

УДК. 538.1, 539.2

Ю.Скоренький

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛУ З СИЛЬНОЮ ВНУТРІШНЬОАТОМНОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ

В роботі досліджується феромагнітне впорядкування в моделі, що враховує корельований перенос та міжвузлову обмінну взаємодію електронів. Отримано вирази для одноелектронної функції Гріна, енергетичного спектру та намагніченості в границі сильної кулонівської кореляції, що дозволяють інтерпретувати експериментальні дані для сполук перехідних металів.

Умовні позначення

U - енергія кулонівського відштовхування електронів з протилежними спінами на одному вузлі;

J - енергія міжвузлової обмінної взаємодії;

μ - хімічний потенціал;

t_{ij} - інтеграл переносу електрона з вузла j на вузол i ;

X_i^{kl} - оператор Габбарда переходу вузла i зі стану $|l\rangle$ в стан $|k\rangle$ ($X_i^k = X_i^{kl} X_i^{lk}$);

σ - спін електрона ($\sigma = \uparrow, \downarrow$), $\bar{\sigma} = -\sigma$;

$2w$ - ширина енергетичної зони.

Побудові послідовної теорії магнітних властивостей вузькозонних матеріалів, зокрема сполук перехідних металів, важливу роль в яких відіграють міжелектронні кореляції, приділяється значна увага. Адекватною моделлю для опису цих сполук є модель Габбарда, узагальнена врахуванням корельованого переносу електронів [1]. В цій моделі було пояснено [2] ряд експериментально спостережуваних особливостей електричних властивостей сполук перехідних металів: перехід метал-діелектрик, електрон-діркову асиметрію властивостей, зміну типу провідності, концентраційну залежність енергії активації.

Феромагнітне впорядкування в системі електронів, що описується вказаною моделлю, нещодавно вивчалось в роботах [3, 4]. Із застосуванням наближення Гартрі-Фока було знайдено критерії переходу з парамагнітного металічного в феромагнітний металічний стан, залежні від параметрів моделі та концентрації електронів. Проте використане наближення має ряд недоліків, зокрема, не дає коректного опису електричних властивостей напівзаповненої зони. В роботах [3, 4] було розглянуто умови стабілізації феромагнітного впорядкування в моделі при малих, порівняно із шириною енергетичної зони, значеннях U та J ($J < U$). Реальним матеріалам, в яких спостерігається феромагнетизм, властива сильна внутрішньоатомна кулонівська взаємодія (її вплив проявляється, зокрема, в переході метал-діелектрик, що спостерігається в сполуках цього класу). В цій роботі досліджуються магнітні властивості моделі з корельованим переносом електронів при сильних внутрішньоатомних взаємодіях.

Гамільтоніан моделі [1] з врахуванням обмінної взаємодії та зовнішнього магнітного поля у формалізмі операторів Габбарда має вигляд:

$$H = -\mu \sum_{i\sigma} (X_i^\sigma + X_i^{2\sigma}) + U \sum_i X_i^2 + \frac{J}{2} \sum_{\substack{ij\sigma\sigma' \\ i \neq j}} X_i^{\sigma\sigma'} X_j^{\sigma'\sigma} - \mu_B h \sum_i (X_i^\uparrow - X_i^\downarrow) + \sum_{ij\sigma, i \neq j} (t_{ij}(n) X_i^{\sigma 0} X_j^{0\sigma} + \tilde{t}_{ij}(n) X_i^{2\sigma} X_j^{\sigma 2} + t'_{ij}(n) (X_i^{\bar{\sigma} 0} X_j^{2\sigma} - X_i^{\sigma 0} X_j^{2\bar{\sigma}} + e.c.)) , \quad (1)$$

тут $t_{ij}(n) = t_{ij} + nT'_{ij}$ - ефективний концентраційно-залежний [1] інтеграл переносу електрона, $t'_{ij}(n) = t_{ij}(n) + T_{ij}$, $\tilde{t}_{ij}(n) = t_{ij}(n) + 2T_{ij}$; T'_{ij} описує корельований перенос першого роду, T_{ij} - корельований перенос другого роду (за класифікацією, прийнятою в роботі [1]). Якісний ефект включення в гамільтоніан корельованого переносу полягає в перенормуванні інтеграла переносу, котрий стає спін- та концентраційно-залежним. Введемо безрозмірні параметри $\tau_1 = T'_{ij}/|t_{ij}|$ та $\tau_2 = T_{ij}/|t_{ij}|$, що характеризують величину корельованого переносу першого та другого роду відповідно. Будемо використовувати систему одиниць, в якій $\mu_B = 1$.

З використанням наближення, запропонованого в роботі [2], в границі сильної кулонівської кореляції $U \gg 2w$ знайдемо одноелектронну функцію Гріна:

$$G_k^\sigma = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1 - n_{\bar{\sigma}}}{E - E_1(\vec{k})} + \frac{n_{\bar{\sigma}}}{E - E_2(\vec{k})} \right), \quad (2)$$

енергетичний спектр описує нижню та верхню негібридизовані підзони:

$$\begin{aligned} E_1(\vec{k}) &= -\mu - n_\sigma zJ + \varepsilon^\sigma (1 - n\tau_1)t(\vec{k}) - \eta_\sigma h, \\ E_2(\vec{k}) &= -\mu + U - n_\sigma zJ + \tilde{\varepsilon}^\sigma (1 - n\tau_1)t(\vec{k}) - \eta_\sigma h, \end{aligned} \quad (3)$$

де $n_\sigma = \frac{n + \eta_\sigma m}{2}$, n - концентрація електронів, m - намагніченість системи, $\eta_\uparrow = 1$ і $\eta_\downarrow = -1$.

При заповненні зони, меншому від половинного, неоператорні коефіцієнти ε^σ та $\tilde{\varepsilon}^\sigma$ в енергетичному спектрі (3), що описують ефекти звуження квазічастинкових підзон, можна подати у вигляді:

$$\varepsilon^\uparrow = a + mb, \quad \varepsilon^\downarrow = a - mb, \quad \tilde{\varepsilon}^\sigma = (1 - 2\tau_2)n, \quad (4)$$

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

Для намагніченості системи $m = n_\uparrow - n_\downarrow$ отримаємо вираз:

$$m = \frac{(2-n) \sum_k sh((mzJ + 2h - 2bm(1 - n\tau_1)t(\vec{k}))/2\Theta)}{\sum_k \left(ch((mzJ + 2h - 2bmt(1 - n\tau_1)t(\vec{k}))/2\Theta) + \exp((- \mu + nzJ/2 + a(1 - n\tau_1)t(\vec{k}))/\Theta) \right)}, \quad (5)$$

тут $\Theta = kT$, k -стала Больцмана, T -абсолютна температура. Положення хімічного потенціалу знаходиться з умови $n_\uparrow + n_\downarrow = n$.

При заповненні зони, більшому від половинного, намагніченість визначається носіями у верхній підзоні (другий доданок у формулі (2)), неоператорні коефіцієнти ε^σ та $\tilde{\varepsilon}^\sigma$ можна подати у вигляді:

$$\varepsilon^\uparrow = (1 - 2\tau_2)(\tilde{a} - m\tilde{b}), \quad \varepsilon^\downarrow = (1 - 2\tau_2)(\tilde{a} + m\tilde{b}), \quad \tilde{\varepsilon}^\sigma = (2 - n), \quad (6)$$

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

Для намагніченості системи у цьому випадку отримаємо:

$$m = \frac{n \sum_k sh((mzJ + 2h + 2(1 - 2\tau_2)\tilde{b}m(1 - n\tau_1)t(\vec{k}))/2\Theta)}{\sum_k \left(ch((mzJ + 2h + 2(1 - 2\tau_2)\tilde{b}m(1 - n\tau_1)t(\vec{k}))/2\Theta) + \exp((\mu - U - nzJ/2 - (1 - 2\tau)\tilde{a}(1 - n\tau_1)t(\vec{k}))/\Theta) \right)}. \quad (7)$$

З виразів (5) і (7) видно, що феромагнетизм в системі стабілізується за рахунок міжвузлової обмінної взаємодії (див. рис.1, 2). У згоді з теоремою Кемені [5], при $zJ=0$ феромагнітне впорядкування в системі з $n=1$ відсутнє.

У зовнішньому магнітному полі h намагніченість зростає плавно із збільшенням параметра $zJ/2w$, на відміну від різкого зростання поблизу точки переходу парамагнетик-феромагнетик при $h=0$ (див. рис.2).

Як видно з рівнянь (5) та (7), за відсутності корельованого переносу концентраційна залежність намагніченості є симетричною відносно половинного заповнення зони, що є проявом електрон-діркової симетрії моделі у цьому випадку. Врахування корельованого переносу дозволяє пояснити електрон-діркову асиметрію магнітних властивостей реальних вузькозонних матеріалів. При відмінних від нуля значеннях параметрів τ_1, τ_2 умови для реалізації феромагнітного впорядкування в більш ніж напівзаповненій зоні є сприятливішими, ніж у менш ніж напівзаповненій, намагніченість при $n > 1$ є більшою, ніж при $n < 1$, при тих самих значеннях енергетичних параметрів.

Залежності намагніченості від величини міжвузлової обмінної взаємодії та концентрації електронів, показані на рис.1 та рис. 3, якісно подібні до відповідних кривих для випадку слабкої взаємодії, отриманих в роботі [4], проте залежність критичного значення $zJ/2w$, необхідного для стабілізації феромагнітного впорядкування, має інший знак другої похідної по n . Відзначимо, що перехід відбувається із парамагнітного стану в стан з частковою спіновою поляризацією (неможливість отримання ненасиченого феромагнетизму за відсутності особливостей густини енергетичних станів є однією із найсуттєвіших вад теорії Стонера-Вольфарта).

Вираз для відносної намагніченості як функції приведеної температури, розрахований в даному наближенні при $n=1$ для випадку сильної внутрішньоатомної кулонівської кореляції (в цьому випадку модель Габбарда може бути зведена до моделі

Гайзенберга, система є діелектриком) узгоджується з результатом теорії молекулярного поля в моделі Гайзенберга (див., наприклад [6]). Умова стабілізації феромагнетизму при нульовій температурі у цьому випадку має вигляд $zJ > 0$.

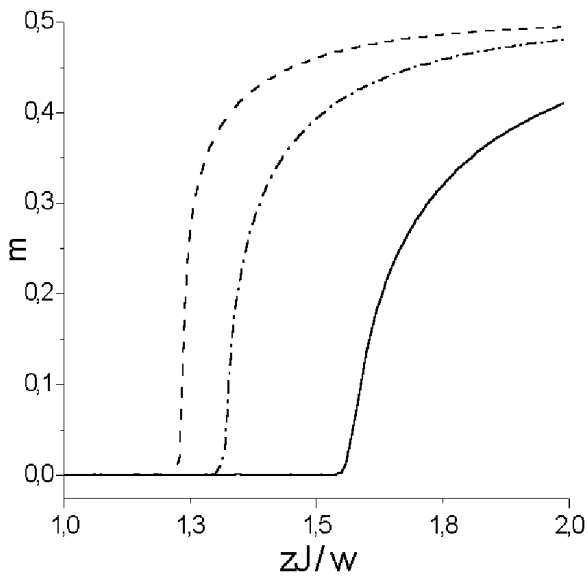


Рис.1. Залежність намагніченості системи від параметра zJ/w за відсутності зовнішнього магнітного поля при концентрації $n=0.6$: нижня крива відповідає $kT/w=0.3$, середня - $kT/w=0.2$, верхня - $kT/w=0.15$.

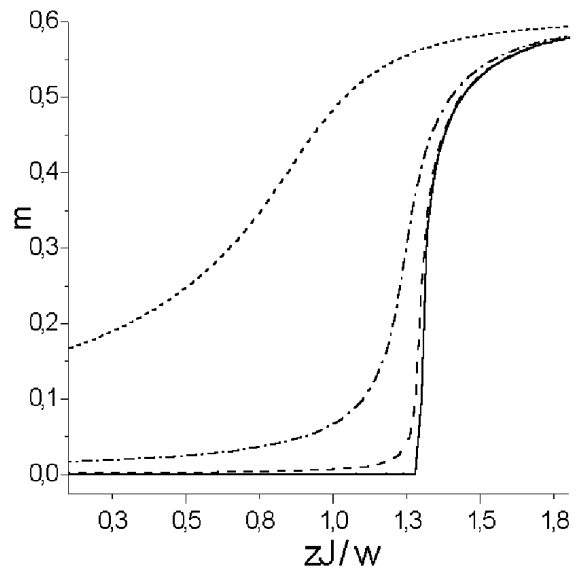


Рис.2. Залежність намагніченості системи від zJ/w в зовнішньому магнітному полі при концентрації електронів $n=0.6$ та температурі $kT/w=0.2$. Подані на рисунку криві відповідають значенням $h/w=0, 0.001, 0.01, 0.1$ (від найнижчої до найвищої).

Наявність корельованого переносу в системі сильновзаємодіючих електронів веде до появи специфічного механізму стабілізації феромагнетизму за рахунок спін- та концентраційнозалежного звуження квазічастинкових підзон. Цей механізм зумовлений особливостями енергії трансляційного руху електронів, на відміну від обмінної моделі, де феромагнетизм є наслідком різниці енергій кулонівської взаємодії електронів з паралельною та антипаралельною орієнтацією спінів на сусідніх вузлах. При зростанні параметрів корельованого переносу τ_1, τ_2 критичне значення $zJ/2w$ суттєво зменшується, його залежність від величини корельованого переносу є лінійною, що узгоджується з результатом робіт [3, 4].

З рис.4 видно, що отримані рівняння для намагніченості дозволяють коректно описати температурну залежність намагніченості перехідних металів та їх сполук. Із збільшенням температури намагніченість системи зменшується і при температурі Кюрі відбувається перехід в парамагнітну фазу. При зміні ширини зони під дією зовнішніх впливів чи легування залежність намагніченості від температури, побудована на рис.4, змінює вигляд. Із збільшенням ширини зони (цьому відповідає зростання тиску) зменшується значення магнітного моменту та температури Кюрі. Подібний ефект спостерігається для сполуки $MnSb_{0.12}As_{0.88}$ [6].

Знайдені нами залежності намагніченості системи від величини зовнішнього магнітного поля добре узгоджуються із експериментальними залежностями для сполук перехідних металів (див., наприклад, роботи [8, 9]).

Отримана залежність середнього магнітного моменту від величини зовнішнього магнітного поля при різних значеннях zJ/w якісно відтворює (див. рис.5) експериментальну залежність, знайдену в роботі [7] для сполуки $CoS_{2-x}Se_x$. Зазначимо, що зміна концентрації Se в цій сполуці приводить не до зміни концентрації електронів у 3d-зоні, а до зміни ширини зони, таким чином, до зміни відношення zJ/w . Як видно з виразу (5), перехід парамагнетик-феромагнетик може реалізуватися як за рахунок зміни

концентрації електронів, так і за рахунок зміни співвідношення між параметрами, що характеризують електронну підсистему. Зміна параметрів системи може відбутися внаслідок легування чи дії зовнішніх впливів: наприклад, прикладання зовнішнього тиску приводить до збільшення ширини зони, при цьому спонтанна намагніченість зменшується [6]. Відомо також (див., наприклад, [7]), що феромагнетизм в металічному CoS_2 зникає при заміщенні S на Se (це приводить до збільшення ширини 3d-зони) чи Co на Ni (це приводить до збільшення концентрації електронів у 3d-зоні). Експериментально встановлено [8], що в системі $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ феромагнітна поведінка має місце в області концентрацій $0 < x < 0.12$ при 0 К, температура Кюрі різко спадає із зростанням вмісту Se, величина спонтанної намагніченості при цьому зберігається. Отримані нами залежності намагніченості на чверть заповненої 3d-зони від магнітного поля та температури добре узгоджуються із експериментальними даними роботи [8].

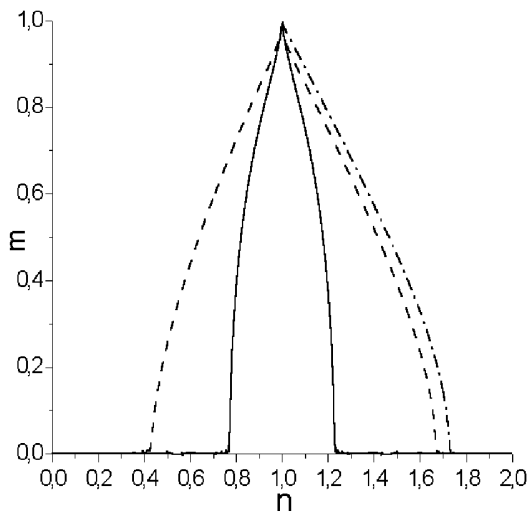


Рис.3. Залежність намагніченості системи від концентрації електронів n за відсутності зовнішнього магнітного поля при $zJ/w=1.2$, $kT/w=0.15$. Суцільна лінія відповідає значенням $\tau_1=\tau_2=0$, штрихована - $\tau_1=0.1$, $\tau_2=0$, штрих-пунктирна - $\tau_1=\tau_2=0.2$

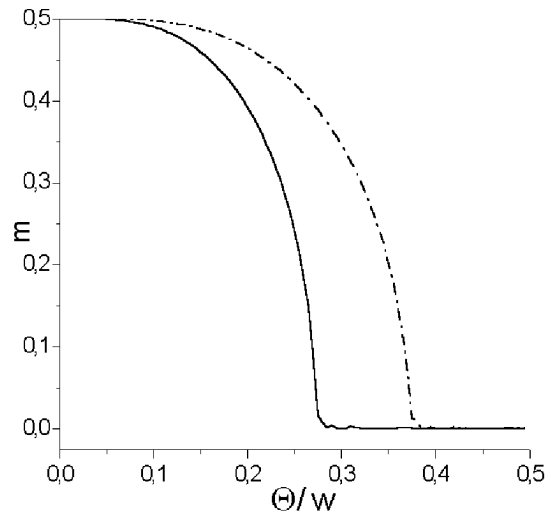


Рис.4. Залежність намагніченості системи від температури при концентрації електронів $n=0.5$ та $h=0$. Суцільна крива відповідає значенню $zJ/w=1.5$, штрих-пунктирна – значенню $zJ/w=1.8$.

На рис.6 показана залежність намагніченості від величини зовнішнього магнітного поля при різних значеннях концентрації електронів у менш ніж напів-заповненій зоні. Як видно з цього рисунка, в системі, котра характеризується великими (порівняно з шириною енергетичної зони) значеннями міжвузлового обмінного інтегралу і при нульовій температурі є феромагнітною (причому феромагнітний стан є ненасиченим), намагніченість повільно збільшується з ростом величини зовнішнього поля. Прикладами такої системи можуть бути магнітні шпінелі $\text{Mn}[\text{FeCr}]_2\text{O}_4$, $\text{Mn}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$, $\text{Mn}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$, залежність їх намагніченості від величини зовнішнього поля (див., наприклад, [10]) близька до показаної на рис.6. У вказаних сполуках величина спонтанної намагніченості змінюється із зростанням концентрації електронів у 3d-зоні (при заміні Cr на Fe) у повній відповідності з отриманим нами результатом.

Функція Гріна (2) дозволяє описати як випадок $n=1$, коли система при $U > 2w$ є діелектриком, так і випадок $n \neq 1$, тобто металічну систему, в якій може реалізуватися перехід парамагнетик-феромагнетик. Таким чином, запропоноване в роботі [2] наближення дозволяє коректно описати як електричні, так і магнітні властивості широкого класу сполук перехідних металів. Результати даної роботи вказують на важливу роль міжвузлової обмінної взаємодії у стабілізації феромагнітного впорядкування в системах із сильними внутрішньоатомними кулонівськими взаємодіями.

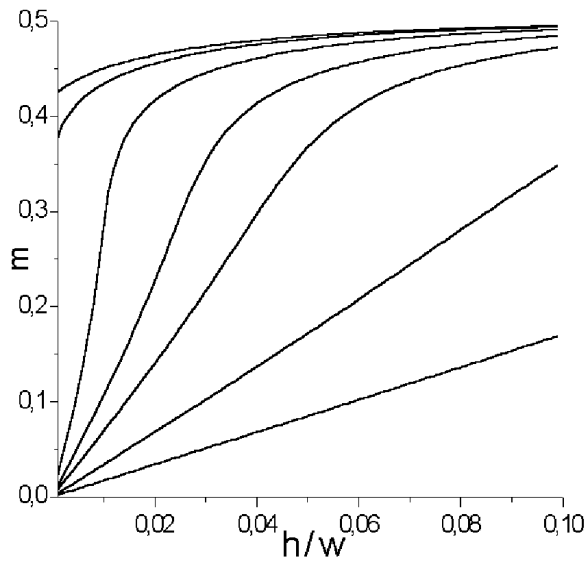


Рис.5 Залежність намагніченості системи від зовнішнього магнітного поля при концентрації електронів $n=0.5$ та температурі $kT/w=0.1$. Подані на рисунку криві відповідають значенням $z/w=0.01, 0.6, 0.9, 1, 1.1, 1.17, 1.2$ (від найнижчої до найвищої).

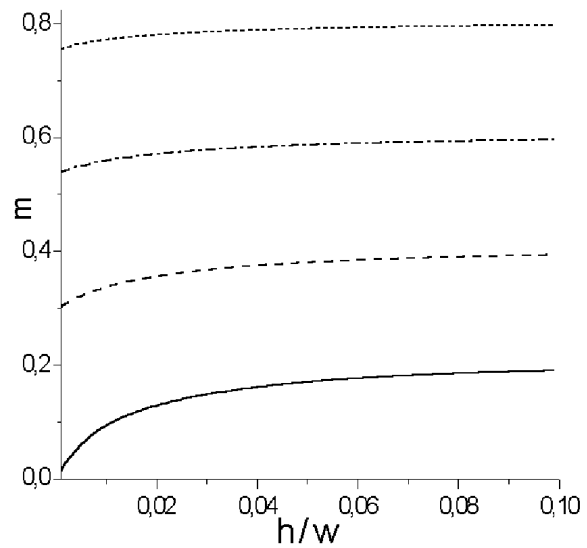


Рис.6. Залежність намагніченості системи від зовнішнього магнітного поля при $z/w=1.2$ та температурі $kT/w=0.1$. Подані на рисунку криві відповідають значенням концентрації $n=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ (від найнижчої до найвищої).

Автор висловлює вдячність проф. Дідуху Л.Д. за керівництво роботою.

Ferromagnetic ordering in the model which includes the correlated hopping and interatomic exchange interaction is investigated. The expressions for Green function, energy spectrum and magnetization of the system in the case of strong Coulomb correlation are obtained. These expressions allow to interpret the experimental data for the transition metal compounds.

Література

1. Дідух Л. Модель вузькозонного матеріалу з електронно-дірковою асиметрією // Журн. фіз. досл., 1997.-Т.1.- N 2.-С.241-250.
2. Didukh L. A modified form of the polar model of crystals // Acta Physica Polonica B, 2000.-vol.31.- No 12.- p.3097-3133.
3. Didukh L., Kramar O., Skorenky Yu. Ferromagnetic ordering in a generalized Hubbard model // Cond. Matt. Phys., 2001.- vol.4.- No.1(25).- p.101-108.
4. Didukh L., Kramar O., Skorenky Yu. Ground state energy of metallic ferromagnet in a generalized Hubbard model // phys. stat. sol. (b), 2002, - vol. 229.- No 3.- p1241-1254.
5. Kemeny G. The problem of magnetisation in a half-filled narrow energy band // Phys. Lett. A, 1967.-vol.24.- p.307-308.
6. Завадский Э.А., Вальков В.А. Магнитные фазовые переходы. – К.: Наукова думка, 1980. - 196 с.
7. Yasuoka H., Inoue N., Matsui M. and Adachi K. Microscopic origin of the metamagnetic transition in $\text{Co}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ - ^{59}Co NMR // Journ. Phys. Soc. Japan, 1979.- vol. 46.- No 2.- p.689-670.
8. Adachi K., Matsui M. Kawai M. Further investigations on magnetic properties of $\text{Co}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ Journ. Phys. Soc. Japan., 1979.- vol. 46.- No 5.- p.1474-1482.
9. Sudo S., Miyadai T. Weak ferromagnetism and antiferromagnetism in the insulator phase of $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ with pyrite structure // Journ. Phys. Soc. Japan. ,1985.- vol. 54, No 10.-p. 3934-3941.
10. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов.- Т.1. – М.: Мир, 1976. - 353 с.

Одержано 07.06.2001 р.