

К ТЕОРИИ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА МЕТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ

Р.О.Зайцев¹⁾

Российский научный центр "Курчатовский Институт", 123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 июня 2000 г.

На основе представления о сильном взаимодействии в одной и той же элементарной ячейке получены условия возникновения ферромагнетизма $3d$ -металлов кубической симметрии. Для количественного описания использована модель Хаббарда с бесконечным отталкиванием. Вычисления производятся в рамках нульпетлевого и однопетлевого приближения. Произведен анализ причин возникновения ферромагнетизма никеля и α -железа и его отсутствия в Pd, Pt, а также в γ -железе.

PACS: 05.70.Ce, 75.50.Bb, 76.30.Fc

Существование ферромагнетизма железа, кобальта и никеля обусловлено сильным внутриатомным взаимодействием. Согласно расчетам [1], эта энергия (энергия Хаббарда) для d -электронов Ni, Co и Fe равна, соответственно, 18.96, 17.77 и 16.54 эВ. Эта энергия значительно превышает энергию перехода $t^{i,k}(\mathbf{r})$ между ближайшими соседними атомами, так что ниже энергия Хаббарда считается бесконечной. Наиболее существенная часть гамильтониана имеет следующий вид:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}', \sigma} t^{i,k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{a}_{i,\sigma}^+(\mathbf{r}) \hat{a}_{k,\sigma}(\mathbf{r}') + \sum_{\mathbf{r}, \sigma, k} (\epsilon_k - \sigma H) \hat{a}_{i,\sigma}^+(\mathbf{r}) \hat{a}_{i,\sigma}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Индексы (i, k) принимают пять возможных значений, отвечающих различным кристаллическим индексам d -электронов. При этом не учитываются матричные элементы перехода на $4s$ -состояния, как несущественные для возникновения ферромагнетизма. Как показывают зонные расчеты (см., например, [2]), энергия кубической анизотропии несколько меньше, чем энергия перескока к ближайшим соседям. По этой причине, для простоты вычислений, все энергии одночастичных состояний считаются равными взятому с обратным знаком химическому потенциалу $\epsilon_k = -\mu$. Матрица туннельных переходов считается диагональной по кристаллическим индексам, а соответствующая одночастичная плотность состояний заменяется полуэллиптической плотностью состояний:

$$\sum_{\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}} t^{i,k}(\mathbf{r}) = \delta_{i,k} t(\mathbf{p}), \quad \sum_{\mathbf{p}} \delta(\epsilon - t_{\mathbf{p}}) = \frac{2}{\pi} \sqrt{1 - \epsilon^2}. \quad (2)$$

Операторы $\hat{a}_{i,\sigma}^+(\mathbf{r})$ и $\hat{a}_{k,\sigma}(\mathbf{r}')$ есть операторы рождения и уничтожения дырочных d -состояний. Произведение этих операторов определяет плотность дырок h_d , которая через условие электронейтральности связана с плотностью s -электронов (n_s), не превышающей единицу.

Таким образом, наша задача состоит в том, чтобы изучить заполнение дырочной оболочки $0 < h_d < 1$ для ГЦК никеля, $2 < h_d < 3$ для ОЦК и ГЦК железа, и внутри каждого из этих интервалов при $T = 0$ обнаружить область ферромагнитной неустойчивости. При этом мы не рассматриваем область $1 < h_d < 2$, поскольку ей соответствует ГЦК кобальт, который не существует при температуре ниже 723 К.

¹⁾ e-mail: zaitsev@mbslab.kiae.ru

После проведения диагонализации нулевого гамильтониана, соответствующего неперекрывающимся атомным состояниям, операторы рождения и уничтожения представляются в виде разложения по всевозможным переходам между N и $N + 1$ дырочным состояниям (см. [3]):

$$\hat{a}_{(m,\sigma)}^+(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} g_{\alpha}^{m,\sigma} \hat{X}_{\mathbf{r}}^{\alpha}, \quad \hat{a}_{(n,\sigma)}(\mathbf{r}) = \sum_{\beta} g_{\beta}^{n,\sigma} \hat{X}_{\mathbf{r}}^{\beta}. \quad (3)$$

Здесь индексы α, β отвечают взаимно обратным переходам $s \rightarrow p$, то есть $\beta(p, s) = -\alpha(s, p)$. Величины $g_{\alpha}^{m,\sigma}$ называются генеалогическими коэффициентами и вычисляются ниже. Уравнения для нахождения средних чисел заполнения n_m находим из определения температурной функции Грина, вычисленной для каждой пары сопряженных X -операторов (см. [4]):

$$D^{\alpha,\beta}(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}, \tau') = -\Theta(\tau - \tau') \langle X_{\mathbf{r}}^{\alpha}(\tau) X_{\mathbf{r}}^{\beta}(\tau') \rangle + \Theta(\tau' - \tau) \langle X_{\mathbf{r}}^{\beta}(\tau') X_{\mathbf{r}}^{\alpha}(\tau) \rangle.$$

Для вычисления одночастичной функции Грина используем простейшее однопетлевое приближение самосогласованного поля. В этом приближении компоненты Фурье одночастичной функции Грина $D_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p})$ — только множителями f_{β} отличаются от так называемой виртуальной функции Грина $G_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p})$, которая, в свою очередь, удовлетворяет уравнению типа Дайсона:

$$D_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}) = G_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}) f_{\beta}; \quad \left\{ \hat{G}_{\omega}^{-1}(\mathbf{p}) \right\}_{\beta}^{\alpha} = \{i\omega - \epsilon_m + \epsilon_s\} \delta(\alpha + \beta) - \Sigma_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}). \quad (4)$$

Здесь $\epsilon_m - \epsilon_s$ — энергия перехода, отвечающая номеру перехода α ; $\omega = T(2n + 1)\pi$.

При заданных номерах одночастичного перехода $\beta(m, s)$ каждый концевой множитель f_{β} , по определению, равен сумме средних чисел заполнения начального и конечного состояния. В то же время, в нашем приближении собственно-энергетическая часть есть сумма произведений концевого множителя на обобщенную матрицу перекоков и однопетлевой поправки, которая не зависит ни от частоты, ни от импульса:

$$f_{\alpha(s,m)} = n_s + n_m, \quad \Sigma^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}) = f_{\alpha} t_{\beta}^{\alpha}(\mathbf{p}) + \Sigma^{\alpha,\beta}, \quad t_{\beta}^{\alpha}(\mathbf{p}) = g_{\alpha}^{k,\sigma} t_s^{k,\sigma}(\mathbf{p}) g_{\beta}^{s,\sigma}. \quad (5)$$

Средние значения для чисел заполнения n_{N+1}^m конечных состояний m находим через диагональную компоненту при $\beta = -\alpha$:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0+} D^{\alpha,\beta}(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}, \tau + \delta) = \lim_{\delta \rightarrow 0+} T \sum_{\omega, \mathbf{p}} D_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}) \exp(i\omega\delta) = \\ = \langle X_{\mathbf{r}}^{\beta(m,s)} X_{\mathbf{r}}^{\alpha(s,m)} \rangle = \langle X_{\mathbf{r}}^{m,s} X_{\mathbf{r}}^{s,m} \rangle = \langle X_{\mathbf{r}}^{m,m} \rangle = n_{N+1}^m. \quad (6)$$

Уравнения (6) и (7) определяют все концевые множители $f(\alpha(s, m)) = n_s + n_m$, которые входят в определение диагональных компонент одночастичной функции Грина, которая, в свою очередь, выражается через всевозможные концевые множители, а также через однопетлевые собственно-энергетические части $\Sigma^{\alpha,\beta}$.

Наиболее простые уравнения для нахождения концевых множителей можно получить, если произвести усреднение T -произведения оператора уничтожения на линейную комбинацию из сопряженных X -операторов с произвольными коэффициентами $\gamma_{\alpha}^{m,\sigma}$:

$$-\langle \hat{T} \left\{ \hat{a}_{(n,\sigma)}(\mathbf{r}, \tau) \hat{Y}_{(m,\sigma)}(\mathbf{r}', \tau') \right\} \rangle = - \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha}^{n,\sigma} \gamma_{\beta}^{m,\sigma} \langle \hat{T} \left\{ \hat{X}_{\mathbf{r},\tau}^{\alpha} \hat{X}_{\mathbf{r},\tau'}^{\beta} \right\} \rangle.$$

Здесь использовано разложение оператора уничтожения (3) с помощью известных генеалогических коэффициентов $g_{\beta}^{n,\sigma}$. После перехода к пределу $\tau' \rightarrow \tau$, $\tau' > \tau$,

получаем уравнения для нахождения всех $N + 1$ -частичных чисел заполнения n_{N+1}^s :

$$\sum_{\alpha} g_{\alpha(m,s)}^{(k,\sigma)} n_{N+1}^s \gamma_{\alpha(s,m)}^{(k,\sigma)} = T \sum_{\alpha,\beta} g_{\alpha(m,s)}^{(k,\sigma)} \gamma_{\beta(s,m)}^{(k,\sigma)} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{\omega, \mathbf{p}} D_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}) \exp(i\omega\delta). \quad (7)$$

Если в этом соотношении положить $\gamma_{\beta(s,m)}^{(k,\sigma)} = g_{\beta(s,m)}^{(k,\sigma)}$, тогда получаем уравнение состояния.

Если ограничиться переходами между N - и $N + 1$ -дырочными состояниями, каждое из которых имеет соответствующую кратность вырождения R_- и R_+ , тогда для каждого целочисленного интервала изменения среднего числа дырок $[h_d] < h_d < [h_d] + 1$ уравнение состояния имеет следующий вид:

$$h_d = [h_d] + R_+ f K, \quad f = \frac{h_d - [h_d]}{R_-} + \frac{[h_d + 1] - h_d}{R_+} = \frac{1}{R_- + K(R_+ - R_-)}. \quad (8)$$

Квадратные скобки обозначают целую часть.

Температурная зависимость средних чисел заполнения выражается через полное число орбитальных состояний κ и функцию Ферми $n_F(\epsilon)$ от собственных значений виртуальной функции Грина (4):

$$K = \frac{1}{\kappa} \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\mathbf{p}} n_F(g^2 f \epsilon_{\mathbf{p}}^{(\lambda)} - \mu), \quad D_n = \frac{1}{\kappa} \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\mathbf{p}} \left(\epsilon_{\mathbf{p}}^{(\lambda)} \right)^n n'_F(f g^2 \epsilon_{\mathbf{p}}^{(\lambda)} - \mu). \quad (9)$$

Здесь $\epsilon_{\mathbf{p}}^{\lambda}$ – собственные значения матрицы переходов (1), совпадающие с уровнями энергии в приближении сильной связи; g^2 – сумма квадратов генеалогических коэффициентов, входящих в разложение (2).

Коэффициенты D_n входят в определение вариации уравнения состояния по величине внешнего магнитного поля δH :

$$\sum_{\alpha} \left(g_{\alpha(m,s)}^{(k,\sigma)} \right)^2 \delta n_s = (K + g^2 f D_1) \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 \delta f_{\alpha}^{\sigma} + f D_0 \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 \delta \Sigma_{\alpha}^{\sigma} - f g^2 D_0 \sigma \delta H^{\sigma} \quad (10)$$

Для того чтобы получить остальные уравнения для вариаций $N + 1$ -дырочных чисел заполнения δn_s , используем всевозможные наборы вспомогательных коэффициентов, которые удовлетворяют условию ортогональности к заданной совокупности генеалогических коэффициентов:

$$\sum_{\alpha} g_{\alpha(m,s)}^{(k,\sigma)} \gamma_{\alpha(s,m)}^{(k,\sigma)} = 0. \quad (11)$$

Используя эти условия, проварьируем уравнение (7), после чего находим соотношения, которые не зависят от вариации магнитного поля:

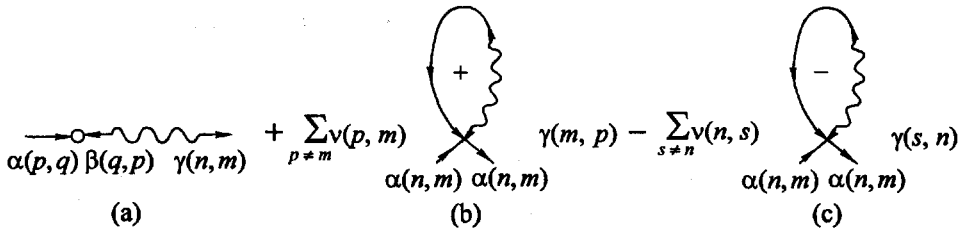
$$\sum_{\alpha} g_{\alpha(m,s)}^{(k,\sigma)} \delta n_{N+1}^s \gamma_{\alpha(s,m)}^{(k,\sigma)} = K \sum_{\alpha} g_{\alpha(m,s)}^{(k,\sigma)} \gamma_{\alpha(s,m)}^{(k,\sigma)} \delta f_{\alpha}^{\sigma} + A \sum_{\alpha} g_{\alpha(m,s)}^{(k,\sigma)} \gamma_{\alpha(s,m)}^{(k,\sigma)} \delta \Sigma_{\alpha}^{\sigma}, \quad (12)$$

где новый коэффициент A при $H = 0$ выражается через уровни энергии $\epsilon_{\mathbf{p}}^{(\lambda)}$ приближения сильной связи:

$$A = \frac{1}{g^2 \kappa} \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\mathbf{p}} \frac{n_F(f g^2 \epsilon_{\mathbf{p}}^{(\lambda)} - \mu) - n_F(-\mu)}{\epsilon_{\mathbf{p}}^{(\lambda)}}. \quad (13)$$

Уравнения для $\delta \Sigma_{\alpha}^{\sigma}$ получаем непосредственно из их определения через интегралы от функции Грина, – так называемое однопетлевое приближение:

$$\delta \Sigma_{\alpha}^{(\sigma)} = -[QW_{\alpha,\beta} - D_1 U_{\alpha,\beta}] \delta \Sigma_{\beta}^{(\sigma)} + g^2 D_2 U_{\alpha,\beta} \delta f_{\beta}^{(\sigma)} - \sigma \delta H R_{\alpha} D_1. \quad (14)$$



Нульпетлевая (а) и однопетлевые (b) and (c) собственно-энергетические части

Компоненты вектора R_α , а также матрицы $W_{\alpha,\beta}$ и $U_{\alpha,\beta}$ выражаются через численные значения матрицы \hat{S} , построенной в соответствии с определением матрицы собственной энергии (см. формулу (5), а также рисунок):

$$R_\alpha = \sum_\beta S_{\alpha,\beta}, \quad U_{\alpha,\beta} = R_\alpha \frac{g_\beta^2}{g^2}, \quad W_{\alpha,\beta} = U_{\alpha,\beta} - S_{\alpha,\beta} = \sum_\gamma S_{\alpha,\gamma} \frac{g_\beta^2}{g^2} - S_{\alpha,\beta}, \quad g^2 = \sum_\gamma g_\gamma^2. \quad (15)$$

Коэффициент Q удается связать с величиной K , которая входит в уравнение состояния (9) при $H = 0$:

$$Q = \frac{1}{fg^2\kappa} \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_P [n_F(fg^2\epsilon_P^{(\lambda)} - \mu) - n_F(-\mu)] = \frac{1}{fg^2} [K - n_F(-\mu)]. \quad (16)$$

В случае никеля, когда система резонирует между пустыми и однодырочными состояниями, все генеалогические коэффициенты равны единице, а вариация конечных множителей совпадает с вариацией однодырочных чисел заполнения:

$$\delta n_I^\sigma = \delta f^\sigma, \quad \hat{S} = \hat{U} = 1, \quad \hat{W} = 0. \quad (17)$$

Подстановка этих соотношений в основные уравнения (10), (12) и (14) позволяет определить вариацию конечных множителей и чисел заполнения.

Требование разрешимости соответствующей однородной системы уравнений при нулевой вариации магнитного поля позволяет найти условие возникновения ферромагнетизма:

$$1 - K = fD_1 + D_1(1 - K) - f(D_0D_2 - D_1^2), \quad (18)$$

В пределе $T = 0$ все коэффициенты выражаются через интегралы от плотности состояний:

$$K = \int_{-\infty}^{\nu} \rho(\epsilon) d\epsilon, \quad fD_k = -\nu^k \rho(\nu), \quad \nu = \mu/f. \quad (19)$$

В модели полуэллиптической плотности состояний, когда $\rho(\epsilon) = 2\sqrt{1 - \epsilon^2}/\pi$, имеем следующее условие:

$$K = \frac{\alpha - \sin\alpha}{2\pi}, \quad fD_1 = \frac{\sin\alpha}{\pi}, \quad \frac{1 - K}{-(2\kappa - 1)K^2 + (2\kappa - 2)K + 2} = \frac{\sin\alpha}{\pi}. \quad (20)$$

При заданной кратности вырождения 2κ последнее уравнение определяет критическую величину K_c , которая соответствует критической концентрации

$$h_{dc} = 2\kappa K_c / [1 + (2\kappa - 1)K_c].$$

При $\kappa = 5$ получаем две критические точки: $K_{c1} = 0.1161$, то есть $h_{c1} = 0.5671$, и $K_{c2} = 0.295$, то есть $h_{c2} = 0.8071$. (Качественно совпадающие результаты получены в работе [5].)

В случае железа, когда система резонирует между двухдырочными и трехдырочными состояниями, имеем три независимых генеалогических коэффициента $\mathbf{g} = (1, \sqrt{2/3}, 1/\sqrt{3})$, так что в качестве двух независимых взаимно ортогональных векторов можно выбрать $\gamma_1 = (1, 0, -\sqrt{3})$ и $\gamma_2 = (\sqrt{3}, -2\sqrt{2}, 1)$.

Вариации трехдырочных состояний, относящихся к четырем различным проекциям спина $S_z = \pm 3/2$ и $S_z = \pm 1/2$, выражаем через вариацию трех конечных множителей:

$$\delta n_{(III)}^{(3\sigma/2)} = \sum_{\alpha=1}^3 \delta f_{(k,\alpha)}^{(\sigma)}, \quad \delta n_{(III)}^{(\sigma/2)} = \delta f_{(k,2)}^{(\sigma)}. \quad (21)$$

Можно заметить, что конечные множители не зависят от номера орбитального состояния (\mathbf{k}).

Непосредственное вычисление однопетлевых собственно-энергетических частей в согласии 1b с рисунком) и с) позволяет выразить каждую через три независимых интеграла, каждый из которых пропорционален одному из квадратов генеалогических коэффициентов. В результате после чего находим матрицы (15), которые входят в уравнения (14):

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} 0; & 0; & 1 \\ 0; & 2; & -1 \\ 3; & -2; & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{R} = (1, 1, 1); \quad \hat{W} = \begin{pmatrix} 1/2; & 1/3; & -5/6 \\ 1/2; & -5/3; & 7/6 \\ -5/2; & 7/3; & 1/6 \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Подстановка этих соотношений и матриц в основные уравнения (10) и (14) позволяет определить вариацию конечных множителей и чисел заполнения.

Требование разрешимости этой системы уравнений при нулевой вариации магнитного поля есть условие обращения в нуль соответствующего определителя:

$$1 = -2Q, \quad 1 = 3Q, \quad K = 1,$$

$$K(1 - K) = g^2 f D_1 \left(\frac{2}{3} + K \right) + K(1 - K) D_1 + f g^2 \left(\frac{2}{3} + K \right) (D_2 D_0 - D_1^2). \quad (23)$$

В нашем случае имеем: $g^2 = 12$, $R_- = 30$, $R_+ = 40$. Обратный конечный множитель есть линейная функция от K :

$$\frac{1}{f} = 30 + 10K, \quad K = \frac{\alpha - \sin \alpha}{2\pi}, \quad f g^2 D_1 = \frac{\sin \alpha}{\pi}, \quad h_d = 6 \frac{1 + K}{3 + K}. \quad (24)$$

Подстановка этих соотношений в уравнение (23) позволяет представить ее правую часть в виде функции от K и от α , которые связаны между собой через уравнение состояния (24). Решение этих уравнений определяет значения параметров α и K , которым отвечает критическое число дырок, выше которого ферромагнитная неустойчивость не возникает. Можно заметить, что неподвижные полюсные особенности при $Q = 1/3$, $Q = 1/2$ и $K = 1$ не имеют отношения к ферромагнитной неустойчивости, поскольку соответствующие собственные векторы ортогональны вектору возмущений однородного магнитного поля.

Численное решение уравнения (23) вместе с уравнением состояния при $T = 0$ для полуэллиптической плотности состояний (3) дает единственный корень: $\alpha_c = 2.6938$, $K_c = 0.3583$, так что ферромагнитная неустойчивость существует в

ограниченной области концентраций: $2 < h_d < h_{c1} = 2.428$. Этот интервал несколько больше того, что дает нульпетлевое приближение: $2 < h_d < h_{c0} = 2.3388$.

Полученный результат имеет отношение к ферромагнетизму объемно-центрированного α -железа, которое имеет магнитный момент насыщения, равный $2.2\mu_B$. Что же касается неферромагнитной фазы γ -железа, то, согласно измерениям, число электронов на d -оболочке ГЦК железа составляет примерно 7.5, так что число дырок равно 2.5.

Таким образом, существование ферромагнетизма α -железа объясняется тем, что число дырочных состояний (≈ 2.2) находится внутри интервала существования ферромагнитной неустойчивости. Отсутствие ферромагнетизма γ -железа объясняется тем, что количество дырок на $3d$ -оболочке ≈ 2.5 превышает критическое значение, полученное как в нульпетлевом, так и в однопетлевом приближениях.

Общие уравнения (10)–(14) можно использовать и для кобальта, у которого число дырок заключено в интервале от единицы до двух. В результате находим область $1 < h_c < 1.585$, где система должна находиться в ферромагнитной фазе. Однако полученное критическое значение h_c , относящееся к $T = 0$, невозможно сравнить с экспериментом на Co, поскольку его кристаллическая кубическая ГЦК фаза существует, начиная с температур $T > T^* = 723$ К, а ферромагнетизм исчезает при $T = T_c = 1440$ К.

Предлагаемая теория качественно объясняет магнитные свойства металлов Ni, Pd и Pt. Все они имеют кубическую элементарную ячейку ГЦК-типа. Суммарное число электронов проводимости равно 10, а число электронов на незаполненной s -оболочке не превышает единицу. Согласно зонным расчетам [2], число s -электронов на незаполненной s -оболочке составляет: 0.81, 0.59, 0.94 соответственно для Ni, Pd и Pt. Отсюда можно заключить, что число дырочных d -состояний (h_d) также равно 0.81, 0.59 и 0.94. Число дырочных состояний никеля является промежуточным между h_d для палладия и платины и поэтому Pd и Pt по своей концентрации дырок находятся вне области существования ферромагнитной неустойчивости, в то время как промежуточная величина дырочной концентрации Ni находится внутри области существования ферромагнитной неустойчивости. Как следует из сравнения с результатами зонных расчетов, мы получаем несколько меньшие критические значения $h_{c1} = 0.567$ и $h_{c2} = 0.807$. Однако общепринятое значение магнитного момента насыщения для Ni, составляющее $\mu_B = 0.6$, не противоречит нашим расчетам и находится внутри рассчитанного интервала существования магнитного упорядочения.

Настоящая работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и написана в согласии с Проектом # 98-02-17388.

-
1. C.F.Fischer, Atomic Data 4, 301 (1972).
 2. W.A.Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, San Francisco, 1980; У.Харрисон, *Электронная структура твердых тел*, Мир, Москва, 1983].
 3. J.Hubbard, Proc. Roy. Soc. London A277, 237 (1963).
 4. P.O.Зайцев, ЖЭТФ 112, 2223 (1997) [JETP 85, 1218 (1997)].
 5. W.Nolting, W.Borgiel, V.Dose, Th.Fauster, Phys. Rev. B40, 5015 (1989).