

УДК 538.1; 539.2

**Л. Дідух, докт. фіз.-мат. наук; Ю. Скоренький, канд. фіз.-мат. наук;  
О. Крамар, канд. фіз.-мат. наук; Ю. Довгоп'ятий**

*Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя*

## **КОРЕЛЯЦІЙНІ ЕФЕКТИ У ВУЗЬКИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ЗОНАХ. II. МАГНІТНІ ТА НЕМАГНІТНІ ТИПИ ЕЛЕКТРОННОГО ВПОРЯДКУВАННЯ**

*В роботі досліджено ефекти міжелектронних взаємодій у вузьких енергетичних зонах в рамках модифікованої форми полярної моделі кристалу. На основі процедури проектування в методі функцій Гріна, запропонованої у попередній частині роботи, встановлено умови стабілізації ферромагнітного, антиферромагнітного та зарядового впорядкування у вузькій зоні.*

**L. Didukh, Yu. Skorenkyu, O. Kramar, Yu. Dovhopryaty**

## **CORRELLATION EFFECTS IN NARROW ENERGY BANDS. II. MAGNETIC AND NON-MAGNETIC TYPES OF ELECTRONIC ORDERING**

*The electron correlations in narrow energy bands are examined within the framework of the modified form of polar model. On the basis of previously proposed projection procedure within Green function method the conditions for ferromagnetic, antiferromagnetic and charge ardering are determined.*

### **1 Вступ**

Вузькозонні сполуки перехідних металів та інші вузькозонні матеріали, для опису яких застосовують модель Габбарда та її узагальнення, проявляють різноманітні типи впорядкувань в електронній підсистемі [1-5]. Системи, в яких можуть виникати металічний феро- чи антиферромагнетизм, зарядове впорядкування під дією зовнішніх чинників (легування, зміни температури, тиску, магнітного поля) є перспективними з точки зору практичного застосування. Це зумовлює актуальність теоретичних досліджень з метою побудови послідовної теорії кореляційних ефектів у вузьких енергетичних зонах, яка в рамках єдиного підходу пояснила б особливості реалізації спостережуваних магнітних та немагнітних типів електронного впорядкування. В останні роки в ряді робіт детально аналізувалася проблема ферромагнітного впорядкування. Зокрема, в роботах Нолтінга та співробітників на основі наближення спектральної густини (SDA, spectral density approach) та його модифікацій [6-9] отримано вирази для функції Гріна та двополюсний квазічастинковий спектр, для якого характерна наявність у спектрі спін-залежного зсуву центрів зон та кореляційного звуження зони, які є визначальними для виникнення феромагнітного впорядкування. Крім того, в роботах [10,11] було відмічено вплив форми густини електронних станів на критерій стабілізації феромагнетизму у вузькій частково заповненій зоні. Проте, незважаючи на значну увагу дослідників, завдання послідовного опису металічного феромагнетизму вузькозонних матеріалів далеке від завершення.

У матеріалах з вузькими зонами провідності міжатомне кулонівське відштовхування може привести до виникнення стану з періодичний розподілом електронної густини по вузлах кристалічної ґратки [3,12]. Типовою тут є ситуація, коли величина внутрішньоатомного кулонівського відштовхування набагато більша від інтегралу переносу, а зона частково заповнена. В цьому випадку врахування вказаної взаємодії в наближенні середнього поля є незастосовним; в полярній моделі ця

взаємодія враховується точно, тому зарядово-впорядковані стани у вузьких зонах провідності зручно розглядати на основі ефективного гамільтоніана, який враховує міжатомну і внутрішньоатомну кулонівську взаємодію а також корельований перенос електронів. Прикладом таких матеріалів можуть бути фази Магнелі ванадію  $V_xO_{2x-1}$ , які можна моделювати в рамках моделі орбітально невиродженої зони з концентрацією електронів  $n \leq 1$  [13]. Наявність антиферромагнітного впорядкування в цих сполуках при температурах, значно нижчих від температур Вервея відповідних сполук і концентраціях суттєво відмінних від одиниці вказують на „замороженість” трансляційного руху електронів, викликану енергетичною вигідністю зарядово впорядкованого стану.

При розгляді явищ, пов'язаних із електронним впорядкуванням у вузькій невиродженій зоні будемо виходити із гамільтоніана, узагальненого врахуванням процесів корельованого переносу електронів:

$$\tilde{H} = H_0 + H_{tr} + H_{ex} + \tilde{H}_{ex}, \quad (1)$$

$$H_0 = (E_d - \mu) \sum_i (X_i^\uparrow + X_i^\downarrow + 2X_i^2) + U \sum_i X_i^2 + \sum_{ij\sigma\sigma'} \frac{V(ij)}{2} (X_i^\sigma + 2X_i^2)(X_j^{\sigma'} + 2X_j^2),$$

$$H_{tr} = \sum_{ij} t'_{ij}(n) X_i^{\sigma 0} X_j^{0\sigma} + \sum_{ij\sigma} \tilde{t}'_{ij}(n) X_i^{2\sigma} X_j^{\sigma 2},$$

$$H_{ex} = - \sum_{ij\sigma} \frac{J(ij)}{2} ((X_i^\sigma + X_i^2)(X_j^\sigma + X_j^2) + X_i^{\sigma\bar{\sigma}} X_j^{\bar{\sigma}\sigma}),$$

$$\tilde{H}_{ex} = - \frac{1}{2} \sum_{ij\sigma} \tilde{J}(ij) (X_i^\sigma X_j^{\bar{\sigma}} - X_i^{\sigma\bar{\sigma}} X_j^{\bar{\sigma}\sigma} - X_i^2 X_j^0),$$

де  $t'_{ij}(n)$  – концентраційно-залежний інтеграл переносу,  $U$  – інтеграл внутрішньоатомної кулонівської взаємодії,  $V(ij)$  – інтеграл міжатомної кулонівської взаємодії,  $J(ij)$  – інтеграл міжатомної обмінної взаємодії ферромагнітного типу. Методом канонічного перетворення в роботі було отримано ефективний гамільтоніан, який для випадку  $n < 1$  узагальнює  $t$ - $J$  гамільтоніан врахуванням міжатомної кулонівської взаємодії,

$$\tilde{J}(ij) = \frac{2t'_{ij}(n)t'_{jk}(n)}{\Delta} - \text{інтеграл непрямого обміну}, \quad \Delta = U - V + zV(\langle X_i^0 \rangle + \langle X_i^2 \rangle) -$$

енергія активації пари дірка-двійка ( $V$  – величина кулонівської взаємодії між найближчими сусідами, врахування якої є принципово важливим при розгляді ефектів зарядового впорядкування). Таким чином, малим параметром у розглядуваній моделі є величина  $|t'_{ij}(n)|/U$ , а не  $|t(ij)|/U$ , як у моделі Габбарда. Суттєвою перевагою конфігураційного представлення (1) гамільтоніана є зручність застосування процедури проектування в рівняннях для квазічастинкових функцій Гріна та можливість дати фізичну інтерпретацію результатів цієї процедури, що особливо важливо для адекватної ідентифікації механізмів реалізації різного роду електронних впорядкувань у вузькозонних матеріалах.

## 2 Ферромагнітне впорядкування в узагальненій моделі з електрон-дірковою асиметрією у випадку сильних взаємодій

У випадку сильних взаємодій вираз для функції Гріна матиме вигляд [14]

$$G_k^\sigma(E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1 - n_{\bar{\sigma}}}{E - E_k^\sigma}, \quad (2)$$

де квазічастинковий енергетичний спектр  $E_k^\sigma$

$$E_k^\sigma = -\mu + \alpha_\sigma t_k(n) + \beta_\sigma - zJ_{\text{eff}} n_\sigma. \quad (3)$$

Тут коефіцієнт кореляційного звуження підзони

$$\alpha_\sigma = 1 - n_{\bar{\sigma}} + \frac{n_{\bar{\sigma}} n_\sigma}{1 - n_{\bar{\sigma}}} = \frac{2 - n + \eta_\sigma m}{2} + \frac{n^2 - m^2}{2(2 - n + \eta_\sigma m)}, \quad (4)$$

та кореляційний зсув центра підзони

$$\beta_{\sigma} = -\frac{1}{1-n_{\sigma}} \sum_k t_k(n) \langle X_i^{\sigma 0} X_j^{0\sigma} \rangle_k, \quad (5)$$

де  $n_{\sigma}$  – концентрація електронів зі спіном  $\sigma$ , а також використано, що

$$t_k(n) = \frac{1}{N} \sum_{ij} t_{ij}(n) e^{ik(R_i - R_j)} = t(n) \gamma(k), \quad \gamma(k) = \sum_R e^{ikR}$$

(сумування ведеться по найближчих сусідах). Вкажемо, що спін-залежний кореляційний зсув центра підзони розраховується самоузгоджено. Вигляд  $\beta_{\sigma}$  визначається формою розподілу густини станів, що може суттєво вплинути на умови реалізації феромагнітного впорядкування в системі.

Подібно, для випадку  $n > 1$  розглянемо „двійкову” функцію Гріна

$$\tilde{G}_k^{\sigma}(E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{n_{\sigma}}{E - \tilde{E}_k^{\sigma}}, \quad (6)$$

а спектр верхньої квазічастинкової підзони має вигляд

$$\tilde{E}_k^{\sigma} = -\mu + U + \tilde{\alpha}_{\sigma} \tilde{t}_k(n) + \tilde{\beta}_{\sigma} - zJ_{\text{eff}} n_{\sigma}, \quad (7)$$

причому для  $\tilde{\alpha}$  та  $\tilde{\beta}$  маємо

$$\tilde{\alpha}_{\sigma} = \frac{n + \eta_{\sigma} m}{2} + \frac{n^2 - m^2}{2(n + \eta_{\sigma} m)}, \quad (8)$$

$$\tilde{\beta}_{\sigma} = -\frac{1}{n_{\sigma}} \sum_k \tilde{t}_k(n) \langle X_i^{2\sigma} X_j^{\sigma 2} \rangle_k. \quad (9)$$

Важливими особливостями отриманих спектрів (3) та (7) є наявність кореляційного звуження підзон, ширини яких неоднакові внаслідок врахування корельованого переносу; ефект звуження підзон зростає із збільшенням заповнення зони. Крім того, існує спін-залежний зсув центра кожної з підзон, котрий виявляється важливим при розгляді феромагнітного впорядкування в системі. Результати розрахунків концентраційних залежностей намагніченості проілюстровано на рис. 1.

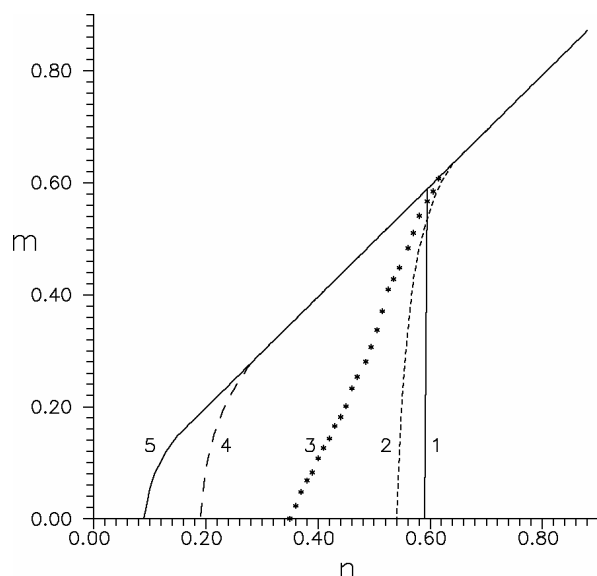


Рисунок 1 – Концентраційна залежність намагніченості  $m$  в моделі Габбарда при різних густинах станів

Отримані нами результати узгоджуються з результатами інших авторів. Наприклад, відоме наближення Рот [15] при використанні модельної густини станів, яка відповідає простій кубічній ґратці, дає для моделі Габбарда ( $U \rightarrow \infty$ ) при  $n_1 = 0.36$  виникнення феромагнітного впорядкування та при  $n_2 = 0.63$  – насичення. Схоже за ідеологією наближення SDA [6,16] дає такі результати: для густини станів, що

відповідає sc-гратці – поява феромагнітного впорядкування при  $n_1=0.34$ , насичення магнітного моменту – при  $n_2=0.68$ ; для густини станів, що відповідає bcc-гратці – поява феромагнітного впорядкування при  $n_1=0.52$ , насичення – при  $n_2=0.68$ . Варіаційний метод Гутцвіллера, застосований в роботі [17], дає критичну концентрацію  $n_2=0.68$  насиченого феромагнітного стану для sc- та bcc-гратки. Наші результати в цілому узгоджуються і з висновками роботи [18].

Для з'ясування поведінки намагніченості при ненульових температурах, особливостей температури Кюрі як функції параметрів моделі на основі функції Гріна (4) отримано вираз для намагніченості системи у випадку менш ніж напівзаповненої ( $n < 1$ ) зони

$$m = \frac{(2-n) \sum_k sh \left( \frac{mzJ + 2h - 2bmt(\bar{k})}{2kT} \right)}{\sum_k \left( ch \left( \frac{mzJ + 2h - 2bmt(\bar{k})}{2kT} \right) + \exp \left( \frac{-\mu - nzJ / 2 + at(\bar{k})}{2kT} \right) \right)}. \quad (10)$$

Для випадку менш ніж напівзаповненої зони в границі нескінченної кулонівської кореляції неоператорні коефіцієнти набувають вигляду

$$a = \left( 1 - \frac{n}{2} \right) \left( 1 + \frac{n^2 - m^2}{(2-n)^2 - m^2} \right), \quad b = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{n^2 - m^2}{(2-n)^2 - m^2} \right).$$

Вираз (10) відтворює результат теорії молекулярного поля для моделі Гайзенберга. Для знаходження намагніченості системи в загальному випадку рівняння (10) треба розв'язувати чисельно разом з рівнянням для знаходження хімічного потенціалу.

Виключивши хімпотенціал, отримаємо рівняння для знаходження  $m$ :

$$\exp \frac{mzJ + 2h}{\Theta} = \frac{sh \frac{B^+ \epsilon w}{\Theta} sh \frac{A^- \xi w}{\Theta}}{sh \frac{B^- \xi w}{\Theta} sh \frac{A^+ \epsilon w}{\Theta}}, \quad (11)$$

де

$$A^\pm = \frac{2(1-n)}{2-n \pm m}, \quad B^\pm = 1 - A^\pm.$$

При  $n \rightarrow 1$  рівняння (11) відтворює результат теорії молекулярного поля в моделі Гайзенберга.

Для більш ніж напівзаповненої зони в границі нескінченної кулонівської кореляції вираз для намагніченості мають вигляд

$$m = \frac{n \sum_k sh \left( \frac{mzJ + 2h + 2(1-2\tau) \tilde{b}mt(\bar{k})}{2\Theta} \right)}{\sum_k \left( ch \left( \frac{mzJ + 2h + 2(1-2\tau) \tilde{b}mt(\bar{k})}{2\Theta} \right) + \exp \left( \frac{\mu + nzJ / 2 - U + (1-2\tau) \tilde{a}t(\bar{k})}{2\Theta} \right) \right)}, \quad (12)$$

$$\tilde{a} = \frac{n}{2} \left( 1 + \frac{(2-n)^2 - m^2}{n^2 - m^2} \right), \quad \tilde{b} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{(2-n)^2 - m^2}{n^2 - m^2} \right).$$

Вираз (12), отриманий для випадку  $n > 1$ , відрізняється від виразу (10), отриманого для випадку  $n < 1$ , наявністю множника  $(1-2\tau)$  перед інтегралом переносу. Тому при тих же значеннях енергетичних параметрів моделі і відхилення від половинного заповнення, намагніченість, обчислена за формулою (12), є більшою від обчисленої за формулою (10). Отже у випадку сильної кулонівської взаємодії за

наявності корельованого переносу умови для стабілізації феромагнетизму у зоні, заповненій більше як наполовину, є сприятливішими, ніж у зоні, заповненій менше як наполовину.

Аналогічно до випадку  $n < 1$  отримуємо рівняння для намагніченості при  $n > 1$ :

$$\exp \frac{mzJ + 2h}{\Theta} = \frac{sh \frac{C^- \tilde{\epsilon} w}{\Theta} sh \frac{D^+ \tilde{\xi} w}{\Theta}}{sh \frac{C^+ \tilde{\xi} w}{\Theta} sh \frac{D^- \tilde{\epsilon} w}{\Theta}}, \quad (13)$$

де

$$C^\pm = \frac{2(1-n)}{n \pm m}, \quad D^\pm = 1 - C^\pm.$$

Розглянемо далі поведінку спонтанної намагніченості (нижче всюди магнітне поле  $h=0$ ). В системі, що характеризується відмінними від нуля значеннями корельованого переносу, спонтанний магнітний момент існує в більш широкому інтервалі концентрацій електронів, ніж у системі без корельованого переносу. У випадку сильної кулонівської взаємодії корельований перенос другого роду, що описується параметром  $\tau_2$ , проявляється лише при  $n > 1$  і приводить до розширення області феромагнітного впорядкування. Вплив корельованого переносу відображено на рис. 2.

Зростання обмінної взаємодії приводить до стабілізації феромагнетизму, при цьому критичне значення  $(zJ/w)_c$  залежить від температури. Зростання температури приводить до дестабілізації феромагнітного впорядкування, в області переходу залежність  $m(zJ/w)$  стає пологою. Отримані рівняння для намагніченості дозволяють коректно описати температурну залежність намагніченості перехідних металів та їх сполук [19].

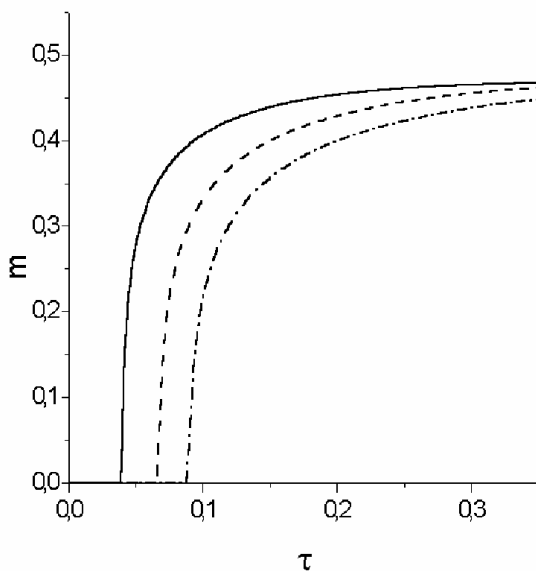


Рисунок 2 – Намагніченість як функція параметру корельованого переносу  $\tau$ .  $n=1.5$ ,  $zJ/w=1.1$ ,  $\Theta/w=0.15$  верхня крива  $\tau = \tau_1 = \tau_2$ , середня крива  $\tau = \tau_1$ ,  $\tau_2=0$ , нижня крива  $\tau = \tau_2$ ,  $\tau_1=0$

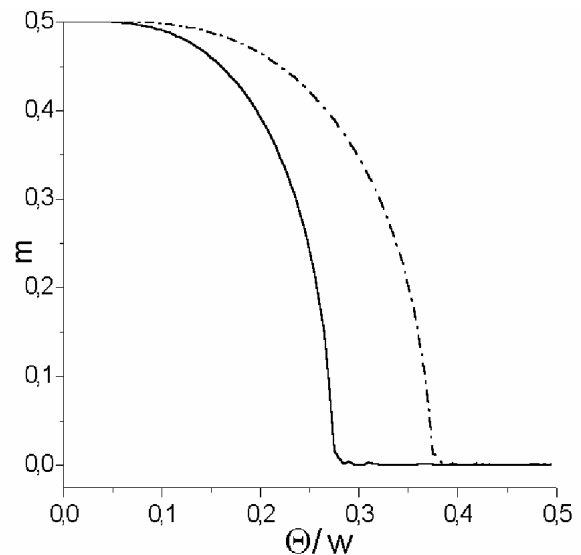


Рисунок 3 – Залежність намагніченості при  $n=0.5$  від температури: штрих-пунктирна крива відповідає значенню  $zJ/w=1.8$ , суцільна – значенню  $zJ/w=1.5$

З рівняння (11) знайдемо умову для знаходження температури Кюрі, при якій феромагнітне впорядкування в системі з  $n < 1$  зникає. Для цього візьмемо похідну по намагніченості від правої і лівої сторін рівняння (11) і покладемо  $m=0$ . В результаті, отримаємо рівняння для знаходження температури Кюрі:

$$\frac{zJ}{2w} = \frac{2(1-n)}{(2-n)^2} (a-b(2-n)) \left( cth \frac{B\epsilon_0 w}{\Theta_c} + cth \frac{A\epsilon_0 w}{\Theta_c} \right) + bcth \frac{B\epsilon_0 w}{\Theta_c}, \quad (14)$$

де  $A = A^\pm|_{m=0}$ ,  $B = B^\pm|_{m=0}$ ,  $\epsilon_0 = \epsilon^\sigma|_{m=0}$ . Магнітну сприйнятливість можна подати у вигляді

$$\chi = \frac{2\Theta_c}{zJ(\Theta - \Theta_c)}. \text{ При заповненні зони, близькому до половинного } (n \rightarrow 1^-) \text{ з (14)}$$

$$\text{отримуємо: } \Theta_c = n \frac{zJ}{2}.$$

Магнітна сприйнятливість системи у цьому випадку

$$\chi = \frac{n}{\Theta - \Theta_c}. \quad (15)$$

Аналогічно з рівняння (13) знаходимо при  $n \rightarrow 1^+$

$$\frac{zJ}{2w} = \frac{2(1-n)}{n^2} (\tilde{a} - n\tilde{b}) \left( cth \frac{-C\tilde{\epsilon}_0 w}{\Theta_c} + cth \frac{D\tilde{\epsilon}_0 w}{\Theta_c} \right) + bcth \frac{D\tilde{\epsilon}_0 w}{\Theta_c}, \quad (16)$$

де  $C = C^\pm|_{m=0}$ ,  $D = D^\pm|_{m=0}$ ,  $\tilde{\epsilon}_0 = \tilde{\epsilon}^\sigma|_{m=0}$ . При заповненні зони, близькому до половинного ( $n \rightarrow 1^+$ ) звідси

$$\Theta_c = (2-n) \frac{zJ}{2}. \quad (17)$$

У цьому випадку магнітна сприйнятливість системи має вигляд  $\chi = \frac{2-n}{\Theta - \Theta_c}$ .

При половинному заповненні зони з рівнянь (14) та (16) знаходимо температуру Кюрі  $\Theta_c = \frac{zJ}{2}$  та магнітну сприйнятливість  $\chi = (\Theta - \Theta_c)^{-1}$ . Таким чином, застосоване

наближення дозволяє отримати в граничному випадку  $U \gg 2w$  результати теорії молекулярного поля для моделі Гайзенберга. Разом з тим, у випадку  $n \neq 1$  розглянута тут модель описує металічну систему, в якій може реалізуватися феромагнітне впорядкування.

### 3 Антиферомагнітне впорядкування в узагальненій моделі з електрон-дірковою асиметрією у випадку сильних взаємодій

При дослідженні умов переходу парамагнетик-антиферомагнетик у моделі магнітного напівпровідника з невиродженою зоною для розрахунку енергетичного спектру моделі застосуємо варіант процедури проектування в методі функцій Гріна, слідуючи роботам [20-22]. Енергетичний спектр двопідграткового антиферомагнетика отримуємо у вигляді

$$E_{1,2}^\uparrow = -\mu - \frac{C^\uparrow}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{(C^\uparrow)^2 + 4\epsilon_k^\uparrow \epsilon_k^\downarrow}. \quad (18)$$

де

$$\epsilon_k^\uparrow = t_k(n) \left[ 1 - \frac{zJ(ipp')}{|t_{pp'}(n)|} \cdot \frac{n-m}{2} \right] \left[ c + \frac{n-m}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{n^2 - m^2}{2c + n + m} \right], \quad (19)$$

$$\epsilon_p^\uparrow = -\frac{2}{2c + n + m} \left[ 1 - \frac{zJ(ipj)}{|t_{ip}(n)|} \cdot \frac{n+m}{2} \right] \left\langle \sum_i t_{ip}(n) X_p^{\downarrow 0} X_i^{0\downarrow} \right\rangle. \quad (20)$$

Система рівнянь для знаходження намагніченості  $m$  та хімічного потенціалу  $\mu$  отримується з умов

$$\begin{aligned} n &= \langle X_p^\uparrow \rangle + \langle X_p^\downarrow \rangle, \\ m &= \langle X_p^\uparrow \rangle - \langle X_p^\downarrow \rangle. \end{aligned} \quad (21)$$

Температурна залежність розв'язку системи (21) дозволяє також розрахувати температуру Нееля вузькозонного антиферомагнетика, що описується моделлю (1).

При реалістичних значеннях параметрів антиферромагнетизм зникає вже при декількох відсотках дірок, тобто вже слабке легування відповідними домішками мотт-халбардівського діелектрика дестабілізує антиферромагнітне впорядкування. На основі цього результату можна пояснити залежність температури Нееля від концентрації носіїв струму (в магнітній підсистемі) у вузькозонних матеріалах, зокрема в сполуках  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ ,  $Ni_xS$  і надпровідних кераміках. В рамках моделі орбітально невиродженої зони антиферромагнетизм зумовлений лише делокалізаційним обміном, в той час, як в реалістичних  $p$ - $d$ -моделях антиферромагнетизм стабілізується і іншими механізмами, пов'язаними із  $p$ - $d$ -переходами.

#### 4 Зарядове впорядкування в узагальненій моделі з електрон-дірковою асиметрією у випадку сильних взаємодій

Серед немагнітних типів електронного впорядкування обмежимося тут розглядом зарядового впорядкування. Аналогічно до випадків феро- та антиферромагнітного впорядкування, застосуємо варіант процедури проектування [20]. Одноелектронна функція Гріна у цьому випадку може бути подана у вигляді

$$G_{\vec{k}}(E) = \frac{2-n-m}{8\pi} \left( \frac{A_{\vec{k}}}{E-E_1(\vec{k})} + \frac{B_{\vec{k}}}{E-E_2(\vec{k})} \right), \quad (22)$$

де

$$A_{\vec{k}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\mu_l - \mu_p}{\sqrt{(\mu_p - \mu_l)^2 + 4(\varepsilon(\vec{k}) - \lambda(\vec{k}))(\tilde{\varepsilon}(\vec{k}) - \tilde{\lambda}(\vec{k}))}} \right), \quad B_{\vec{k}} = 1 - A_{\vec{k}},$$

$$\mu_p = \mu - zVn_l + \varepsilon_p - \lambda_p, \quad \mu_l = \mu - zVn_p + \varepsilon_l - \lambda_l,$$

$\varepsilon(\vec{k})$ ,  $\tilde{\varepsilon}(\vec{k})$ ,  $\lambda(\vec{k})$  та  $\tilde{\lambda}(\vec{k})$  є фур'є-компонентами величин  $\varepsilon^p(pl)$ ,  $\varepsilon^l(pl)$ ,  $\lambda^p(pl)$  та  $\lambda^l(pl)$ , відповідно, а вираз

$$E_{1,2}(\vec{k}) = -\frac{\mu_p + \mu_l}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\mu_p - \mu_l)^2 + 4(\varepsilon(\vec{k}) - \lambda(\vec{k}))(\tilde{\varepsilon}(\vec{k}) - \tilde{\lambda}(\vec{k}))} \quad (23)$$

визначає квазічастинковий енергетичний спектр системи, неоператорні коефіцієнти мають наступний зміст:

$$\varepsilon_p = \frac{1}{N} \frac{\left\langle \sum_{pl} t_{pl}(n) X_l^{0\downarrow} X_p^{l0} \right\rangle}{\left\langle X_p^\uparrow + X_p^\downarrow \right\rangle}$$

є кореляційним зсувом центру  $p$ -підзони,

$$\varepsilon(pl) = t_{pl}(n) \left( \left\langle X_p^\uparrow + X_p^\downarrow \right\rangle + \frac{\left\langle X_l^{\uparrow\downarrow} X_p^{\downarrow\uparrow} \right\rangle}{\left\langle X_l^\uparrow + X_l^\downarrow \right\rangle} \right)$$

є параметром кореляційного звуження зони,

$$\lambda_p = z(J + \tilde{J}) \left\langle X_l^\downarrow \right\rangle + z(J - \tilde{J}) \frac{\left\langle X_p^{\uparrow\downarrow} X_l^{\downarrow\uparrow} \right\rangle}{\left\langle X_p^\uparrow + X_p^\downarrow \right\rangle}$$

є обмінним зсувом центра  $p$ -підзони (перший доданок тут є характерним для наближення середнього поля, другий доданок дозволяє вийти за межі цього наближення, враховуючи міжвузлові кореляції),

$$\lambda(pl) = (J - \tilde{J}) \frac{\left\langle X_p^{0\downarrow} X_l^{l0} \right\rangle}{\left\langle X_l^\uparrow + X_l^\downarrow \right\rangle}$$

є параметром обмінного звуження зони (незначно впливає на ширину зони з огляду на співвідношення між цим параметром та  $\varepsilon(pl)$ ). Зауважимо, що на відміну від випадків феро- та антиферромагнітного впорядкування, де вибір конкретного вигляду коефіцієнтів у процедурі проектування може мати принциповий характер, у зарядово-впорядкованому стані відмінності у виразах для  $\varepsilon_p$ ,  $\lambda_p$ ,  $\varepsilon(pl)$  та  $\lambda(pl)$ , отриманих в різних наближеннях, не приводять до суттєвих відмінностей кінцевих результатів.

В загальному випадку, функція Гріна (22) та енергетичний спектр (23) дозволяють розрахувати залежність параметра зарядового впорядкування та хімічного потенціалу від концентрації електронів, температури та енергетичних параметрів моделі. В частковому випадку, коли ефектами, пов'язаними із феро- та антиферомагнітною обмінними взаємодіями можна знехтувати (при досить високій температурі), за умови, що перехід із зарядово впорядкованого стану в неупорядкований відбувається неперервно (є фазовим переходом другого роду) отримуємо вираз для розрахунку температури Вервея

$$\Theta_V = \frac{4(1-n)w(n)}{2-n} \left( \ln \left( \frac{\left( \left( 1 + \frac{2w(n)}{(2-n)^2 V} \right) \left( 1 + \frac{4(1-n)w(n)}{n(2-n)^2 V} \right) \right)}{\left( \left( 1 - \frac{2w(n)}{(2-n)^2 V} \right) \left( 1 - \frac{4(1-n)w(n)}{n(2-n)^2 V} \right) \right)} \right) \right)^{-1}. \quad (24)$$

Для прикладу розглянемо сусідні (в ряду фаз Магнелі) сполуки  $V_3O_5$  і  $V_4O_7$  (де існування зарядово впорядкованих станів не викликає сумнівів). Будемо вважати, що величини  $w$  і  $V$  для цих сполук приблизно однакові. При концентрації електронів  $n=2/3$  для  $V_3O_5$  та  $n=1/2$  для  $V_4O_7$  співвідношення температур фазових переходів діелектрик-метал для цих сполук  $T_1=430$  К і  $T_2=240$  К [23] відповідно узгоджуються зі значеннями, розрахованими числовими методами на основі рівняння (24) при  $2w/V \approx 1,12$ . Експериментальне значення  $T_1$  та  $T_2$  цих сполук отримуються при  $2w \approx 0,21$  еВ.

На рис. 4 приведена залежність  $\Theta_V(V/w)$  для концентрацій електронів  $n=0.5, 0.6, 0.75$ , які моделюють ситуацію, яка характерна для фаз Магнелі ванадію  $V_xO_{2x-1}$ . Залежність  $\Theta_V$  від ступеня заповнення зони при різних значеннях  $V/w$  показана на рис. 5.



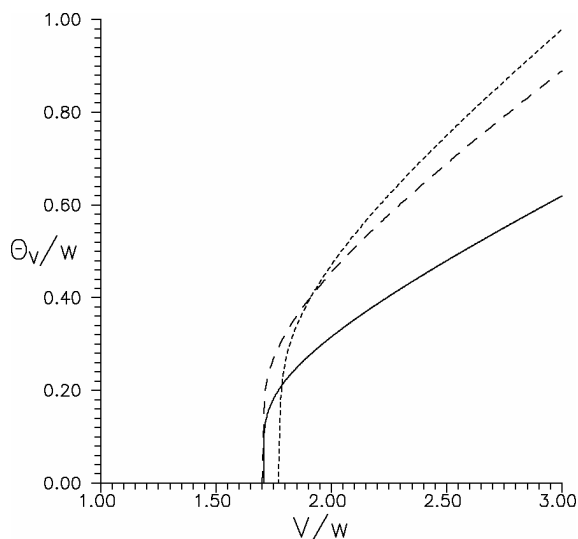


Рисунок 4 – Залежність температури Вервея від параметра міжвузлової кулонівської взаємодії: крива з коротким штрихом відповідає концентрації електронів  $n=0.5$ , крива з довгим штрихом –  $n=0.6$ , суцільна крива –  $n=0.75$

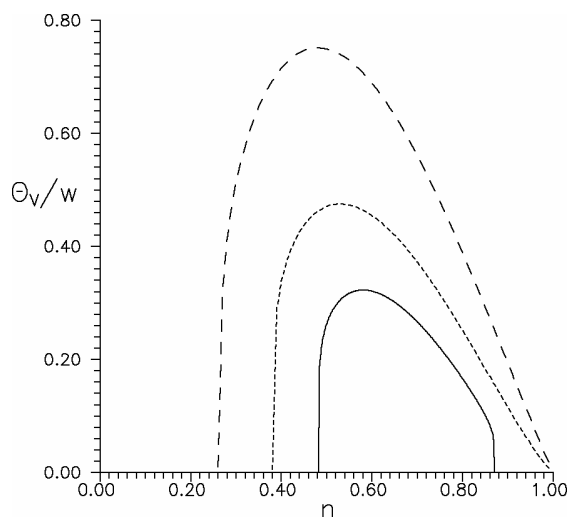


Рисунок 5 – Залежність температури Вервея від концентрації електронів  $n$  при різних значеннях параметра міжвузлової кулонівської взаємодії: суцільна крива відповідає  $V/w=1.8$ , крива з коротким штрихом –  $V/w=2$ , крива з довгим штрихом –  $V/w=2.5$

### Висновки

З наведених у роботі результатів видно, що вибір густини станів є важливим і може приводити до якісно різних результатів стосовно феромагнітного впорядкування. При половинному заповненні (випадок мотт-габбардівського феромагнітного діелектрика) зсуви спінових підзон зникають і феромагнетизм стабілізується виключно міжатомною обмінною взаємодією для всіх форм густин станів. В роботі також показано, що параметр ефективної обмінної взаємодії є ключовим для існування антиферомагнетизму в системі; при його збільшенні температура переходу швидко зростає.

Також виявлено, що зміна параметра міжвузлової кулонівської взаємодії суттєво впливає на величину концентраційного інтервалу, в якому спостерігається зарядове впорядкування; критичні значення  $n$  в напівзаповненій підзоні швидко зменшується із зростанням цього параметра, так само швидко зростає значення температури Вервея у області максимуму. На нашу думку, ці суттєво відмінні значення температури переходу пов'язані із відмінними ширинами щілини у спектрі та значною різницею величин провідності матеріалів із різними значеннями параметра міжвузлової кулонівської взаємодії. На відміну від більш ніж напівзаповненої підзони, у менш ніж напівзаповненій зоні легування катіонної підсистеми може привести до різких змін провідності, пов'язаних із стабілізацією зарядового впорядкування. Зростання параметра корельованого переносу приводить до зменшення критичного значення концентрації електронів, а також до зростання температури Вервея у всьому концентраційному інтервалі, в якому існує зарядове впорядкування.

Отримані в роботі результати дозволяють інтерпретувати експериментальні дані стосовно різних типів електронних впорядкувань у вузькозонних матеріалах на основі перехідних 3d-металів.

### Література

1. Кузьмин Е.В., Петраковский Г.А., Завадский Э.А. Физика магнитоупорядоченных веществ. - Новосибирск: Наука, 1976. -287 с.
2. Дидух Л.Д., Дидух В.Д. Упорядоченные состояния в материалах с узкими зонами проводимости. - Львов: ВШ, 1980. - 102 с.
3. Bari R.A. Effects of short-range interaction on electron-charge ordering and lattice distortion in the localized state // Phys. Rev. B. – 1971. – V.3 - № 8. – P. 2662-2670.

4. Ионова Г.В., Ионов С.П. Зарядово-орбитальное упорядочение и его проявление в неорганических кристаллах // Изв. АН СССР. сер. физ. – 1978. – Т. 42 № 6. – С. 1297-1315.
5. Ирхин В.Ю., Ирхин Ю.П. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в *d*- и *f*-металлах и их соединениях. –Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 472 с.
6. Geipel G., Nolting W. Ferromagnetism in the strongly correlated Hubbard model // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 38, № 4. – P. 2608–2622.
7. Nolting W., Borgiel W. Band magnetism in the Hubbard model // Phys. Rev. B. – 1989. –V. 39 – P. 6962–6978.
8. Hermann T., Nolting W. Magnetism in the single-band Hubbard model // J. Magn. Magn. Mater. – 1997. – V. 170, №. 3.– P. 253–276.
9. Nolting W., Potthoff M., Herrmann T., and Wegner T. Ferromagnetism in the Hubbard model // in, Band-ferromagnetism. Ground state and finite-temperature phenomena. – Berlin: Springer, 2001. – P. 208–225.
10. Vollhardt D., Blümer N., Held K., Kollar M., Schlipf J., Ulmke M. Non-perturbative approaches to magnetism in strongly correlated electron systems // Z. Phys. B. – 1997. – V. 103. – P. 283–292.
11. Ulmke M. Ferromagnetism in the Hubbard model on fcc-type lattices // Eur. Phys. J. B. – 1998. – V. 1, №. 3. – P. 301–304.
12. Ionov S.P., Ionova G.V., Lubimov V.S., Makarov E.F. Instability of crystal lattices with respect to electron density redistribution // Phys.Stat.Sol.B – 1975. – V.71, №1. – P.11-57.
13. Зайцев Р.О., Кузьмин Е.В., Овчинников С.Г. Основные представления о переходах металл-диэлектрик в соединениях 3d-металлов // Усп. физ. наук. – 1986. - Т.148, №4. – С.604-636.
14. Didukh L., Kramar O. Ground state ferromagnetism in a generalized Hubbard model with strong correlations // Condens. Matter Phys. – 2005. – V. 8, №. 3(43). – P. 547–564.
15. Roth L.M. Electron correlation in narrow energy bands. The two-pole approximation in a narrow *s* band // Phys. Rev. – 1969. – V. 184, №. 2. – P. 451–459.
16. Hermann T., Nolting W. Ferromagnetism in the Hubbard model: Influence of the lattice structure // Solid State Commun. – 1997. – V. 103. – P. 351–356.
17. Shastry B.S., Krishnamurthy H R., and Anderson P.W. Instability of the Nagaoka ferromagnetic state of the  $U \rightarrow \infty$  Hubbard model // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 41, № 4. – P. 2375–2379.
18. Зарубин А.В., Ирхин В.Ю. Электронный спектр и устойчивость насыщенного ферромагнитного состояния в модели Хаббарда с сильными корреляциями // Физ. тв. тела. – 1999. – Т. 41, № 6. – С. 1057–1063.
19. Завадский Э.А., Вальков В.А. Магнитные фазовые переходы. - Киев: Наукова думка, 1980. - 196 с.
20. Didukh L. A modified form of the polar model of crystals //Acta Physica Polonica B. - 2000. -V.31, № 12. - P.3097-3133.
21. Skorenkyu Yu., Kramar O. Energy spectrum of the organic quasi-1D conductors with NNN and correlated hopping- //Condens. Matter Phys. - 2006. - V. 9, № 1 (45). - P. 161-168.
22. Скоренький Ю.Л., Крамар О.І. Особливості стабілізації антиферромагнітного впорядкування в моделі квазіодновимірних органічних надпровідників //Фізика і хімія твердого тіла.- 2007. - Т. 8, № 4. - С. 716-723.
23. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Ленинград: Наука, 1979. – 183 с.

*Одержано 04.11.2008 р.*