

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛУБЕСКОНЕЧНОЙ МОДЕЛИ ФАЛИКОВА—КИМБОЛЛА

С. Ю. Давыдов

Рассмотрена полубесконечная модель Фаликова—Кимболла с антиферромагнитным взаимодействием ближайших соседей в пределе бесконечно узкой зоны. Построена фазовая диаграмма и получены аналитические оценки температуры фазовых переходов 1-го рода как для объема, так и для поверхности. Показано, что существуют области температур, где свойства поверхности резко отличаются от объемных.

1. Модель Фаликова—Кимболла (МФК) [1, 2], описываемая гамильтонианом

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon(k) a_{k\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma} + \sum_i E b_{i\sigma}^{\dagger} b_{i\sigma} - G \sum_{i\sigma\sigma'} b_{i\sigma}^{\dagger} b_{i\sigma} c_{i\sigma'}^{\dagger} c_{i\sigma'}$$

($a_{k\sigma}^{\dagger}$ порождает в зоне проводимости электрон в состоянии k со спином σ ; $b_{i\sigma}^{\dagger}$ создает дырку на узле i ; $c_{j\sigma}^{\dagger} = 1/\sqrt{N} \cdot \sum_k e^{ikj} a_{k\sigma}^{\dagger}$) в узкозонном пределе

является, по-видимому, простейшей для изучения фазовых переходов (ФП) металл—изолятор. Включение межцентрового антиферромагнитного (АФ) взаимодействия позволяет исследовать также и магнитные ФП [3]. В работе [4] нами была предложена модификация МФК, отвечающая полубесконечному кристаллу. Анализ при $T=0$ показал, что существует область параметров, где АФ кристалл (изолятор) обладает металлической (М) поверхностью. В настоящей работе мы проанализируем фазовую диаграмму полубесконечной МФК (ПМФК) при различных от нуля температурах.

2. В МФК основным состоянием при $T=0$ является парамагнитный изолятор (П), содержащий N ионов в состоянии J . Возбуждения — локализованные дырки ($J=0$) и электроны проводимости в бесконечно узкой зоне, содержащей $2N$ состояний. Вводятся следующие взаимодействия: Δ — энергия возбуждения электрона из локализованного состояния в зону проводимости, G — короткодействующее (одноцентровое) притяжение электрона к дырке, I — АФ взаимодействие ближайших соседей (б. с.) в изоляторе.

В рамках теории среднего поля выражения для энергетической и энтропийных составляющих свободной энергии $\mathcal{F} = \bar{\mathcal{E}} - T\bar{\mathcal{S}}$ для ПМФК могут быть по аналогии с [3, 4] представлены в виде

$$\bar{\mathcal{E}} = N_{\parallel} [\Delta n_0 - G n_0^2 - Z_{\perp} (1 - n_0)^2 M_0^2 - Z_{\perp} (1 - n_0) (1 - n) M_0 M + 2Z_{\perp} (1 - n)^2 M^2] + N_{\parallel} (N_{\perp} - 1) [\Delta n - G n^2 - Z (1 - n)^2 M^2], \quad (1)$$

$$\bar{\mathcal{S}}_h = -k_B N_{\parallel} [n_0 \ln n_0 + (1 - n_0) \ln (1 - n_0)] - k_B N_{\parallel} (N_{\perp} - 1) [n \ln n + (1 - n) \ln (1 - n)], \quad (2)$$

$$\bar{\mathcal{S}}_s = -k_B N_{\parallel} [n_0 \ln n_0 + (2 - n_0) \ln (2 - n_0)] - k_B N_{\parallel} (N_{\perp} - 1) [n \ln n + (2 - n) \ln (2 - n)], \quad (3)$$

$$\bar{\mathcal{S}}_m = -k_B N_{\parallel} (1 - n_0) \frac{\ln (2J + 1)}{\ln 2} \left[\frac{1 + M_0}{\ln 2} \ln (1 + M_0) + \right.$$

$$+ \frac{1 - M_0}{2} \ln(1 - M_0) - \ln 2 \Big] - k_B N_{\parallel} (N_{\perp} - 1) \frac{\ln(2J + 1)}{\ln 2} \times \\ \times \left[\frac{1 + M}{2} \ln(1 + M) + \frac{1 - M}{2} \ln(1 - M) - \ln 2 \right]. \quad (4)$$

Здесь \mathcal{F}_h , \mathcal{F}_e , \mathcal{F}_m — дырочная, электронная и магнитная составляющие энтропии; n_0 и n — относительное число ионов в состоянии $J=0$ (дырок) на поверхности и в объеме; M_0 и M — относительные намагниченности поверхностных и объемных подрешеток; $Z = z/2 \cdot IJ^2$, $Z_{\parallel} = z_{\parallel}/2 \cdot IJ^2$, $Z_{\perp} = z_{\perp}/2 \cdot IJ^2$, где z , z_{\parallel} и z_{\perp} — числа б. с. в объеме, в плоскости, параллельной поверхности, и в соседней плоскости ($z = z_{\parallel} + 2z_{\perp}$); N_{\parallel} и N_{\perp} — число ионов в слое и число слоев. Выражения (1)–(4) записаны в предположении, что от объема отличается лишь внешняя плоскость (двухслойное приближение).

Если теперь записать выражение для свободной энергии и минимизировать его по переменным n_0 , n , M_0 и M , получим систему четырех самосогласованных уравнений. Для объемных параметров с точностью до членов порядка $1/N_{\perp}$ найдем уравнения, совпадающие с полученными в работе [3]

$$2Z(1 - n)M = T \frac{\ln(2J + 1)}{2 \ln 2} \ln \frac{1 + M}{1 - M}, \quad (5)$$

$$2Gn = \Delta + T \ln \frac{(2J + 1)n^2}{(1 - n)(2 - n)} - T \frac{\ln(2J + 1)}{2 \ln 2} \ln(1 - M^2). \quad (6)$$

Отметим, что (6) справедливо при $n \neq 1$. Здесь и в дальнейшем измеряем температуру в энергетических единицах и поэтому опускаем постоянную Больцмана. Для поверхности имеем

$$2Z_{\parallel}(1 - n_0)M_0 + Z_{\perp}(1 - n)M = T \frac{\ln(2J + 1)}{2 \ln 2} \ln \frac{1 + M_0}{1 - M_0}, \quad (7)$$

$$2Gn_0 = \Delta + T \ln \frac{(2J + 1)n_0^2}{(1 - n_0)(2 - n_0)} - T \frac{\ln(2J + 1)}{2 \ln 2} \ln(1 - M_0^2). \quad (8)$$

Уравнение (7) получено в предположении, что $M_0 \neq 0$. Если же равенство имеет место, то (7) тождественно обращается в нуль. Проанализируем решения полученных уравнений.

3. В работе [4] было установлено, что в области $1 + (Z_{\parallel} + Z_{\perp})/\Delta < < G/\Delta < 1 + Z/\Delta$ АФ изолятор обладает металлической поверхностью (М/АФ). При $G/\Delta < 1 + Z_{\parallel}/\Delta$ имеем АФ диэлектрический объем с АФ диэлектрической поверхностью (АФ/АФ). Если же $G/\Delta > 1 + Z/\Delta$, то и в объеме и на поверхности реализуется металлическое состояние (М/М). Из работы [3] известно, что с повышением T в объеме происходит ФП 1-го рода (ФП1) АФ изолятор — металл (АФ \rightarrow М). Рассмотрим, как будет влиять температура на систему АФ/АФ. Решая уравнения (5)–(8) для этой системы в низкотемпературном пределе, найдем

$$n_0 \simeq \sqrt{2} \exp[-(\Delta + 2Z_{\parallel} + Z_{\perp})/T], \quad (9)$$

$$M_0 \simeq 1 - 2 \exp\left[-\frac{2 \ln 2}{\ln(2J + 1)} (2Z_{\parallel} + Z_{\perp})/T\right], \quad (10)$$

$$n \simeq \sqrt{2} \exp[-(\Delta + 2Z)/T], \quad (11)$$

$$M \simeq 1 - 2 \exp\left[-\frac{2 \ln 2}{\ln(2J + 1)} 2Z/T\right]. \quad (12)$$

Так как $n_0 > n$ и $M_0 < M$, поверхность более «металлична» и менее намагничена, чем объем. Поэтому логично предположить, что с ростом T происходит переход поверхности в металлическое состояние.

¹ Здесь происходит именно ФП1, так как исчезновение намагниченности M , как можно показать, имеет место при более высокой температуре $T^* \simeq Z$. Для случая, рассмотренного в [3], $T^* \simeq 0.2 \Delta$, тогда как $T_{c1} = 0.147 \Delta$.

Для случая М/АФ из (5)—(8) для n и M найдем те же выражения (11) и (12), что и в предыдущем случае, а для поверхности получим

$$n_0 \simeq 1 - (2J + 1) \exp[-(2G - \Delta)/T], \quad (13)$$

$$M_0 = 0. \quad (14)$$

Для нахождения температуры ФП1 АФ/АФ \rightarrow М/АФ нужно приравнять соответствующие свободные энергии. Учитывая только главные члены, т. е. полагая в формулах (1)—(4) все n , n_0 , M и M_0 равными 0 или 1, получим

$$\tilde{T}_{c1} \simeq \frac{\Delta + Z_{\parallel} + Z_{\perp} - G}{2 \ln 2}. \quad (15)$$

При $T > \tilde{T}_{c1}$ имеем М/АФ. В том же приближении для объемного ФП1 АФ \rightarrow М найдем

$$T_{c1} \simeq \frac{\Delta + Z - G}{2 \ln 2}. \quad (16)$$

Сравнение показывает, что $T_{c1} > \tilde{T}_{c1}$.

Проверим справедливость использованного приближения следующим образом. Для случая, рассмотренного в [3] ($G=1.025 \Delta$, $Z=0.2 \Delta$), по формуле (16) получим $T_{c1}=0.126 \Delta$. Точный расчет [3] дает $T_{c1}=0.147 \Delta$, т. е. наша ошибка менее 15%. Если рассмотреть поверхность (100) п. к. р., то $\tilde{T}_{c1}=0.102 \Delta$.

Таким образом, если при $T=0$ мы имели АФ/АФ, то с повышением температуры при \tilde{T}_{c1} происходит ФП1 в состоянии М/АФ. Дальнейший рост T приводит к ФП1 в объеме, М/АФ \rightarrow М/М.

Для состояния М/М из уравнений (6) и (8) получим

$$n = n_0 \simeq 1 - (2J + 1) \exp[-(2G - \Delta)/T]. \quad (17)$$

Следовательно, в ПМФК в металлическом состоянии нет различия между поверхностью и объемом, т. е. М/М=М. Это происходит, естественно, только вследствие неучета межцентрового кинетического обмена (предел бесконечно узкой зоны).

4. Как показано в работе [3] для бесконечной системы, в области параметров $\Delta \sim G$ при сравнительно более высоких температурах, чем рассмотренные в предыдущем разделе, возможен ФП1 из АФ изолятора в парамагнитное состояние (П). Нетрудно показать, что П отвечает

$$n \simeq \sqrt{\frac{2}{(2J + 1)}} \exp(-\Delta/T). \quad (18)$$

Тогда, приравнивая \mathcal{F} (АФ) к \mathcal{F} (П), в приближении главных членов получим

$$T_{c2} \simeq \frac{Z}{2 \ln 2}. \quad (19)$$

Для рассматриваемого в [3] случая ($Z=0.2 \Delta$) имеем $T_{c2}=0.144 \Delta$, тогда как расчет дает $T_{c2}=0.19 \Delta$. Здесь ошибка выше, чем в предыдущем случае (примерно 24%), что неудивительно, так как с повышением температуры отличие n и M от 0 и 1 увеличивается.

Для системы АФ/АФ можно предположить переход в состояние П/АФ, которое характеризуется n и M , определяемыми выражениями (11), (12), и n_0 , совпадающим с (18). Для температуры ФП1 найдем

$$\tilde{T}_{c2} \simeq \frac{Z_{\parallel} + Z_{\perp}}{2 \ln 2}, \quad (20)$$

т. е. $\tilde{T}_{c2} < T_{c2}$. Оценка для поверхности (100) п. к. р. дает $\tilde{T}_{c2}=0.12 \Delta$.

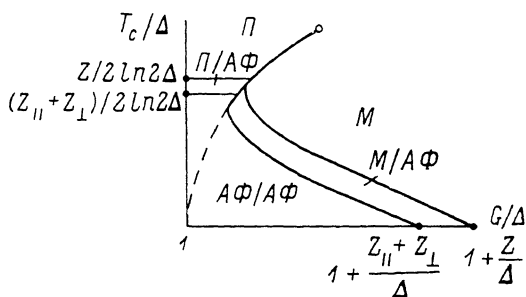
Таким образом, с повышением T система АФ/АФ переходит при \tilde{T}_{c2} в П/АФ, а при T_{c2} — в П/П. Заметим, что, как и в случае М/М, в системе П/П поверхность и объем не различаются (П/П=П).

5. В работе [3] показано, что при высоких температурах осуществляется объемный фазовый переход из металлического состояния в парамагнитное (ФП1 М → П). При этом n для М дается формулой (17), а для П — (18). Исследования ПМФК показывают, что состояния П/М и М/П обладают точно такими же значениями n , что и соответствующие объемные фазы. Таким образом, наличие поверхности в данном случае не сказывается: ФП1 происходит одновременно (при одной и той же температуре) во всех слоях кристалла. Температуру перехода и критическую точку (см. [3]) в данном случае можно определить только численно, так как в высокотемпературном пределе выражения (17) и (18) передают только качественную зависимость T_c от параметров модели

$$T_c \approx \frac{G - \Delta}{a \exp(-\Delta/T) + b \exp[-(2G - \Delta)/T]}, \quad (21)$$

где a, b — безразмерные коэффициенты.

Фазовая диаграмма ПМФК схематично представлена на рисунке. При низких температурах границы раздела фаз АФ/АФ и М/АФ, М/АФ



Фазовая диаграмма полубесконечной модели Фаликова—Кимболла.

и М — прямые линии с тангенсами угла наклона, равными $-1/2 \ln 2$ (см. формулы (15), (16)). Рост температуры ФП1 М → П при увеличении G следует из выражения (21). На диаграмме указан также ФП1 М/АФ → П/АФ, температура которого совпадает с температурой объемного перехода М → П для тех же значений параметров.

Итак, нам удалось показать, что существуют области температуры, где свойства поверхности резко отличаются от объемных. При этом для описания поверхности использовались те же энергетические параметры, что и для объема, и весь эффект связан с уменьшением координационного числа для поверхностного иона. Как известно, МФК находит широкое применение в теории твердого тела. Думается, что ПМФК может сыграть аналогичную роль в физике поверхности.

В заключение несколько слов о сделанных приближениях. Так как полубесконечный кристалл — трехмерная система и рассматриваемые ФП являются ФП1, критические флуктуационные явления, по-видимому, не проявляются [5]. Что же касается учета корреляций, то, как нам представляется, наилучшим подходом к проблеме будет использование метода функционального интегрирования, позволившего, в частности, описать намагниченность полубесконечного кристалла [6]. В дальнейшем мы предполагаем исследовать этот вопрос.

Л и т е р а т у р а

- [1] Falicov L. M., Kimball J. C. Phys. Rev. Lett., 1969, vol. 22, N 17, p. 997—999.
- [2] Ramirez R., Falicov L. M., Kimball J. C. Phys. Rev. B, 1970, vol. 2, N 8, p. 3383—3393.
- [3] Falicov L. M., Gonsalves da Silva C. E. T., Huberman B. A. Sol. St. Commun., 1972, vol. 10, N 8, p. 455—458.
- [4] Давыдов С. Ю., Марголин В. И. Поверхность, 1987, № 5, с. 5—6.
- [5] Зайцев Р. О., Кузьмин Е. В., Овчинников С. Г. УФН, 1986, т. 148, № 4, с. 603—636.
- [6] Mathon J. Rep. Prog. Phys., 1988, vol. 51, N 1, p. 1—56.