

# Аномальное поведение поверхностного натяжения на границе металл–диэлектрик вблизи МД фазового перехода во внешнем магнитном поле

Л. Б. Дубовский<sup>1)</sup>

Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 сентября 2013 г.

После переработки 4 декабря 2013 г.

Сформулированы уравнения самосогласованного поля для перехода металл–диэлектрик (МД) на основе двух связанных параметров порядка, характеризующих переход: 1) скалярного параметра порядка, описывающего изменение плотности при переходе из диэлектрического состояния в металлическое; 2) параметра порядка, являющегося двухкомпонентным комплексным вектором, описывающим плотность электронов в металлической или полуметаллической фазе в магнитном поле. Две различные компоненты этого вектора описывают возможные спиновые состояния электронов во внешнем магнитном поле. Переход по плотности металлической и диэлектрической фаз, являющийся переходом первого рода, рассматривается в виде градиентного разложения в духе Кана–Хилларда. Переход по электронной плотности является переходом второго рода и описывается функционалом типа Гинзбурга–Ландау. Связь между этими параметрами описывается линейным членом по электронной плотности  $n$  в металле с коэффициентом, зависящим от плотности металлической фазы. Получающиеся уравнения решены в случае МД-границы в присутствии как параллельного, так и перпендикулярного однородного магнитного поля. Вычислено поверхностное натяжение между металлической и диэлектрической фазой  $\Sigma_{mi}$ , которое ведет себя сингулярным образом. При обращении электронной плотности в нуль  $\Sigma_{mi} \sim n^{3/2}$ ,  $n \Rightarrow 0$ . Вблизи точки МД-перехода в магнитном поле  $T_c(\mathbf{h})$  величина  $\Sigma_{mi} \sim [T - T_c(\mathbf{h})]^{3/2}$ . Сингулярное поведение поверхностного натяжения на МД-границе ведет к выраженному гистерезису при переходе из диэлектрического состояния в металлическое и обратно.

DOI: 10.7868/S0370274X14010056

**1. Введение.** Хорошо известно [1], что поверхностное натяжение диэлектриков в десятки раз меньше поверхностного натяжения металлов. Физически это связано с тем, что поверхностное натяжение металлов определяется вытеканием электронов проводимости в пограничном слое с вакуумом на расстоянии порядка межплоскостного расстояния в металле [2]. При этом поверхностное натяжение полуметаллов, у которых характерные электронные плотности составляют  $10^{-5} - 10^{-6}$  от плотности обычных металлов, имеет тот же масштаб величин, что и поверхностное натяжение обычных металлов [1].

Переходы металл–диэлектрик (МД) в кристаллах, по крайней мере при нулевой температуре, являются переходами из состояния, когда электронные зоны перекрываются, в состояние, когда перекрытие отсутствует [3]. В результате слабого перекрытия происходит переход в металлическое состояние типа

полуметалла, когда число носителей, приходящихся на одну элементарную ячейку, существенно меньше единицы, как это имеет место в полуметаллах.

**2. Самосогласованные уравнения МД-перехода в магнитном поле.** Основой нашего рассмотрения будет двухпараметрическое уравнение типа Гинзбурга–Ландау (ср. [4]). Одним из параметров порядка, по которому происходит переход, является плотность  $\rho$  двух фаз – металлической и диэлектрической. В качестве второго параметра порядка для перехода используем электронную плотность, представленную в виде столбца с двумя компонентами электронной волновой функции с различными значениями компонент спина:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}) \\ \psi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad \Psi^+(\mathbf{r}) = (\psi_1^*(\mathbf{r}), \psi_2^*(\mathbf{r})). \quad (1)$$

Здесь  $\psi_1(\mathbf{r})$  и  $\psi_2(\mathbf{r})$  представляют собой две, вообще говоря, комплексные функции координаты  $\mathbf{r}$ , соответствующие двум компонентам спина. Из этих

<sup>1)</sup>e-mail: leoni@kiae.ru

функций можно скомбинировать следующую инвариантную скалярную величину:

$$n(\mathbf{r}) = |\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\psi_2(\mathbf{r})|^2 \equiv (\Psi^+ \Psi), \quad (2)$$

которая представляет собой плотность электронов в металлической фазе и тождественно обращается в нуль в диэлектрической при  $T = 0$ .

При наличии магнитного поля  $\mathbf{h}$  имеется еще два инвариантных скаляра: 1) энергия магнитного поля  $(\mathbf{h})^2/8\pi$  и 2) произведение вектора магнитного поля  $\mathbf{h}$  на векторную матрицу Паули  $\boldsymbol{\sigma} = i\sigma_x + j\sigma_y + k\sigma_z$ , взятую в обкладках  $\Psi^+$  и  $\Psi$ .

Аналог функционала Гинзбурга–Ландау запишем в следующем виде:

$$\Phi = \Phi\{\rho, \Psi, \Psi^+\} = \int d\mathbf{r} F(\rho, \Psi, \Psi^+). \quad (3)$$

Функционал по плотности  $\rho(\mathbf{r})$  разложим по Кану–Хилларду, см. также [5], а для электронной плотности используем разложение Гинзбурга–Ландау [6]. В результате получим

$$F(\rho, \Psi, \Psi^+) = \varphi(\rho) + \lambda(\rho)(\nabla\rho)^2 + [\alpha + g(\rho)](\Psi^+\Psi) + \frac{1}{2}\beta(\Psi^+\Psi)^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \left| \left[ \nabla - i\frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}(r) \right] \Psi(\mathbf{r}) \right|^2 + \mathbf{h}^2/8\pi + \mu(\Psi^+\mathbf{h}\boldsymbol{\sigma}\Psi). \quad (4)$$

Здесь член с  $g(\rho)$  характеризует взаимодействие между двумя параметрами порядка,  $\rho$  и  $\Psi(\mathbf{r})$ ,  $\alpha = a(T - T_c)$ ,  $\boldsymbol{\sigma}$  – матрицы Паули. Последний член в выражении (4) можно записать в следующем виде:

$$(\Psi^+\mathbf{h}\boldsymbol{\sigma}\Psi) = h_x(\psi_1^*\psi_2 + \psi_2^*\psi_1) - ih_y(\psi_1^*\psi_2 - \psi_2^*\psi_1) + h_z(\psi_1^*\psi_1 - \psi_2^*\psi_2). \quad (5)$$

Нетрудно убедиться в том, что выражение (5) является действительной величиной. Произведем варьирование (3), (4) по  $\Psi$ ,  $\Psi^+$  с использованием выражения (5). При варьировании по  $\psi_1^*$ ,  $\psi_2^*$ ,  $\psi_1$  и  $\psi_2$  их можно считать независимыми функциями. Тогда

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \nabla - i\frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}(r) \right]^2 \Psi + [\alpha + g(\rho)] \Psi + \beta(\Psi^+\Psi) \Psi + \mu(\mathbf{h}\boldsymbol{\sigma})\Psi = 0. \quad (6)$$

Варьирование по  $\rho$  дает

$$2\nabla[\lambda(\mathbf{r})\nabla\rho(\mathbf{r})] = \nabla\varphi(\rho) + \nabla g(\rho)(\Psi^+\Psi). \quad (7)$$

Осуществим также варьирование по  $\mathbf{A}$ . С учетом равенства  $\mathbf{h} = \text{rot } \mathbf{A}$  получаем выражение для тока, тождественное [7]:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{ie\hbar}{2m} \{(\nabla\Psi^+, \Psi) - (\Psi^+, \nabla\Psi)\} - \frac{e^2}{mc} \mathbf{A} +$$

$$+ \mu \text{rot}(\Psi^+ \boldsymbol{\sigma} \Psi). \quad (8)$$

При этом выполняются и уравнения Максвелла:

$$\text{rot } \mathbf{h} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}), \text{div } \mathbf{h} = 0. \quad (9)$$

Уравнения (6)–(9) представляют собой аналог уравнений Гинзбурга–Ландау [6] для рассматриваемой системы.

**3. Точное решение уравнений в магнитном поле и поверхностное натяжение на МД-границе.** Проведем анализ полученных уравнений для МД-границы. В этом случае все величины зависят только от одной пространственной координаты  $x$ , перпендикулярной МД-границе. Уравнение (7) для плотности  $\rho(x)$  принимает вид (штрих – производная по  $x$ )

$$2\frac{d}{dx} \left[ \lambda(\rho) \frac{d}{dx} \rho \right] = \varphi'(\rho) + g'(\rho) (\Psi^+\Psi). \quad (10)$$

Рассмотрим решение этого уравнения при  $g \equiv 0$ , когда параметры  $\rho$  и  $\Psi$  изменяются независимо. Уравнение (10) легко интегрируется:

$$x = \int_{\rho_{\min}}^{\rho(x)} \lambda(\rho') d\rho' \left[ \int_{\rho_{\min}}^{\rho'} \varphi'(\kappa) \lambda(\kappa) d\kappa \right]^{-1/2}. \quad (11)$$

Если величина  $\lambda(\rho)$  не зависит от плотности  $\rho$ , то (11) сводится к следующему виду [5]:

$$x = \int_0^{\rho(x)} d\rho \sqrt{\lambda/\varphi(\rho)}. \quad (12)$$

В нашем рассмотрении учет зависимости  $\lambda(\rho)$  от  $\rho$  весьма существен, поскольку величина  $\lambda$  в металлической фазе может значительно отличаться от величины  $\lambda$  в диэлектрической фазе.

Введем размерность  $[\varphi] = \varepsilon$  – плотность энергии. Тогда величина  $\lambda$  имеет размерность  $[\lambda] \simeq \varepsilon l^2 \rho^2$  и пропорциональна  $l^2$ , где  $l$  – расстояние, на котором меняется плотность  $\rho$ .

Для величины поверхностного натяжения  $\Sigma_\rho$  между металлической и молекулярной фазами, определяемого зависящими только от плотности  $\rho(x)$  двумя первыми членами в правой части соотношения (4), получается следующее выражение [5]:

$$\Sigma_\rho = 2 \int_{\rho_{\text{ins}}}^{\rho_{\text{met}}} d\rho \sqrt{\varphi(\rho)\lambda(\rho)}. \quad (13)$$

Размерность величины поверхностного натяжения  $\Sigma_\rho \simeq \varepsilon l$ , т.е. она имеет размерность энергии на единицу площади. При  $\lambda \Rightarrow 0$  поверхностное натяжение обращается в нуль. С ростом  $l$  оно растёт.

Пусть магнитное поле зависит только от координаты  $x$ , перпендикулярной МД-границе, и имеет компоненту  $h_z(x)$  в плоскости границы и  $h_x(x)$  в перпендикулярном к ней направлении. Магнитное поле и соответствующий ему векторный потенциал можно представить в калибровке Ландау [7] в следующем виде:  $\mathbf{h} = (h_x(x), 0, h_z(x))$ ;

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \left( 0, \int_{-\infty}^x h_z(x') dx' - zh_x(x), 0 \right).$$

В дальнейшем для простоты будем считать, что при МД-переходе не происходит перехода в магнитное состояние. Тогда  $h_x$  и  $h_z$  можно считать не зависящими от  $x$  и уравнение (6) примет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \left[ \frac{\partial}{\partial y} - i \frac{e}{\hbar c} (xh_z - zh_x) \right]^2 \Psi + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right\} +$$

$$+ \tilde{\alpha} \Psi + \beta (\Psi^+ \Psi) \Psi + \mu \begin{pmatrix} h_z & h_x \\ h_x & -h_z \end{pmatrix} \Psi = 0,$$

$$\tilde{\alpha} = (\alpha + g(\rho)).$$

Положим векторный потенциал  $\mathbf{A}(\mathbf{r}) \equiv 0$ . Это означает, что мы пренебрегаем эффектами движения электрона по орбите в магнитном поле. Последнее справедливо, если длина свободного пробега электрона  $l_e$  в металлической фазе много меньше радиуса орбиты движения электрона в магнитном поле  $r_h$ :

$$l_e < 2\pi r_h, \quad r_h = \frac{cp_F}{eh}, \quad (15)$$

где  $p_F$  – импульс Ферми. Таким образом, магнитное поле не успевает проявиться на длине свободного пробега электрона: фактически электрон между последовательными столкновениями движется по прямой линии. Условие (15) в точности соответствует фактору Дингла [8], определяющему отсутствие квантовых осцилляций типа де Гааза–ван Альфена в металлах с рассеянием на примесях. Кроме того, предполагается, что отражение на МД-границе является диффузным.

Другая ситуация, когда векторный потенциал можно положить тождественно равным нулю, соответствует следующему предельному случаю:

$$\xi_F < 2\pi r_h, \quad (16)$$

где  $\xi_F$  – корреляционная длина в фермиевском газе электронов проводимости. Согласно [9]  $\xi_F = \hbar v_F / \pi T$ . Подстановка этого соотношения в (16) дает температуры, при которых наличием векторного потенциала  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  можно пренебречь:

$$2\pi^2 T > \hbar \Omega_h, \quad \Omega_h = \frac{eh}{mc}. \quad (17)$$

Условие (17) совпадает с условием отсутствия эффекта де Гааза–ван Альфена в электронном газе за счет слабости магнитного поля по сравнению с температурой [9].

При  $\mathbf{A}(\mathbf{r}) \equiv 0$  уравнение (14) можно переписать в виде системы двух связанных уравнений для компонент  $\Psi(x)$  (1):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_1}{dx^2} + \tilde{\alpha} \psi_1 + \beta (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2) \psi_1 + \mu (h_x \psi_2 + h_z \psi_1) = 0, \quad (18)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + \tilde{\alpha} \psi_2 + \beta (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2) \psi_2 + \mu (h_x \psi_1 - h_z \psi_2) = 0. \quad (19)$$

Будем искать решение системы (18), (19) в виде

$$\psi_2(x) = q\psi_1(x), \quad (20)$$

где  $q$  – некоторая константа, определяемая величинами  $h_x$  и  $h_z$ . Уравнения (18) и (19) тождественно совпадают при следующем условии:

$$h_x q + h_z = \frac{h_x}{q} - h_z. \quad (21)$$

Нетрудно убедиться в том, что при

$$q_+ = \frac{|h_x|}{\sqrt{h_x^2 + h_z^2 + h_z \operatorname{sgn} h_x}}, \quad q_- = -\frac{1}{q_+} \quad (22)$$

уравнения (18) и (19) совпадают. Перепишем уравнение (18) в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_1}{dx^2} + \tilde{\alpha} \psi_1 + \tilde{\beta} (1 + q^2) |\psi_1|^2 \psi_1 = 0; \quad (23)$$

$$\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha} + \mu (h_x q + h_z), \quad \tilde{\beta} = \beta (1 + q^2), \quad q = q_{\pm}.$$

Уравнение (23) имеет два решения: 1) однородное решение  $\psi_1 \equiv 0$ , относящееся к диэлектрическому состоянию, 2) решение  $\psi_1^0$ , модуль квадрата которого

$$|\psi_1^0|^2 = -\frac{\tilde{\alpha}}{\tilde{\beta}(1 + q^2)}. \quad (24)$$

Этому значению соответствует величина  $|\psi_2^0|^2 = q^2 |\psi_1^0|^2$ . Сумма указанных величин согласно (2) равна полной плотности электронов  $n_0$  в металле на бесконечности:  $|\psi_1^0|^2 + |\psi_2^0|^2 = n_0$ ,

$$|\psi_1^0|^2 = \frac{n_0}{(1 + q^2)}, \quad |\psi_2^0|^2 = \frac{q^2 n_0}{(1 + q^2)}.$$

Обезразмерим уравнение (23):

$$\psi_1(x) = \psi_1^0 f(x). \quad (25)$$

Тогда уравнение (23) примет вид

$$-\xi^2(T) \frac{d^2 f}{dx^2} - f + f^3 = 0, \quad \xi(T) = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m|\tilde{\alpha}|}}. \quad (26)$$

Функция  $f(x)$  удовлетворяет следующим граничным условиям:

$$f = 0 \text{ при } x = 0, \\ f \Rightarrow 1 \text{ при } x \Rightarrow \infty.$$

При этих граничных условиях уравнение (26) имеет решение (ср. [10])

$$f(x) = \tanh \left[ \frac{x}{\sqrt{2}\xi(T)} \right]. \quad (27)$$

Вблизи фазового перехода, когда  $\tilde{\alpha}$  обращается в нуль,  $|\psi_1^0|$  и  $|\psi_2^0|$  имеют корневую особенность (см. (24)), а характерный размер, на котором изменяется функция  $f(x)$ , определяется длиной  $\xi(T)$  (26), нарастающей до бесконечности корневым образом.

Вычисление поверхностного натяжения на МД-границе совершенно аналогично вычислению поверхностного натяжения на границе металл-сверхпроводник (см. [10], с. 180). Оно приводит к следующему соотношению:

$$\Sigma_{\Psi} = \tilde{\alpha}\psi_1^{02}(1+q^2) \int_0^{\infty} dx \left[ \xi^2(T) \left( \frac{df}{dx} \right)^2 - \frac{1}{2}(1-f^2)^2 \right].$$

Используя первый интеграл уравнения (26):

$$\xi^2(T) \left( \frac{df}{dx} \right)^2 = \frac{1}{2}(1-f^2)^2,$$

окончательно получим

$$\Sigma_{\Psi} = -\tilde{\alpha}\psi_1^{02}(1+q^2) \int_0^{\infty} dx (1-f^2)^2 = \\ = -\tilde{\alpha}\psi_1^{02}(1+q^2)\sqrt{2}\xi(T) = \beta\sqrt{2}n_0^2\xi(T). \quad (28)$$

Это дает  $\Sigma_{mi} \sim n_0^{3/2}$  при  $n_0 \Rightarrow 0$ . Вблизи точки МД-перехода в магнитном поле  $T_c(\mathbf{h})$  величина  $\Sigma_{mi} \sim [T - T_c(\mathbf{h})]^{3/2}$ .

Таким образом, поверхностное натяжение на МД-границе имеет вид

$$\Sigma_{mi} = \Sigma_{\rho} + \Sigma_{\Psi} + \Sigma_{\rho\Psi}. \quad (29)$$

Здесь  $\Sigma_{\rho}$  определяется (13), а  $\Sigma_{\Psi}$  – (28). Интерференционный член  $\Sigma_{\rho\Psi}$  имеет тот же масштаб, что и (28), но еще и дополнительный множитель, пропорциональный  $g(\rho)$ .

**4. Заключение.** В настоящей работе сформулированы уравнения, описывающие МД фазовый переход. Они являются системой двух связанных нелинейных уравнений. Получено точное решение этих уравнений. Анализ проведен в произвольно направленном относительно МД-границы однородном магнитном поле. Предсказано сингулярное поведение поверхностного натяжения при этих условиях. Точка фазового перехода по-разному зависит от параллельной и перпендикулярной границе компонент магнитного поля. Анализ предполагал, что орбитальное движение в магнитном поле подавлено либо за счет рассеяния в системе на примесях, либо за счет температуры, как это имеет место в большинстве случаев в реальных фазовых МД-переходах.

Такое сингулярное поведение при МД-переходе проявляется и в других термодинамических и кинетических характеристиках рассматриваемой системы. Это, по-видимому, имеет место, в частности, в бинарных соединениях со структурой В20, таких как MnSi, FeSi и FeGe, в которых недавно обнаружены необычные свойства. Так, в соединении FeSi наблюдается МД-переход, сопровождающийся аномалиями фононных спектров, сильно зависящих от температуры [11]. Установлено существенное смягчение фононного спектра при увеличении температуры [12], когда система переходит из полупроводникового состояния в металлическое. Рассмотрению указанного круга явлений, а также исследованию особенностей поведения данной системы на основе развитых в настоящей статье уравнений будет посвящена отдельная работа.

Я благодарен П.П. Паршину за то, что он обратил мое внимание на аномалии в поведении фононного спектра в системе FeSi при МД-переходе [11, 12], а также предоставил возможность ознакомиться с результатами работы [12] до ее публикации. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ # 13-02-00469 и Министерства образования и науки (соглашение 8364).

1. *Таблицы физических величин*, под ред. И. К. Кикоина, Атомиздат, М. (1976).
2. М. Б. Партенский, УФН **128**, 69 (1979).
3. Н. Ф. Мотт, *Переходы металл-изолятор*, Наука, М. (1979) [N. F. Mott, *Metal-Insulator*, Second Ed., Taylor&Francis, London-N.Y.-Philadelphia (1990)].
4. J. Ye, Phys. Rev. Lett. **97**, 125302 (2005); P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge university press (1995).
5. И. М. Лифшиц, Ю. Каган, ЖЭТФ **62**, 355 (1972).

6. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Статистическая физика*, ч. 2., Физматлит, М. (2001).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, М. (1974).
8. R. B. Dingle, Proc. Roy. Soc. A **211**, 517 (1952).
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, М. (1976).
10. P. G. De Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, W. A. Benjamin, INC, N.Y.–Amsterdam (1966) [П. Де Жен, *Сверхпроводимость металлов и сплавов*, Мир, М. (1968)].
11. O. Delaire, K. Marty, M. B. Stone, P. R. C. Kent, M. S. Lucas, D. L. Abernathy, D. Mandrus, and B. C. Sales, PNAS **108**(12), 4725 (2011).
12. П. П. Паршин, П. А. Алексеев, К. С. Немковский, J. Persson, А. И. Чумаков, R. Rueffer, ЖЭТФ (в печати).