слишком малой концентрации x , как это видно из рис. 12, а и 13.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре мы стремились дать представление о физической картине фазового перехода из металлического в диэлектрическое состояние в соединениях переходных металлов, где существенны электрон-электронные взаимодействия. Системы со слабой корреляцией рассмотрены в рамках модели перекрывающихся зон. В неидеальных системах и в системах с сильной корреляцией для описания перехода чрезвычайно удобна концепция металлического параметра порядка. С ее помощью удастся описать особенности физических величин и процессов, происходящих вблизи точки перехода. По нашему мнению, дальнейшее развитие теории перехода металл — диэлектрик должно происходить в направлении большей конкретизации электронной структуры, опирающейся на зонные расчеты типа самосогласованного поля с учетом существования металлического параметра порядка и детального учета кулоновских и обменных корреляций при наличии возможного возникновения аномальных средних, соответствующих зарядовому, спиновому и орбитальному упорядочению.

Авторы благодарят Д. И. Хомского, А. А. Левина и В. А. Иванова, которые прочитали рукопись и сделали большое количество весьма ценных замечаний.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова, Москва
Институт физики им. Л. В. Киренского
СО АН СССР, Красноярск

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilson A. H.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1931, v. 133, p. 458.
2. Шубин С. П., Вонсовский С. В.— Ibidem, 1934, т. 145, p. 149.
3. Intern. Conference on the Metal-nonmetal Transition. San Francisco, California.— Rev. Mod. Phys., 1968, v. 40, p. 673.
4. Алексеев В. А., Максимов Е. Г., Пономарев Я. Г., Хомский Д. И.— УФН, 1974, т. 112, с. 173.
5. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл — диэлектрик и его применение.— Л.: Наука, 1979.
6. Гинзбург В. Л.— УФН, 1976, т. 118, с. 315.
7. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости/Л. Н. Булаевский, В. Л. Гинзбург, Г. Ф. Жарков, Д. А. Киржниц, Ю. В. Копаев, Е. Г. Максимов, Д. И. Хомский.— М.: Наука, 1977.
8. Тезисы II Всесоюзной конференции «Фазовые переходы металл — диэлектрик»,— Москва; Львов, 1977, с. 269.
9. Садовский М. В.— УФН, 1981, т. 133, с. 223.
10. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах.— М.: Мир, 1974.
11. Бонч-Бруевич В. Л.— УФН, 1983, т. 140, с. 583.
12. Булаевский Л. Н.— УФН, 1975, т. 115, с. 263.
13. Хомский Д. И.— УФН, 1979, т. 129, с. 443.
14. Intern. Colloque in MIT.— J. de Phys., 1976, t. 37, Nr. 10, Suppl. c-4.
15. Adler D.— Rev. Mod. Phys., 1968, v. 40, p. 714.
16. Мотт Н. Ф. Переходы металл — изолятор.— М.: Наука, 1979.
17. Slater J.— Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 538.
18. Горьков Л. П.— ЖЭТФ, 1958, т. 34, с. 735.
19. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике.— М.: Физматгиз, 1962.
20. Келдыш Л. В., Копаев Ю. В.— ФТТ, 1964, т. 6, с. 2791.
21. Козлов А. А., Максимов Л. А.— ЖЭТФ, 1965, т. 48, с. 1184.
22. Mattis D. C., Langer W. D.— Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 376.
23. Копаев Ю. В., Тимеров Р. X.— ЖЭТФ, 1972, т. 63, с. 290.
24. Hubbard J. C.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1963, v. 276, p. 238; 1965, v. 285, p. 545.
25. Зайцев Р. О., Иванов В. А.— ФТТ, 1985, т. 27, с. 3561.
26. Мория Т.— УФН, 1981, т. 135, с. 118.
27. Зайцев Р. О.— ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 2360.
28. Копаев Ю. В.— Тр. ФИАН СССР, 1975, т. 86, с. 3.
29. Goodenough J. B.— In: Solid State Chemistry/Ed. C.N.R. Rao.— N.Y.: M. Dekker, 1974, ch. 6, p. 215.
30. Вольский Е. П. Фазовые переходы металл — диэлектрик в окислах переходных металлов: Препринт ИМ: УНЦ АН СССР.— Свердловск, 1974.
31. Honig J. M., van Zandt L. L.— In: 1975 Annual Review of Material Science/Ed. R. Higgins.— Palo Alto, California, 1975, v. 5, p. 225.
32. Лосева Г. В., Овчинников С. Г., Петраковский Г. А. Переход металл — диэлектрик в сульфиды 3d-металлов.— Новосибирск; Наука, 1983.
33. Вонсовский С. В. Дополнение в кн. ¹⁶.
34. Вонсовский С. В., Кацнельсон М. И.— В кн.: Проблемы современной физики.— Л.: Наука, 1980, с. 283.
35. Вонсовский С. В. Магнетизм.— М.: Наука, 1971.
36. Кондорский Е. И. Зонная теория магнетизма.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976.
37. Волков Б. А.— Тр. ФИАН СССР, 1978, т. 104, с. 3.
38. Halperin B. I., Rice T. M.— Sol. State Phys., 1968, v. 21, 115.
39. Rice T. M.— Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 2, p. 3619.
40. Pokrovsky V. L., Talarov A. L. Theory of Incommensurate Crystals.— In: Sov. Sci. Rev. Suppl. Ser. Physics.— Amsterdam: North-Holland, 1984, v. 1.
41. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов.— М.: Наука, 1982.
42. Идлис Б. Г., Копаев Ю. В.— Письма ЖЭТФ, 1982, т. 35, с. 218.

43. Зайцев Р. О.— ЖЭТФ, 1983, т. 84, с. 652.
44. Гудинаф Д. Магнетизм и химическая связь.— М.: Металлургия, 1968.
45. Кузьмин Е. В., Овчинников С. Г.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 1127.
46. Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей.— М.: Мир, 1967.
47. Хомский Д. И.— ФММ, 1970, т. 29, с. 31.
48. Heiner E.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1976, v. 77, p. 93.
49. Зайцев Р. О.— ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 1100.
50. Кузёмский А. Л.— ТМФ, 1978, т. 36, с. 208.
51. Ведяев А. В., Иванов В. А.— ТМФ, 1981, т. 47, с. 425.
52. Овчинников А. А.— ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 342.
53. Lieb E. H., Wu F. Y.— Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, p. 1445.
54. Velicky B., Kirkpatrick S., Ehrenreich H.— Phys. Rev., 1968, v. 175, p. 747.
55. Brinkman W. F., Rice T. M.— Ibidem. Ser. B, 1970, v. 2, p. 4302.
56. Cyrot M.— J. de Phys., 1972, t. 33, p. 125.
57. Heiner E.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1979, v. 91, p. 87.
58. Goryachev E. G., Kuzmin E. V., Ovchinnikov S. G.— J. Phys. Ser. C, 1982, v. 15, p. 1482.
59. Goodenough J. B.— Proc. Sol. State Chem., 1971, v. 5, p. 145.
60. Полинг Л. Общая химия.— М.: Мир, 1974.
61. Overhauser A. W.— Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 1437.
62. Куликов Н. И., Тугушев В. В.— УФН, 1984, т. 144, с. 643.
63. Овчинников С. Г.— ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 1435.
64. Гусейнов Р. Р., Келдыш Л. В.— ЖЭТФ, 1972, т. 63, с. 2255.
65. Kirzhnits D. A., Linde A. D.— Ann. Phys., 1976, v. 101, p. 195.
66. Овчинников С. Г., Кузьмин Е. В.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 1256.
67. Овчинников С. Г., Филонов А. Н.— ФТТ, 1980, т. 22, с. 328.
68. Фетисов Е. П., Хмелинин А. Б.— ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 1405.
69. Волков Б. А., Конаев Ю. В., Русинов А. И.— ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 1899.
70. Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И. Электронная теория металлов.— М.: Наука, 1981.
71. Каганов М. И., Мёбиус Л. Н.— ЖЭТФ, 1984, т. 86, с. 691.
72. Кацнельсон М. И., Трефилов А. В.— Письма ЖЭТФ, 1984, т. 40, с. 303.
73. Hearn C. J.— J. Phys. Ser. C, 1972, v. 5, p. 1317.
74. Goodenough J. B., Hong N. Y.— Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 8, p. 1323.
75. Кузьмин Е. В., Овчинников С. Г.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 750.
76. Altshuler J., Hyland G. J.— Phys. Lett. Ser. A, 1977, v. 61, p. 426.
77. Ashkenazi J., Weger M.— Adv. Phys., 1973, v. 22, p. 207.
78. Castellani C., Natoli C. R., Ranninger J.— J. de Phys., 1976, Suppl. Nr. 10, t. 37, p. C4.
79. Koehler R. P., White R. L.— J. Appl. Phys., 1973, v. 44, p. 1682.
80. Ovchinnikov S. G.— J. Phys. Ser. C, 1982, v. 15, p. 6585.
81. Gupta M., Freeman A. J., Ellis D. E.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 16, p. 3338.
82. Бергшев А. Р., Галиев Г. В., Мокеров В. Г., Рябинин И. В.— В кн. ⁸, с. 39.
83. Brückner W., Gerlach U., Thuss B.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1977, v. 40, p. K131.
84. Pouget J. P., Lannois H., Haenens J. P. D., Marenda P., Rice T. M.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 873.
85. Wieser E., Brückner W., Thuss B., Gerlach U.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1978, v. 45, p. 123.
86. Теруков Е. И., Сафиров Ю. З., Овчинников С. Г., Зюзина А. Ю., Герлах У.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 717.
87. Zylberschtein A., Mott N. F.— Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 4383.
88. Kennedy T. N., McKenzie J. D.— J. Non-cryst. Sol., 1969, v. 1, p. 326.
89. Бергшев А. Р., Галиев Г. В., Игнатьев А. С., Мокеров В. Г., Пошин В. Г.— ФТТ, 1973, т. 20, с. 1643.
90. Теруков Е. И., Гай В., Айхлер А., Эшнер У.— ЖТФ, 1980, т. 50, с. 648.
91. Villeneuve C., Bordet A., Casalot A. et al.— J. Phys. Chem. Sol., 1972, v. 33, p. 1953.
92. Horlin T., Miklewsky T. M., Uygren N.— Mat. Res. Bull., 1973, v. 8, p. 179.
93. Овчинников С. Г.— ЖЭТФ, 1973, т. 75, с. 1000.
94. Zittartz J.— Phys. Rev., 1967, v. 164, p. 757.
95. Абрикосов А. А., Горьков Л. П.— ЖЭТФ, 1960, т. 39, с. 1781.
96. Lu S. S. M., Shin S. H., Pollak F. H., Rassa F. M.— In: VIII Intern. Conference on Physics of Semiconductors.— Roma, 1976.

97. Townsend M. R., Trembay R., Horwood J. L., Ripley L. H.— J. Phys. Ser. C, 1971, v. 4, p. 598.
98. Koshler R. F., White R. L.— J. Appl. Phys., 1973, v. 44, p. 1682.
99. Kasowsky R. V.— Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 8, p. 1378.
100. Mattheiss L. F.— Ibidem, 1974, v. 10, p. 995.
101. Овчинников С. Г.— ФТТ, 1981, т. 23, с. 2766.
102. Barker R. S., Remeika J. F.— Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 10, p. 987.
103. Trahm Y., Goorlich R., Watkins S.— Ibidem, 1970, v. 2, p. 2859.
104. Parizot G., Coey J. M. D., Brussetti R. et al.— Proc. AIP Conf., 1975, v. 29, p. 407.
105. Горячев Е. Г., Кузьмин Е. В., Овчинников С. Г.— В кн.: Тезисы 15-й Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений.— Пермь, 1981, ч. 1, с. 15.
106. Лосева Г. В., Абрамова Г. М., Овчинников С. Г.— ФТТ, 1983, т. 25, с. 3165.
107. Lin S. H., England W. B., Myron H. W.— Sol. State Commun., 1974, v. 14, p. 1003.
108. England W. B., Lin S. H., Myron H. W.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 3760.
109. Lin S. H.— Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 10, p. 3619.
110. Moon R. M.— J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 1445.
111. Van Zandt L. L., Honnig J. M., Goodenough J. B.— Ibidem, 1968, v. 39, p. 594.
112. Zeiger H. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 5132.
113. Dumas J.— Ibidem, 1980, v. 22, p. 5085.
114. Горячев Е. Г., Овчинников С. Г.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 2201.
115. Копаев Ю. В., Мокеров В. Г.— ДАН СССР, 1982, т. 264, с. 1370.
116. Пригодин В. Н., Фирсов Ю. А.— ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 2252.
117. Хомский Д. И.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 2169.
118. Nagaoka Y.— Phys. Rev. 1966, v. 147, p. 392.
119. Idlis B. G., Копаев Yu. V.— Sol. State Commun, 1983, v. 45, p. 301.
120. Klingler M. I., Samokhvalov A. A.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1977, v. 79, p. 1.
121. Terukov E. I., Reichelt W., Ihle D., Oppermann H.— Ibidem, 1979, v. 95, p. 491.
122. Terukov E. I., Reichelt W., Wolf M., Hemschik R., Oppermann H. Ibidem, Ser. a, 1978, v. 48, p. 377.
123. Теруков Е. И., Хомский Д. И., Чудновский Ф. А.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 2217.
124. Кузьмин Е. В. Обменные взаимодействия в металлах.— В кн.: Кузьмин Е. В., Петраковский Г. А., Завадский Э. А. Физика магнитоупорядоченных веществ.— Новосибирск: Наука, 1976, с. 6.
125. Лосева Г. В., Овчинников С. Г.— В кн.: Физика магнитных материалов.— Новосибирск: Наука, 1983.
126. Coey Y. M. D., Roux-Buisson H., Brussetti R.— J. de Phys., 1976, t. 37, Suppl. C-4, p. 1.
127. Townsend M. G., Gosselin G. R., Tremblay R. J., Webster A. H.— Ibidem, p. 11.
128. Сандалов В. С., Овчинников С. Г., Сандалов И. С.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 1327.
129. Дзялошинский И. Е.— ЖЭТФ, 1964, т. 46, с. 1420.
130. Волков Б. А., Мнацаканов Т. Т.— ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 563.
131. Овчинников С. Г., Яхимович С. И.— ЖЭТФ, 1981, т. 81, с. 633.
132. Wilson J. A.— Adv. Phys., 1972, v. 21, p. 143.
133. McWhan D. B., Rice T. M.— Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 887.
134. McWhan D. B., Remeika J. B.— Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 2, p. 3734.
135. McWhan D. B., Remeika J. B., Bader S. D. et al.— Ibidem, 1973, v. 7, p. 3079.
136. Wilson J. A., Pitt G. D.— Phil. Mag., 1971, v. 23, p. 1275.
137. Hubbard J.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1964, v. 281, p. 401.
138. Cyrot M.— Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 871.
139. Cyrot M.— Phil. Mag., 1972, v. 25, p. 1031.
140. Gutzwiller M. C.— Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 137, p. 1726.
141. Hashimoto K.— Ibidem. Ser. B, 1985, v. 31, p. 7368.
142. Ландау Л. Д.— ЖЭТФ, 1958, т. 35, с. 97.
143. Kuzemsky A. L. Preprint JINR P17-9239.— Dubna, 1975.
144. Ландау Л. Д.— ЖЭТФ, 1937, т. 7, с. 19.
145. Wegner F.— Zs. Phys., 1979, Bd. 45, S. 207.
146. Wegner F.— Phys. Rept., 1980, v. 67, p. 15.
147. Ефетов К. Б., Ларкин А. И., Хмельницкий Д. Е.— ЖЭТФ, 1980 т. 79, с. 1120.

148. Стратонович Р. А.— ДАН СССР, 1957, т. 115, с. 1097.
149. Hubbard J.— Phys. Rev. Lett., 1959, v. 3, p. 97.
150. Moria T., Hasegawa H.— J. Phys. Soc. Japan, 1980, v. 48, p. 1490.
151. Mertsching J.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1975, v. 67, p. 629; 1976, v. 77, p. 717.
152. Hasegawa H.— J. Phys. Stat. Sol. Japan, 1980, v. 49, p. 178.
153. Зайцев Р. О.— ФТТ, 1983, т. 25, с. 2105.
154. Зайцев Р. О.— ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 1132.
155. Ogawa T.— Progr. Theor. Phys., 1980, v. 63, p. 1112.
156. Endo S., Mitsui T., Miyadai T.— Phys. Lett. Ser. A, 1973, v. 46, p. 29.
157. Rubinstein M.— Sol. State Commun., 1970, v. 8, p. 1469.
158. Mott N. F.— Phil. Mag., 1961, v. 6, p. 287.
159. Зайцев Р. О.— ФТТ, 1983, т. 25, с. 3327.
160. Зайцев Р. О.— ФТТ, 1980, т. 22, с. 2711.
161. Зайцев Р. О.— ФТТ, 1983, т. 25, с. 2798.
162. Зайцев Р. О.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 935.
163. Каган Ю. М., Максимов Л. А., Тренин А. Е.— ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 1730.
164. Зайцев Р. О.— ФТТ, 1985, т. 27, с. 305.
165. Gauter F., Krill G., Lapierre M. F. et al.— Phys. Lett. Ser. A, 1975, v. 53, p. 31.
166. Ueda Y., Kosuge K. et al.— Math. Res. Bull., 1977, v. 12, p. 87.