

К ТЕОРИИ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА МЕТАЛЛОВ С ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ПЛОТНО УПАКОВАННОЙ РЕШЕТКОЙ

Р.О.Зайцев

Российский научный центр "Курчатовский институт"
123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 июня 1999 г.

После переработки 13 августа 1999 г.

На основе представления о сильном взаимодействии в одной и той же элементарной ячейке установлена возможность появления ферромагнитной неустойчивости в гексагональной системе с плотной упаковкой. Получены условия возникновения спиновой и орбитальной неустойчивости в зависимости от степени заполнения $2xy, x^2 - y^2$ -оболочки. Полученная физическая картина имеет прямое отношение к ферромагнетизму гексагонального и кубического кобальта, который имеет наиболее высокую температуру Кюри равную 1396 К.

PACS: 75.10.Jm, 75.30.-m

В настоящей работе используется основная идея Хаббарда [1] о возможности точного учета сильного внутриатомного отталкивания, которое ниже считается бесконечным. В следующем приближении учитываются перескоки между ближайшими атомами, находящимися в узлах кристаллической решетки. Нашей задачей является нахождение самосогласованных уравнений для нахождения чисел заполнения в зависимости от температуры, электронной плотности и внешнего магнитного поля.

Согласно условию электронейтральности разность между числом дырок (n_h) на четырехкратно-вырожденной $2xy, x^2 - y^2$ -оболочке и числом электронов на $4s$ -оболочке (n_s) для кобальта равна единице: $n_h = n_s + 1$. Наблюдаемый магнитный момент по различным оценкам составляет $1.6 \div 1.75 \mu_B$ [2], так что $n_h < 2$.

Мы пренебрегаем гибридизацией s - и d -состояний, так что ниже будет рассмотрен полный интервал изменения числа дырок $0 < n_h < 2$, что позволит нам изучить возможность существования ферромагнетизма для гипотетической модели гексагонального никеля, для которого $n_h = n_s < 2$.

При изучении кобальта и никеля с ГЦК элементарной ячейкой необходимо рассмотреть четырехкратно-вырожденную $3z^2 - r^2, x^2 - y^2$ -оболочку, где есть спиновое, но отсутствует орбитальное вырождение. По этой причине все полученные ниже общие результаты, связанные со спиновой неустойчивостью гексагонального кобальта и никеля, оказываются справедливыми также и для соответствующих ГЦК элементов.

Предположим, что перескоки происходят между соседними атомами, каждый из которых имеет волновую функцию, пропорциональную одной из компонент $2xy$ или $x^2 - y^2$. Для изучения магнитных свойств, связанных с орбитальным расщеплением, необходимо использовать такие линейные комбинации атомных волновых функций, которые диагонализуют атомный гамильтониан. Этому условию удовлетворяют две комплексно-сопряженные волновые функции $(x \pm iy)^2$, имеющие различную энергию в заданном магнитном поле ($= \pm 2H$), где магнитное поле измеряется в энергетичес-

ких единицах. Матрица перескоков между ближайшими ионами $t_n^m(\mathbf{r})$ не зависит от спинного индекса σ , но существенно зависит от орбитальных индексов m и n .

Вводя операторы рождения $\hat{a}_{(m,\sigma)}^+(\mathbf{r})$ и уничтожения $\hat{a}_{(n,\sigma)}(\mathbf{r})$ дырочных состояний в ячейке с координатами \mathbf{r} , запишем гамильтониан взаимодействия через матрицу переходов между соседними атомами:

$$\hat{H} = \sum_{m,n,\sigma,\mathbf{r},\mathbf{r}'} t_n^m(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \hat{a}_{(m,\sigma)}^+(\mathbf{r}) \hat{a}_{(n,\sigma)}(\mathbf{r}') - \sum_{m=\pm,\sigma,\mathbf{r}} (\mu + \sigma H + 2mH) \hat{a}_{(m,\sigma)}^+(\mathbf{r}) \hat{a}_{(m,\sigma)}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

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

$$\hat{a}_{(m,\sigma)}^+(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} g_{\alpha}^{m,\sigma} \hat{X}_{\mathbf{r}}^{\alpha}, \quad \hat{a}_{(n,\sigma)}(\mathbf{r}) = \sum_{\beta} g_{\beta}^{n,\sigma} \hat{X}_{\mathbf{r}}^{\beta}. \quad (2)$$

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. В простейшем случае, когда мы имеем дело с переходами между полностью заполненной (бездырочной) и девятиэлектронной (однодырочной) оболочками, генеалогические коэффициенты равны единице, а обратная матрица виртуальной функции Грина имеет следующий вид:

$$\hat{G}^{-1} = \begin{matrix} & A_+ & & A_- & & B_+, B_- \\ \begin{matrix} A_+ \\ A_- \end{matrix} & \left(\begin{array}{ccc} i\omega - \epsilon_a^+ - f_a^{(+)} \Upsilon_{\mathbf{p}} & -f_a^{(+)} \beta & A & B \\ -f_a^{(-)} \gamma & i\omega - \epsilon_a^- - f_a^{(-)} \Upsilon_{\mathbf{p}} & C & D \end{array} \right) & & & & \end{matrix}. \quad (3)$$

Здесь введено внешнее магнитное поле H , $\epsilon_{a,b}^m = \epsilon_{a,b} - 2mH - \sigma H$, $2m = \pm 2$ — величина проекции орбитального момента. Так называемые концевые множители $f_{a,b}^{(\sigma,\pm)}$ выражаются через средние числа заполнения пустых, n_0 , и одночастичных, $n_{a,b}^{(\sigma,\pm)}$, состояний:

$$f_{a,b}^{(\sigma,\pm)} = n_0 + n_{a,b}^{(\sigma,\pm)}. \quad (4)$$

Коэффициенты β, γ выражаются через угол разворота углов элементарной ячейки $\varphi = \pi/3$:

$$\begin{aligned} \Upsilon_{\mathbf{p}} &= \cos(p_x) + \cos\left(\frac{1}{2}p_x + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y\right) + \cos\left(\frac{1}{2}p_x - \frac{\sqrt{3}}{2}p_y\right), \\ \beta = \gamma^* &= \cos(p_x) + e^{4i\varphi} \cos\left(\frac{1}{2}p_x + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y\right) + e^{-4i\varphi} \cos\left(\frac{1}{2}p_x - \frac{\sqrt{3}}{2}p_y\right), \end{aligned} \quad (5)$$

те же, что и в матрице перескоков для приближении сильной связи. В данном случае матричные элементы вычисляются по атомным волновым функциям, принадлежащим орбитальному моменту $l = 2$ и отличающимся знаком его проекции $l_z = \pm 2$.

Матричные элементы перехода между слоями в ГПУ решетке A, B, C, D пропорциональны четвертой степени синуса угла между осью c и вектором, соединяющим ближайшие атомы между слоями. Эта величина близка к $1/9$, так что для используемых волновых функций $(x \pm iy)^2$ переходами между слоями можно пренебречь и ниже производить рассмотрение только в плоскости xy .

Для установления условий ферромагнитной неустойчивости необходимо записать уравнения состояния с учетом зависимости от спинового ($\sigma = \pm$) и орбитального ($m = \pm$) индексов. Вычисляя диагональные матричные элементы матрицы (3), получаем замкнутую систему уравнений для четырех чисел заполнения:

$$n_m^{(\sigma)} = f_m^{(\sigma)} \sum_{p, \lambda = \pm} A_p^{(\text{sgn}(m\lambda))} n_F(\xi_p^\lambda); \quad f_m^{(\sigma)} = n_0 + n_m^{(\sigma)}; \quad n_0 + \sum_{\sigma, m = \pm} n_m^{(\sigma)} = 1. \quad (6)$$

Последнее соотношение есть условие нормировки, которое обозначает, что мы учитываем переходы только между бездырочными (0) и однодырочными состояниями. Нормальные координаты и спектр возбуждений выражаются только через внешнее поле и концевые множители:

$$A_p^{(\pm)} = \frac{1}{2} \left\{ 1 \pm \frac{r_p}{\sqrt{r_p^2 + 4\Phi_+^\sigma \Phi_-^\sigma \Delta_p}} \right\}; \quad r_p = -4H + \Upsilon_p (\Phi_+^\sigma - \Phi_-^\sigma); \quad (7)$$

$$\xi_p^{(\pm)} = \frac{1}{2} \Upsilon_p (\Phi_+^{(\sigma)} + \Phi_-^{(\sigma)}) \pm \sqrt{\frac{r_p^2}{4} + \Phi_+^{(\sigma)} \Phi_-^{(\sigma)} \Delta_p} - \sigma H - \mu;$$

$$\Delta_p = \Upsilon_p^2 - 3\Pi_p, \quad p_1 = p_x, \quad p_2 = \frac{p_x}{2} + \frac{p_y \sqrt{3}}{2}, \quad p_3 = \frac{p_x}{2} - \frac{p_y \sqrt{3}}{2};$$

$$\Phi_\pm^{(\sigma)} = f_\pm^{(\sigma)} = n_0 + n_{f, \pm}^{(\sigma)}; \quad \Upsilon_p = \sum_{k=1}^3 \cos p_k; \quad \Pi_p = \sum_{k, n; k > n} \cos p_k \cos p_n. \quad (8)$$

Полученные уравнения решают задачу о вычислении всех чисел заполнения в предположении о бесконечной величине энергии Хаббарда и в нулевом приближении самосогласованного поля.

Несколько более сложной оказывается ситуация, когда система резонирует между четырьмя однодырочными и тремя высокоспиновыми двухдырочными состояниями со спином 1 и с новыми числами заполнения n_{II}^0 и n_{II}^σ [3]. В этом случае операторы рождения и уничтожения выражаются через X -операторы с помощью четырех генеалогических коэффициентов: $g_{(1,m)} = \text{sgn}(m)$, $g_{(2,m)} = \text{sgn}(m)/\sqrt{2}$, а правая сторона уравнений самосогласования зависит от единственной комбинации:

$$\Phi_m^{(\sigma)} = g_{(1,m)}^2 f_{(1,m)}^{(\sigma)} + g_{(2,m)}^2 f_{(2,m)}^{(\sigma)}, \quad f_{(1,m)}^{(\sigma)} = n_{II}^{(\sigma)} + n_{(I,-m)}^{(\sigma)}; \quad f_{(2,m)}^{(\sigma)} = n_{II}^{(0)} + n_{(I,-m)}^{(-\sigma)}. \quad (9)$$

Соответственно этому уравнение состояния имеет следующий вид:

$$g_{(1,m)}^2 n_{II}^{(\sigma)} + g_{(2,m)}^2 n_{II}^{(0)} = \Phi_m^{(\sigma)} R_m^{(\sigma)} = \Phi_m^{(\sigma)} \sum_{p, \lambda = \pm} A_p^{(\text{sgn}(m\lambda))} n_F(\xi_p^\lambda). \quad (10)$$

Недостающие уравнения запишем с помощью двух пар вспомогательных коэффициентов $\gamma_{(1,m)}$ и $\gamma_{(2,k)}$, удовлетворяющих условиям ортогональности:

$$g_{(1,m)} \gamma_{(1,m)} + g_{(2,m)} \gamma_{(2,m)} = 0. \quad (11)$$

В правой стороне этих уравнений фигурирует та же функция $R_m^{(\sigma)}$, что и в уравнениях (10). В результате получаем следующее соотношение:

$$g_{(1,m)} \gamma_{(1,m)} n_{II}^{(\sigma)} + g_{(2,m)} \gamma_{(2,m)} n_{II}^{(0)} = \left[g_{(1,m)} \gamma_{(1,m)} f_{1,m}^{(\sigma)} + g_{(2,m)} \gamma_{(2,m)} f_{2,m}^{(0)} \right] R_m^{(\sigma)}. \quad (12)$$

Можно заметить, что уравнения (12) с учетом условия ортогональности (11) и естественного условия для вариации чисел заполнения для состояний с нулевой проекцией спина $\delta n_{II}^{(0)} = 0$ приводят к соотношениям, которые в линейном приближении по δH не зависят явно от величины приложенного поля:

$$\delta n_{II}^{(\sigma)} \left[1 - R_m^{(\sigma)} \right] = \left[\delta n_{I,-m}^{(\sigma)} - \delta n_{I,-m}^{(-\sigma)} \right] R_m^{(\sigma)}. \quad (13)$$

Таким образом, вариация двухдырочных чисел заполнения антисимметрична по спиновому индексу и может быть исключена из левой стороны уравнения состояния (10):

$$g_{(1,m)}^2 \delta n_{II}^{(\sigma)} = \frac{1}{2} \left(\delta \Phi_m^{(\sigma)} - \delta \Phi_{-m}^{(\sigma)} \right) L_m^{(\sigma)} + \frac{1}{2} \left(\delta \Phi_m^{(\sigma)} + \delta \Phi_{-m}^{(\sigma)} \right) S_m^{(\sigma)} + \delta \Phi_m^{(\sigma)} R_m^{(\sigma)}. \quad (14)$$

Здесь определены три коэффициента, которые в пределе нулевого внешнего поля не зависят ни от спиновых, ни от орбитальных индексов:

$$R_m^{(\sigma)} = R = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, p} n_F(\xi^\lambda(\mathbf{p})); \quad S_m^{(\sigma)} = Q_s = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, p} [\xi^\lambda(\mathbf{p}) + \mu] n_F'(\xi^\lambda(\mathbf{p})); \quad (15)$$

$$L_m^{(\sigma)} = Q_l = - \sum_p \frac{\Upsilon_p}{2\sqrt{\Upsilon_p^2 - 3\Pi_p}} \left\{ n_F \left[\xi_p^{(-)} \right] - n_F \left[\xi_p^{(+)} \right] \right\}. \quad (16)$$

К этим соотношениям необходимо добавить уравнение состояния, а также вид энергий возбуждений при $H = 0$:

$$n_h = [n_h] + \beta_h f_h R; \quad \xi_{(p)}^{(\pm)} = g^2 f_h \left(\Upsilon_p \pm \sqrt{\Upsilon_p^2 - 3\Pi_p} \right) - \mu. \quad (17)$$

Разделяя уравнения на четные и нечетные по спиновому индексу, которые приводят к нечетным и четным решениям по знаку проекции орбитального момента, находим условия разрешимости в следующем общем виде:

$$R(1 - R) = Q_s(\gamma_s + R), \quad R(1 - R) = Q_l(\gamma_l + R). \quad (18)$$

Функция R и коэффициенты $f_h, \beta_h, \gamma_{s,l}, g^2$ были вычислены для каждого целочисленного интервала изменения числа дырок n_h и приведены в таблице.

Интервал	R	f_h	β_h	γ_s	γ_l	g^2
$0 < n_h < 1$	$n_h/(4 - 3n_h)$	$1 - 3n_h/4$	4	0	0	1
$1 < n_h < 2$	$4(n_h - 1)/(2 + n_h)$	$(2 + n_h)/12$	3	1/3	-1	3/2
$2 < n_h < 3$	$3(n_h - 2)/(6 - n_h)$	$(6 - n_h)/12$	4	-4/3	0	3/2
$3 < n_h < 4$	$4(n_h - 3)/(3n_h - 8)$	$(3n_h - 8)/4$	1	-1	-1	1

При $T = 0$ условие возникновения ферромагнетизма определяется через плотность состояний на поверхности Ферми, при $\bar{\mu} = \mu/f_h$:

$$R(1 - R) = -\mu \frac{1}{2} \sum_{\lambda, p} \delta \left(\xi_p^{(\lambda)} \right) (\gamma_s + R) = -\bar{\mu} \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \rho^{(\lambda)} (\epsilon = \bar{\mu}) (\gamma_s + R). \quad (19)$$

Все общие соотношения (15)–(19), относящиеся к спиновой неустойчивости, применимы также и к ГЦК элементам Co и Ni, достаточно положить $Q_l = 0$ и произвести вычисление спектра элементарных возбуждений при $H = 0$:

$$\xi_p^{(\pm)} = f_h \left(\Upsilon_p \pm \sqrt{\Upsilon_p^2 - 3\Pi_p} \right) - \mu,$$

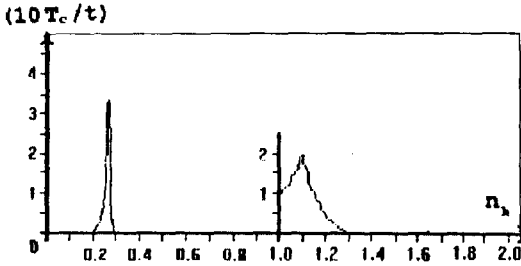
где

$$\Upsilon_{\mathbf{p}} = \cos p_x \cos p_y + \cos p_y \cos p_z + \cos p_z \cos p_x; \quad \Pi_{\mathbf{p}} = \cos p_x \cos p_y \cos p_z \sum_{k=x,y,z} \cos p_k. \quad (20)$$

Исследование условий возникновения спиновой и орбитальной неустойчивостей для гексагональной системы требует вычисления двух плотностей состояний

$$\rho^{(\pm)}(\epsilon) = \sum_{\mathbf{p}} \delta \left(\epsilon - \Upsilon_{\mathbf{p}} \mp \sqrt{\Upsilon_{\mathbf{p}}^2 - 3\Pi_{\mathbf{p}}} \right).$$

Подставляя сюда определение функций $\Upsilon_{\mathbf{p}}$ и $\Pi_{\mathbf{p}}$ из (8), определяем систему особых точек внутри области ($0 < p_{2,3} < 2\pi$).



Зависимость температуры ферромагнитного перехода от числа дырок n_h , приходящихся на одну элементарную ячейку (схематическое изображение)

При малом числе дырок ($n_h \ll 1$), когда их энергия близка к минимальному значению равному -3 , система имеет тенденцию к ферромагнетизму. Однако ни спиновой, ни орбитальной неустойчивости здесь не возникает. Причиной этому является малость произведения плотности состояний на величину минимальной энергии в этой точке по сравнению с единицей ($\approx 1/3$). При повышении энергии до уровня шести эквивалентных седловых точек ($\approx -2\frac{1}{16}$) плотность состояний резко возрастает, что приводит к возможности выполнения условия спиновой неустойчивости (19). Таким образом, в области $n_h < 1$ орбитальная неустойчивость не возникает, в то время как спиновая неустойчивость должна осуществляться в узкой области концентраций, когда поверхность Ферми проходит вблизи шести седловых точек.

Совершенно иная физическая ситуация возникает для области $1 < n_h < 2$. Здесь система резонирует между двумя группами магнитных состояний. Одна группа имеет спин 1, а другая относится к половинному спину, так что при положительной амплитуде рассеяния возбуждений с противоположными спинами система переходит в ферромагнитное состояние (см. рисунок).

При малом отклонении числа дырок от единицы ($n_h - 1 \ll 1$) правая сторона уравнения (19) $\approx 1/9$, в то время как левая сторона обращается в нуль по линейному закону $\approx (n_h - 1)$, так что в этой области при низкой температуре система оказывается ферромагнитной. При дальнейшем увеличении концентрации дырок происходит резкое возрастание правой стороны уравнения (19), связанное с приближением ферми-поверхности к шести седловым особым точкам.

Соответственно этому, для числа дырок, превышающих единицу, спиновый ферромагнетизм существует в достаточно широкой области концентраций от единицы до некоторого критического значения до тех пор, пока средняя энергия дырок на поверхности Ферми остается отрицательной. При положительных значениях энергии

возбуждений происходит увеличение орбитальной части восприимчивости, однако орбитального упорядочения не возникает ни при каких условиях.

Полученная физическая картина имеет прямое отношение к ферромагнетизму гексагонального кобальта. Наблюдаемый магнитный момент для кобальта составляет $1.6 \div 1.75 \mu_B$. По нашим оценкам, уровень Ферми, отвечающий особенностям ван Хова, соответствует $n_h \approx 4/3$. Недостающую разницу $\approx 0.27 \div 0.42$ следует отнести к поправке за счет орбитального расщепления.

Следует также заметить, что гексагональные образцы никеля не являются ферромагнетиками. Это явление также находит качественное объяснение, поскольку для $n_h < 1$ ферромагнитное упорядочение возникает только, если поверхность Ферми проходит вблизи ван-ховских особенностей седлового типа.

При изучении фазовой диаграммы ГЦК кобальта мы обнаруживаем качественно эквивалентную ситуацию. При малом числе возбуждений ($n_h - 1 \ll 1$) трехмерная поверхность Ферми имеет почти сферическую форму, так что плотность состояний оказывается пропорциональной первой степени импульса Ферми. Левая сторона уравнения (19) пропорциональна первой степени числа возбуждений ($n_h - 1 \ll 1$), так что она обращается в нуль значительно быстрее правой стороны, которая при $\gamma_s = 1/3$ и $T = 0$ пропорциональна плотности состояний. Таким образом, при $T = 0$ правая сторона (19) превышает левую, что соответствует ферромагнитной неустойчивости. С увеличением энергии возбуждений плотность состояний, соответствующая спектру (20), возрастает, а затем проходит через максимум, так что температура Кюри зависит от концентрации качественно так же, как и для гексагональной решетки.

Таким образом, предположение об одновременном заполнении $x^2 - y^2$ и $2xy$ -оболочек гексагонального кобальта приводит к магнитной фазовой диаграмме, которая качественно эквивалентна фазовой диаграмме ГЦК кобальта, где происходит одновременное заполнение $x^2 - y^2$ и $3z^2 - r^2$ -оболочек. Существование ван-ховских точек, принадлежащих области, где выполняются условия ферромагнитной неустойчивости, приводит к заметному увеличению температуры ферромагнитного перехода для кубического кобальта. Этот общий результат согласуется с экспериментом (см. [4]).

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

-
1. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **277**, 237 (1964).
 2. J. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, New York, 1963 [Русский перевод: Дж. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, М: Изд. Металлургия, 1988].
 3. Р. О. Зайцев, ЖЭТФ **112**, 2223 (1997); [JETP **85**, 1218 (1997)].
 4. E. O. Wollan, Phys. Rev. **117**, 387 (1960).