

К ТЕОРИИ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА В МОДЕЛИ ХАББАРДА С ВЫРОЖДЕНИЕМ

Р.О.Зайцев

Российский научный центр "Курчатовский институт"
123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 мая 1997 г.

Изучается возможность ферромагнитного упорядочения в рамках обобщённой модели Хаббарда с учётом вырождения и для бесконечной энергии Хаббарда. Определена область существования ферромагнетизма для электронной концентрации, превышающей единицу.

PACS: 75.30.-m, 75.50.-y

Ферромагнитные свойства переходных металлов наилучшим образом описываются моделью Хаббарда [1] с сильным отталкиванием d -электронов, относящихся к одной и той же элементарной ячейке. Дальнодействующая часть кулоновского взаимодействия предполагается несущественной, поскольку её роль компенсируется экранирующим влиянием s -электронов. Энергия Хаббарда считается самым большим энергетическим параметром (см., например, [2]) и с самого начала считается равной бесконечности. Если пренебречь $s-d$ -гибридизацией, тогда магнитные свойства переходных элементов определяются в основном d -электронной подзоной, ширина которой выражается через интегралы перескока. Для простоты и наглядности в интересующем нас случае кубического кристалла будет использована модель с нулевыми недиагональными и одинаковыми диагональными интегралами перескока

$$\hat{H} = - \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}', \sigma, \lambda; \mathbf{r} \neq \mathbf{r}'} t_{\lambda}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{a}_{\mathbf{r}, \sigma, \lambda}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{r}', \sigma, \lambda} - \sum_{\mathbf{r}, \sigma, \lambda} [\mu + \sigma H] \hat{a}_{\mathbf{r}, \sigma, \lambda}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{r}, \sigma, \lambda} \quad (1)$$

Здесь μ - химический потенциал, $\sigma = \pm$ - спиновый индекс, H - внешнее магнитное поле; кристаллический индекс λ принимает три значения ($\lambda = xy, yz, zx$) при заполнении t_{2g} -оболочки или два значения ($\lambda = 3z^2 - r^2, x^2 - y^2$) в случае заполнения e_g -оболочки.

Можно показать, что для концентрации, меньшей единицы, ферромагнетизм существует только в особых случаях, когда поверхность Ферми проходит вблизи особенностей ван-ховского типа. Таким способом удаётся объяснить существование ферромагнетизма Ni, см., например, [3, 4].

Настоящая работа посвящается изучению условий возникновения ферромагнетизма, не связанных с существованием ван-ховских особенностей. Расчёты проводятся в рамках однопетлевого приближения для концентраций электронов или дырок, превышающих единицу.

1. E_g -электроны. Область концентраций от единицы до двух. Рассмотрим ситуацию, когда система резонирует между одночастичными и двухчастичными состояниями. При этом удобно ввести новый химический потенциал $\mu - U \rightarrow \mu$ и считать, что пустые состояния вообще отсутствуют.

Четыре одночастичных состояния $\hat{a}_\sigma^+|0\rangle$, $\hat{b}_\sigma^+|0\rangle$ имеют спин $1/2$. Наиниже по энергии двухчастичные состояния 3A_2 имеют спин $S=1$:

$$\hat{a}_\sigma^+\hat{b}_\sigma^+|0\rangle \quad (S_z = \sigma = \pm 1); \quad \frac{\hat{a}_\uparrow^+\hat{b}_\uparrow^+ + \hat{a}_\downarrow^+\hat{b}_\downarrow^+}{\sqrt{2}}|0\rangle \quad (S_z = 0). \quad (2)$$

Более высокие по энергии состояния 1E и 1A_1 для простоты не учитываются.

При малом изменении внешнего магнитного поля происходят изменения так называемых концевых множителей $f_k^{(\sigma)}$ [5], каждый из которых равняется сумме средних чисел заполнения начального и конечного состояний. Учитывая симметрию системы относительно перестановки а, б-состояний, имеем следующее:

$$f_1^{(\sigma)} = n_{II}^{(\sigma)} + n_I^{(\sigma)}; \delta f_1^{(\sigma)} = \delta n_{II}^{(\sigma)} + \delta n_I^{(\sigma)}; f_2^{(\sigma)} = n_{II}^{(0)} + n_I^{(\sigma)}; \delta f_2^{(\sigma)} = \delta n_I^{(\sigma)} = -\delta n_{II}^{(\sigma)}. \quad (3)$$

Таким образом, в отличие от обычного "одночастичного" случая, необходимо иметь независимые уравнения для нахождения вариаций как одночастичных, так и двухчастичных чисел заполнения. Для получения этих уравнений рассмотрим существенную часть разложения оператора уничтожения по \hat{X} -операторам Хаббарда:

$$\hat{a}_{T\sigma} = \hat{Z}_T = g_1 \hat{X}_T^{(0,\sigma|\sigma,\sigma)} + g_2 \hat{X}_T^{(0,\bar{\sigma}|A_0)},$$

где $g_1 = 1$, $g_2 = 1/\sqrt{2}$ - генеалогические коэффициенты. Умножим эту часть на произвольную линейную комбинацию сопряжённых X -операторов:

$$\hat{Y}_T = \gamma_1 \hat{X}_T^{(\sigma,\sigma|0,\sigma)} + \gamma_2 \hat{X}_T^{(A_0|0,\bar{\sigma})}$$

Усредняя отдельные T -произведения по состояниям с данной температурой и химическим потенциалом в однопетлевом приближении, находим соотношение, связывающее двухчастичные числа заполнения n_{II} , компоненты Фурье виртуальной одночастичной функции Грина $\hat{G}_\omega(p)$ и концевые множители f_k :

$$g_1 \gamma_1 n_{II}^{(\sigma)} + g_2 \gamma_2 n_{II}^{(0)} = T \sum_{1 \leq k, s \leq 2} \sum_{\omega p} g_k G_\omega^{k,s}(p) \gamma_s f_s. \quad (4)$$

В свою очередь, обратная матрица одночастичной функции Грина выражается через концевые множители f_k , а также через матрицу собственно-энергетических величин $\hat{\Sigma}$, которая в однопетлевом приближении не зависит ни от частоты, ни от импульса и в нашей модели считается приведённой к диагональному виду

$$\hat{G}_\omega^{k,s}(p) = [\delta_{k,s} (i\omega - \Sigma_s + \mu + \sigma H) - f_k g_k t_p g_s]^{-1}. \quad (5)$$

В нулевом приближении по величине внешнего поля получаем два одинаковых концевых множителя f_e , а также уравнение состояния для $1 < n_e < 2$.

$$K_0 = \sum_p n_F(\xi_p) = 4 \frac{n_e - 1}{2 + n_e}, \quad \xi_p = b_e^2 f_e t_p - \mu; \quad f_e = \frac{2 + n_e}{12}. \quad (6)$$

В первом приближении по величине приложенного магнитного поля уравнение для восприимчивости находим при условии $\gamma_k = g_k$:

$$\begin{aligned} \delta n_{II}^{(\sigma)} &= \delta f_2^{(\sigma)} + \delta f_1^{(\sigma)} = \delta R_2 = \\ &= K_0 \sum_k g_k^2 \delta f_k^{(\sigma)} + f_e D_0 \sum_k g_k^2 \delta \Sigma_k(\sigma) + f_e b_e^2 D_1 \sum_k g_k^2 \delta f_k^{(\sigma)} - f_e b_e^2 D_0 \sigma \delta H, \end{aligned} \quad (7)$$

где $g_1^2 = 1$, $g_2^2 = 1/2$, $b_e^2 = g_1^2 + g_2^2 = 3/2$. При условии $g_1 \gamma_1 + g_2 \gamma_2 = 0$ находим уравнение, не зависящее от величины приложенного внешнего поля:

$$\delta n_{II}^{(\sigma)}(1 - K_0) - 2K_0 \delta n_I^{(\sigma)} = \delta f_1^{(\sigma)}(1 - K_0) + \delta f_2^{(\sigma)}(1 + K_0) = A(\mu) [\delta \Sigma_1(\sigma) - \delta \Sigma_2(\sigma)], \quad (8)$$

где

$$D_n = \sum_p t_p^n n'_F(\xi_p), \quad A(\mu) = \sum_p \frac{[n_F(\xi_p) - n_F(-\mu)]}{b_e^2 t_p}, \quad (9)$$

а величины f_e , ξ_p и K_0 определены в (6).

При рассмотрении однопетлевых собственно-энергетических диаграмм $\Sigma_{1,2}$ достаточно вычислить отдельные петли, а затем произвести их суммирование с учётом правил коммутации, определяющих отличные от нуля вершинные части кинематического взаимодействия [6, 7]. В простейшей модели без гибридизации имеем только диагональные собственно-энергетические части.

$$\begin{aligned} \Sigma_1^{(a,\sigma)} &= -A_2^{(\bar{\sigma})} + B_1^{(\sigma)}; & \Sigma_2^{(a,\sigma)} &= -A_1^{(\bar{\sigma})} + B_2^{(\bar{\sigma})} + A_2^{(\bar{\sigma})} + B_2^{(\sigma)}; \\ \Sigma_1^{(b,\sigma)} &= -B_2^{(\bar{\sigma})} + A_1^{(\sigma)}; & \Sigma_2^{(b,\sigma)} &= -B_1^{(\bar{\sigma})} + A_2^{(\bar{\sigma})} + B_2^{(\bar{\sigma})} + A_2^{(\sigma)}. \end{aligned} \quad (10)$$

$$A_k^{(\sigma)} = T \sum_{n,\omega,p} t_p^{k,n} G_{\omega}^{n,k}(p) -$$

сумма произведений матричных элементов матрицы перехода $\hat{t}(p)$ на элементы матрицы виртуальной функции Грина, получаемой из соотношения (5) и относящейся к заданной проекции спина и заданному a -состоянию. Можно заметить, что в кубическом кристалле вариация собственно-энергетической части не зависит от номера атомного (a - или b -) состояния, но изменяет свой знак при изменении знака проекции спина:

$$\delta \Sigma_1^{(a,\sigma)} = \delta \Sigma_1^{(b,\sigma)} = \delta \Sigma_1(\sigma); \quad \delta \Sigma_2^{(a,\sigma)} = \delta \Sigma_2^{(b,\sigma)} = \delta \Sigma_2(\sigma). \quad (11)$$

Два уравнения для $\delta \Sigma_k(\sigma)$ получаем из их определения (10) через интегралы от функций Грина, - так называемое однопетлевое приближение:

$$\delta \Sigma_k^{(\sigma)} = -\delta \Sigma_k^{(-\sigma)} = - \left[F_{k,n}^{(0)} - D_{k,n}^{(1)} \right] \delta \Sigma_n^{(\sigma)} + b_e^2 D_{k,n}^{(2)} \delta \phi_n^{(\sigma)} - \sigma \delta H D_1 Q_k. \quad (12)$$

Здесь матрицы $\hat{D}^{(n)} = D_n \hat{U}$ отличаются температурными множителями D_n из (9) и пропорциональны одной и той же матрице $\hat{U}_{n,m} = Q_n g_m^2 / b_e^2$, где $Q = (3/2, 1/2)$. Оператор $\hat{F}^{(0)} = [K_0 - n_F(-\mu)] \hat{V} / f_e b_e^2$ пропорционален матрице \hat{V} , имеющей нулевые элементы первой строки $V_{1,1} = V_{1,2} = 0$ и нулевую сумму элементов второй строки $V_{2,1} = -V_{2,2} = -2/3$.

Можно заметить, что следствием уравнений (10)–(12) является соотношение, не зависящее ни от внешнего поля, ни от конечных множителей f_k :

$$g_1^2(\delta\Sigma_1(\sigma) + \delta\Sigma_2(\sigma)) = (g_1^2 + Q(\mu))(\delta\Sigma_1(\sigma) - \delta\Sigma_2(\sigma)), \quad (13)$$

где $Q(\mu) = [K_0 - n_F(-\mu)] / [f_e b_e^2]$. К этому уравнению необходимо добавить два соотношения (3), связывающие вариации чисел заполнения и конечных множителей. В результате получим систему четырёх уравнений (7), (8), (12), (13), линейризованных по внешнему полю H . Условие разрешимости этой системы есть ненулевое значение определителя следующей матрицы:

$$\begin{pmatrix} 1 - g_1^2(K_0 + f_e b_e^2 D_1) & 1 - g_2^2(K_0 + f_e b_e^2 D_1) & -f_e D_0 g_1^2 & -f_e D_0 g_2^2 \\ 1 - K_0 & 1 + K_0 & -A(\mu) & A(\mu) \\ -D_2 b_e^2 g_1^2 & -D_2 b_e^2 g_2^2 & 1 - D_1 g_1^2 & -D_1 g_2^2 \\ 0 & 0 & g_2^2 - g_1^2 - Q & g_1^2 + g_2^2 + Q \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Равенство нулю определителя этой матрицы означает возникновение ферромагнитной неустойчивости.

Вычисление определителя при $T = 0$ приводит к следующему уравнению:

$$K_0(1 - K_0)(Q + b_e^2) = -A(\mu)D_2 g_2^2 +$$

$$+ D_1 [f(Q + b_e^2)(g_1^2 - g_2^2 + b_e^2 K_0) + K_0(1 - K_0)(Q b_e^2 + g_1^4 + 2g_1^2 g_2^2 - g_2^4)]. \quad (15)$$

Все коэффициенты зависят от положения уровня Ферми. Для модели полуэллиптической зоны результаты выражаются через угловой параметр α . В пределе $T = 0$ имеем единственное решение, $\alpha_0 = 2.67$, которое соответствует существованию области концентраций $1 < n_e < 1.26$, где возникает ферромагнитная неустойчивость.

2. T_{2g} -электроны. Область концентраций от единицы до двух. Результаты рассмотрения этого случая качественно не отличаются от предыдущего. Для модели полуэллиптической зоны область существования ферромагнитной неустойчивости отвечает интервалу $1 < n_t < 1.4$.

3. T_{2g} -электроны. Область концентраций больше двух, но меньше трёх. Экспериментальные данные указывают, что в чистом железе (Fe) электронные состояния находятся между конфигурациями $3d^2 4(sp)^6$ и $3d^3 4(sp)^5$. При этом магнитный момент насыщения оказывается равным $2.2\mu_B$. Поэтому рассмотрим подробно наиболее интересный случай, когда электронные состояния резонируют между двух- и трёхчастичными состояниями.

Наинижнее трёхчастичное состояние имеет $S = 3/2$ и четырёхкратное вырождение по проекции спина.

$$\hat{a}_\sigma^+ \hat{b}_\sigma^+ \hat{c}_\sigma^+ | \rangle, \quad S_z = 3\sigma/2;$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{a}_\sigma^+ \hat{b}_\sigma^+ \hat{c}_\sigma^+ | \rangle + \hat{a}_\sigma^+ \hat{b}_\sigma^+ \hat{c}_\sigma^+ | \rangle + \hat{a}_\sigma^+ \hat{b}_\sigma^+ \hat{c}_\sigma^+ | \rangle), \quad S_z = \sigma/2. \quad (16)$$

Разложение по X -операторам перехода между тремя триплетными двухчастичными состояниями типа (2) и трехчастичными нижайшими по энергии состояниями (16) определяется тремя генеалогическими коэффициентами $g_3 = 1$, $g_4 = \sqrt{2/3}$, $g_5 = \sqrt{1/3}$:

$$\hat{a}_{\Gamma\sigma} = \hat{X}_{\Gamma}^{(0,\sigma,\sigma|3\sigma/2)} + \sqrt{\frac{2}{3}} \hat{X}_{\Gamma}^{(A(yz,zz)|\sigma/2)} + \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{X}_{\Gamma}^{(0,\sigma,\sigma|\sigma/2)}. \quad (17)$$

Уравнения для вариаций трёхчастичных чисел заполнения $\delta n_{III}^{(3\sigma/2)}$, $\delta n_{III}^{(\sigma/2)} = -\delta n_{III}^{(-\sigma/2)}$ можно получить из общего уравнения для среднего значения T -произведений оператора уничтожения (17) на линейную комбинацию трёх сопряжённых операторов с произвольными коэффициентами γ_i :

$$g_3 \gamma_3 n_{III}^{(3\sigma/2)} + g_4 \gamma_4 n_{III}^{(\sigma/2)} + g_5 \gamma_5 n_{III}^{(-\sigma/2)} = T \sum_{3 \leq k, n \leq 5} \sum_{\omega \in P} g_k G_{\omega}^{k, n}(\rho) \gamma_n f_n. \quad (18)$$

В однопетлевом приближении матричные элементы одночастичной функции Грина определяются общим соотношением (5).

Концевые множители $f_k^{(\sigma)}$ выражаются через числа заполнения

$$f_3^{(\sigma)} = n_{III}^{(3\sigma/2)} + n_{II}^{(\sigma)}, \quad f_4^{(\sigma)} = n_{III}^{(\sigma/2)} + n_{II}^{(0)}, \quad f_5^{(\sigma)} = n_{III}^{(-\sigma/2)} + n_{II}^{(-\sigma)}. \quad (19)$$

В нулевом поле все три концевых множителя одинаковы, $f_k = f_i$, и выражаются через электронную плотность n_t , которая связана с химическим потенциалом с помощью уравнения состояния:

$$f_i = \frac{5n_t - 6}{36}; \quad K_0 = \sum_{\rho} n_F(\xi_{\rho}) = 9 \frac{n_t - 2}{5n_t - 6}. \quad (20)$$

При конечном значении магнитного поля используем очевидные соотношения: $\delta n_{III}^{(-\sigma/2)} = -\delta n_{III}^{(\sigma/2)}$, $\delta n_{II}^{(0)} = 0$, $\delta n_{II}^{(-\sigma)} = -\delta n_{II}^{(\sigma)}$, после чего находим связь между вариациями концевых множителей и чисел заполнения:

$$\delta n_{III}^{(3\sigma/2)} = \delta f_3^{(\sigma)} + \delta f_4^{(\sigma)} + \delta f_5^{(\sigma)}, \quad \delta n_{III}^{(\sigma/2)} = \delta f_4^{(\sigma)}; \quad \delta n_{II}^{(\sigma)} = -\delta f_4^{(\sigma)} - \delta f_5^{(\sigma)}. \quad (21)$$

Вариация основного уравнения (18) при $\gamma_k = g_k$ фактически есть результат варьирования уравнения состояния в заданном поле H :

$$g_3^2 \delta n_{III}^{(3\sigma/2)} + b_4^2 \delta n_{III}^{(\sigma/2)} + g_5^2 \delta n_{III}^{(-\sigma/2)} - K_0 \sum_{k=3,4,5} g_k^2 \delta f_k^{(\sigma)} - f_i \sum_{k=3,4,5} g_k^2 \delta \Sigma_k^{(\sigma)} D_0 - b_i^2 f \sum_{k=3,4,5} g_k^2 \delta f_k^{(\sigma)} D_1 = -b_i^2 f_i \sigma \delta H D_0. \quad (22)$$

Здесь использованы те же обозначения, что и в (5), но теперь $b_i^2 = g_3^2 + g_4^2 + g_5^2 = 2$.

Если направить вектор γ ортогонально вектору g , то есть $\sum_{3 \leq k \leq 5} \gamma_k g_k = 0$, то можно получить два соотношения, не зависящие явно от магнитного поля. Первое уравнение находим при условии $g_5 \gamma_5 = g_3 \gamma_3$; $g_4 \gamma_4 = -2g_3 \gamma_3$.

$$(1 - K_0) (\delta n_{III}^{(3\sigma/2)} - 3\delta n_{III}^{(\sigma/2)}) - A(\mu) (\delta \Sigma_3(\sigma) - 2\delta \Sigma_4(\sigma) + \delta \Sigma_5(\sigma)) = 0. \quad (23)$$

Если же положить $\gamma_4 = 0$, $g_5 \gamma_5 = -g_3 \gamma_3$, то имеем второе уравнение:

$$(1 - K_0) (\delta n_{III}^{(3\sigma/2)} + \delta n_{III}^{(\sigma/2)}) - 2K_0 \delta n_{II}^{(\sigma)} - A(\mu) (\delta \Sigma_3(\sigma) - \delta \Sigma_5(\sigma)) = 0. \quad (24)$$

Здесь коэффициент K_0 определяется уравнением состояния (20), а коэффициент $A(\mu)$ - соотношением типа (9), но с заменой $b_e^2 \rightarrow b_i^2$, $f_e \rightarrow f_f$.

Можно заметить, что в отсутствие поля все собственно-энергетические части равны и определяют несущественную поправку к химическому потенциалу.

Нашей следующей задачей является вычисление поправок $\delta\Sigma_k$, пропорциональных первой степени магнитного поля. Три уравнения для $\delta\Sigma_k$ получаем из их определений (25) через интегралы от произведения функции Грина (7) на интеграл перескока t_p :

$$\delta\Sigma_k^{(\sigma)} = -\delta\Sigma_k^{(-\sigma)} = - \left[F_{k,n}^{(0)} - D_{k,n}^{(1)} \right] \delta\Sigma_n^{(\sigma)} + b_i^2 D_{k,n}^{(2)} \delta f_n^{(\sigma)} - \sigma \delta H R_k D_1. \quad (25)$$

$$\hat{D}^{(n)} = \sum_p t_p^n n'_F(\xi_p) \hat{U}$$

Здесь операторы отличаются температурным множителем и пропорциональны одной и той же матрице $\hat{U}_{k,m} = R_k g_m^2 / b_i^2$, где $R = (7/3, 1, -1/3)$. Оператор $\hat{F}^{(0)} = Q(\mu) \hat{W}$, где $Q(\mu) = [K_0 - n_F(-\mu)] / f_i b_i^2$. Матрица \hat{W} имеет нулевую сумму элементов каждой строки.

$$\hat{W} = \begin{pmatrix} U_{3,3} - 2g_3^2 = -\frac{5}{6}; & U_{3,4} = \frac{7}{9}; & U_{3,5} - g_5^2 = \frac{1}{18} \\ U_{4,3} = \frac{1}{2}; & U_{4,4} - 3g_4^2 = -\frac{5}{3}; & U_{4,5} + 3g_5^2 = \frac{7}{6} \\ U_{5,3} - b_3^2 = -\frac{7}{6}; & U_{5,4} + 3g_4^2 = \frac{17}{9}; & U_{5,5} - 2g_5^2 = -\frac{13}{18} \end{pmatrix}. \quad (26)$$

Возникновение ферромагнитной неустойчивости связано с появлением бесконечной магнитной восприимчивости. Это условие эквивалентно возможности разрешить систему шести однородных уравнений, соответствующих ((15), (16), (18), (25)) уравнениям. Непосредственное вычисление определителя шестого порядка приводит к следующему уравнению:

$$\begin{aligned} & [3K_0(1 - K_0) - 2f_i D_1(2 + 3K_0)] [18 + 52Q + 9Q^2 - D_1(26 + 68Q - 35Q^2)] = \\ & = 2D_2 [f_i D_0(2 + 3K_0)(14 + 40Q - 11Q^2) - 2A(\mu)(14 + 40Q + 9Q^2)]. \end{aligned} \quad (27)$$

Вычисление коэффициентов уравнения (27) для модели полуэллиптической зоны и при $T = 0$ позволяет утверждать, что ферромагнитная неустойчивость существует в достаточно узком интервале концентраций $2 < n_i < 2.16$.

4. Выводы. Основной результат настоящей работы состоит в обнаружении магнитного упорядочения, когда при малом числе возбуждений для каждой ячейки основное состояние является высокоспиновым и неупорядоченным и определяется по правилу Хунда. Этот результат качественно соответствует ферромагнетизму кобальта и α -железа, которые имеют нецелое число неспаренных электронов $n_e = 1.6$ и $n_i = 2.2$ соответственно.

-
1. J.Hubbard, Proc. Roy. Soc. A 296, 82, 100 (1967).
 2. J.Goodenough, Phys. Rev. 120, 67 (1960).
 3. E.C.Stoner, Phil. Mag. 22, 81 (1936).
 4. J.Hubbard and K.P.Jain, J. Phys. C 2, 1650 (1968).
 5. Р.О.Зайцев, ЖЭТФ 70, 1100 (1976) [Sov. Phys. JETP 43, 574 (1976)].
 6. F.Dyson, Phys. Rev. 102, 1217,1230 (1956).
 7. Р.О.Зайцев, Phys. Lett. A134, 199 (1988).