

УДК 537.611

© 1990

КОРРЕЛЯЦИОННОЕ УСИЛЕНИЕ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПАРАМАГНЕТИКА В МОДЕЛИ УЗКИХ ЗОН С КУЛОНОВСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

А. А. Повзнер, А. Г. Волков

Исследуется влияние кулоновских корреляций и флуктуаций электронной плотности на магнитную восприимчивость узкозонных металлов и диэлектриков в модели Хаббарда. Учет температурной зависимости флуктуаций позволяет уточнить условия перехода паулиевской восприимчивости в кюри-вейссовскую, который обусловлен ее усилением кулоновскими корреляциями и наблюдается у ряда соединений переходных металлов.

1. Значительное влияние на электронные свойства переходных металлов и их соединений с узкими d -зонами оказывают флуктуации спиновой и зарядовой плотности, а также кулоновские корреляции, описываемые моделью Хаббарда, учитывающей наряду с зонным движением электронов их отталкивание на одном узле (см., например, [1-4]). Так, у металлов с большим значением фактора обменного усиления $D = |1 - Q \times N(\epsilon_F)|^{-1}$ (параметр внутриаомного отталкивания $Q (\sim \epsilon_F)$; $N(\epsilon_F)$ — плотность состояний электронов с энергией Ферми) спиновые флуктуации обуславливают заметное расщепление электронных состояний во флуктуирующих обменных полях и приводят к образованию температурно-индуцированных магнитных моментов [5]. В веществах, характеризующихся величиной $Q \gg \epsilon_F$ (например, в окислах переходных металлов), величина D невелика и заметное влияние на электронные свойства должны оказывать кулоновские корреляции [1-3, 6]. Действительно, в рамках модели узких зон с сильным кулоновским взаимодействием было показано [7] возрастание магнитной восприимчивости, сопровождаемое усилением корреляции вблизи половинного заполнения хаббардовских подзон (среднее число электронов на узел $n \rightarrow 1$), а при $n=1$ получен закон Кюри. Однако в этой работе не удалось описать температурную зависимость корреляционного усиления восприимчивости и рассмотреть непрерывный переход паулиевской восприимчивости в кюри-вейссовскую, наблюдаемый в ряде соединений переходных металлов с узкими d -зонами. Установленные в [7] соотношения для χ распространялись только на область высоких температур и не были приведены в соответствие с диаграммой ферро- и антиферромагнитных состояний в модели Хаббарда [1-3, 8].

2. Воспользуемся гамильтонианом модели Хаббарда в представлении многоэлектронных операторов $X(\Gamma_1, \Gamma_2)$ рождения на узле конфигурации Γ_1 и исчезновения Γ_2 [8]. Следуя [7], будем описывать систему функциями Грина одиночных электронов (единиц) со спином $\sigma (= \pm 1/2)$, пар электронов с противоположными спинами (двоек) и дырок

$$G_{\sigma\sigma'}(\Gamma_{1\sigma}^{(i)}\Gamma_{2\sigma'}^{(j)} | \Gamma_{2\sigma}^{(j)}\Gamma_{1\sigma}^{(i)}) = \langle\langle X_{\sigma}(\Gamma_{1\sigma}^{(i)}\Gamma_{2\sigma}^{(j)}) | X_{\sigma'}(\Gamma_{2\sigma'}^{(j)}\Gamma_{1\sigma'}^{(i)}) \rangle\rangle_{\sigma}, \quad (1)$$

где

$$\Gamma_{1\sigma}^{(i)} = \begin{cases} 0, & i=1, \\ \bar{\sigma}, & i=2, \end{cases} \quad \Gamma_{2\sigma}^{(j)} = \begin{cases} \sigma, & i=1, \\ 2, & i=2, \end{cases} \quad \bar{\sigma} = -\sigma,$$

а многоэлектронные операторы связаны с операторами рождения (уничтожения) $\frac{1}{2}$ электронов известными соотношениями

$$a_{\nu\sigma}^{\pm} = X_{\nu}(\sigma, 0) + (-1)^{\frac{1}{2}n - \sigma} X_{\nu}(2, \bar{\sigma}) \quad (2)$$

и т. п. Уравнения относительно функций (1) запишем в приближении теории второго порядка [9, 10] с учетом высших статических процессов рассеяния

$$\begin{aligned} & \langle\langle \bar{Z}_{\nu\sigma}^{(i)} X_{\nu_1}(\Gamma_{1\sigma}^{(i)} \Gamma_{2\sigma}^{(i)}) | X_{\nu'}(\Gamma_{2\sigma}^{(j)} \Gamma_{1\sigma}^{(j)}) \rangle\rangle_{\epsilon}, \\ \bar{Z}_{\nu\sigma}^{(i)} = Z_{\nu\sigma}^{(i)} - Z_{\sigma}^{(i)}, \quad Z_{\nu\sigma}^{(i)} = X_{\nu}(\Gamma_{1\sigma}^{(i)} \Gamma_{1\sigma}^{(i)}) + X_{\nu}(\Gamma_{2\sigma}^{(j)} \Gamma_{2\sigma}^{(j)}), \quad Z_{\sigma}^{(i)} = \langle Z_{\nu\sigma}^{(i)} \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

динамических спиновых переворотов

$$\langle\langle X_{\nu}(\sigma, \bar{\sigma}) X_{\nu_1}(\Gamma_{1\sigma}^{(i)} \Gamma_{2\sigma}^{(i)}) | X_{\nu'}(\Gamma_{2\sigma}^{(j)} \Gamma_{1\sigma}^{(j)}) \rangle\rangle_{\epsilon}. \quad (4)$$

и распадов двоек

$$\langle\langle X_{\nu}(02) X_{\nu_1}(\Gamma_{2\sigma}^{(i)} \Gamma_{1\sigma}^{(i)}) | X_{\nu'}(\Gamma_{2\sigma}^{(j)} \Gamma_{1\sigma}^{(j)}) \rangle\rangle_{\epsilon}. \quad (5)$$

Произведя расщепления в уравнениях относительно функций (3)–(5), пренебрежем (так же как в работах [9, 10]) интерференцией высших процессов, но дополнительно учтем парные корреляторы от X -операторов, ответственные за флуктуации электронной плотности

$$\begin{aligned} & \langle\langle \bar{Z}_{\nu\sigma}^{(i)} \bar{Z}_{\nu_1\sigma}^{(i)} X_{\nu_2}(\Gamma_{1\sigma}^{(m)} \Gamma_{2\sigma}^{(m)}) | X_{\nu'}(\Gamma_{2\sigma}^{(j)} \Gamma_{1\sigma}^{(j)}) \rangle\rangle_{\epsilon} \approx \langle \bar{Z}_{\nu\sigma}^{(i)} \bar{Z}_{\nu_1\sigma}^{(i)} \rangle G_{\nu\nu_1\nu'}(\Gamma_{1\sigma}^{(m)} \Gamma_{2\sigma}^{(m)} | \Gamma_{2\sigma}^{(j)} \Gamma_{1\sigma}^{(j)}), \\ & \langle\langle X_{\nu}(\sigma\bar{\sigma}) X_{\nu_1}(\bar{\sigma}\sigma) X_{\nu_2}(\Gamma_{1\sigma}^{(m)} \Gamma_{2\sigma}^{(m)}) | X_{\nu'}(\Gamma_{2\sigma}^{(j)} \Gamma_{1\sigma}^{(j)}) \rangle\rangle_{\epsilon} \approx \\ & \approx \langle X_{\nu}(\sigma\bar{\sigma}) X_{\nu_1}(\bar{\sigma}\sigma) \rangle G_{\nu\nu_1\nu'}(\Gamma_{1\sigma}^{(m)} \Gamma_{2\sigma}^{(m)} | \Gamma_{2\sigma}^{(j)} \Gamma_{1\sigma}^{(j)} \Gamma_{1\sigma}^{(j)}), \\ & \langle\langle X_{\nu}(02) X_{\nu_1}(20) X_{\nu_2}(\Gamma_{1\sigma}^{(m)} \Gamma_{2\sigma}^{(m)}) | X_{\nu'}(\Gamma_{2\sigma}^{(j)} \Gamma_{1\sigma}^{(j)}) \rangle\rangle_{\epsilon} \approx \\ & \approx \langle X_{\nu}(02) X_{\nu_1}(20) \rangle G_{\nu\nu_1\nu'}(\Gamma_{1\sigma}^{(m)} \Gamma_{2\sigma}^{(m)} | \Gamma_{2\sigma}^{(j)} \Gamma_{1\sigma}^{(j)}). \end{aligned}$$

Кроме того, отметим, что в уравнениях относительно функций (4), (5), как было показано ранее [10], необходимо учитывать полный набор многоэлектронных переменных $X(\Gamma) = \langle X_{\nu}(\Gamma) \rangle = \langle Z_{\nu\sigma}^{(i)} Z_{\nu\sigma}^{(j)} \rangle$ ($i, j = 1, 2, Z_{\nu\sigma}^{(2)} = n_{\nu\sigma}, Z_{\nu\sigma}^{(1)} = 1 - n_{\nu\sigma}$). Используемые же в работе [9] произведения средних от чисел заполнения электронных состояний ($Z_{\nu\sigma}^{(i)} Z_{\nu\sigma}^{(j)}$) ведут к некорректным результатам для магнитной восприимчивости, в частности при $n=1$ и $Q \rightarrow \infty$ [11].

После решения уравнений для функций Грина и проведения процедуры самосогласования [9], заключающейся в учете многократных высших процессов (замена пропагаторов, получаемых в теории первого порядка, на их искомые значения в рассматриваемом приближении), имеем

$$\begin{aligned} G_{k\sigma}(\epsilon) = \langle\langle a_{k\sigma} | a_{k\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\epsilon} = (\epsilon - \epsilon_1 - \epsilon_k - QZ_{\sigma}^{(2)})^{-1} \{1 + (Q^2 Z_{\sigma}^{(2)} Z_{\sigma}^{(1)} + \gamma_{\sigma}) \times \\ \times [(\epsilon - \epsilon_1 - \lambda_{\sigma})(\epsilon - \epsilon_2 - \lambda_{\sigma}) - (\epsilon_k - \lambda_{\sigma})(\epsilon - \epsilon_1 - \lambda_{\sigma} - QZ_{\sigma}^{(1)}) - \gamma_{\sigma}]^{-1}\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь ϵ_1 и $\epsilon_2 = \epsilon_1 + Q$ — энергии первого и второго атомных уровней; β_k — Фурье-образ интеграла переноса электрона с квазиимпульсом k между узлами решетки,

$$\lambda_{\sigma} = \lambda'_{\sigma}(\epsilon) + \lambda'_{\bar{\sigma}}(\epsilon) - \lambda'_{\bar{\sigma}}(\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon),$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\sigma} = (Q^2 / (\epsilon - \epsilon_1 - QZ_{\sigma}^{(1)})) [\Omega_{\sigma} - (X(\bar{\sigma}) - Z_{\sigma}^{(1)} Z_{\sigma}^{(2)}) \lambda'_{\bar{\sigma}}(\epsilon) F_{\bar{\sigma}}(\epsilon) / F_{\sigma}(\epsilon) - \\ - (X(2) - Z_{\sigma}^{(2)} Z_{\sigma}^{(2)}) \lambda'_{\bar{\sigma}}(\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon) F_{\bar{\sigma}}(\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon) / F_{\sigma}(\epsilon)], \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \lambda'_{\sigma}(\epsilon) = F_{\sigma}(\epsilon) - G_{\nu\sigma}^{-1}(\epsilon), \quad F_{\sigma}(\epsilon) = G_{k\sigma}^{-1}(\epsilon) + \beta_k, \\ \Omega_{\sigma} = \sum_{\mathbf{q}} \{ G_{\nu\sigma}^{-1}(\epsilon) K^{\sigma\sigma}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \beta_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{q}\sigma}(\epsilon) + G_{\nu\sigma}^{-1}(\epsilon) K^{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \beta_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{q}\sigma}(\epsilon) - \\ - G_{\nu\sigma}^{-1}(\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon) K^{02}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \beta_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{q}\sigma}(\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon) \}, \end{aligned}$$

$$K^{\sigma\sigma}(\mathbf{q}) = \langle |Z_{\mathbf{q}\sigma}^{\sigma}|^2 \rangle, \quad K^{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{q}) = \langle |X_{\mathbf{q}}^{\sigma}(\sigma\bar{\sigma})|^2 \rangle, \\ K^{\sigma\sigma}(\mathbf{q}) = \langle |X_{\mathbf{q}}(02)|^2 \rangle. \quad (7)$$

При $nQ \ll 2\Delta$ (ширины зоны) выражение для функции Грина (6) аналогично получаемому с помощью приближения среднего поля. В случае сильного эффективного кулоновского взаимодействия ($nQ \gg 2\Delta$) оно описывает две разделенные щелью хаббардовские подзоны (см. раздел 3).

Для вычисления корреляторов в случае сильного кулоновского взаимодействия ($nQ \gg \Delta$) целесообразно воспользоваться диаграммной техникой для X -операторов [8]. При этом в диаграммном ряду для средних (7) (рис. 1) учтем статические и динамические процессы рассеяния. В газовом приближении ($n \rightarrow 1$) получаем, что в случае парамагнетика

$$K^{\sigma\sigma}(\mathbf{q}) = 1/4 n (2-n) [1 - n(2-n) \theta_1(\mathbf{q})/T]^{-1}, \\ K^{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{q}) = 1/2 (n - 2X(2)) [1 - (n - 2X(2)) \theta_2(\mathbf{q})/T]^{-1}, \\ K^{\sigma\sigma}(\mathbf{q}) = X(0) [1 - 2X(0) \theta_2(\mathbf{q})/T]^{-1}, \quad (8)$$

где

$$\theta_l(\mathbf{q}) = \sum_{ij\sigma} (4Z_{\sigma}^{(i)} Z_{\sigma}^{(j)})^{-1} [(-1)^{i+j}]^l T \sum_k \beta_k^2 G_{k\sigma}^{(i)} G_{k+\mathbf{q}\sigma}^{(j)}; \quad l = 1, 2,$$

$\mathbf{k} = (\mathbf{k}, \omega_n)$, ω_n — мацубаровская фермиевская частота, $G_{k\sigma}^{(i)}$ — мацубаровское представление Фурье-образа функции $G_{\sigma\nu\nu'}$ ($\Gamma_{1\sigma}^{(i)} \Gamma_{2\sigma}^{(i)} | \Gamma_{2\sigma}^{(i)} \Gamma_{1\sigma}^{(i)}$).

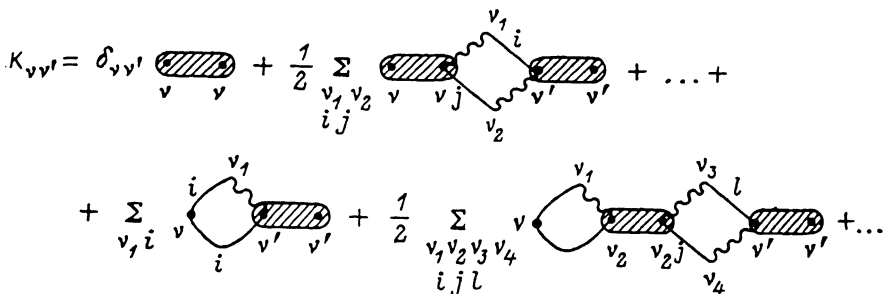


Рис. 1. Примеры диаграмм, определяющих корреляционные функции $K^{\sigma\sigma}(\mathbf{q})$, $K^{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{q})$ и $K^{\sigma\sigma}(\mathbf{q})$.

Сплошная линия — $G_{\sigma\nu\nu'}^{(i)}(\tau)$ (одночастичная функция Грина без учета высших процессов), волнистая — $\beta_{\nu\nu'}$, заштрихованный блок с двумя точками — $\langle X_{\nu}^{\sigma} \rangle$. Индекс спина, с помощью которого можно различать диаграммы, ответственные за статические и динамические процессы, для краткости опущены. $\chi = \pi\chi\Delta/10\mu_B^2$.

Из соотношений (6)–(8) можно видеть, что при $n=1$ и $Q \gg \beta_k$ они согласуются с результатами вычислений, приведенных в [4], а в высокотемпературном приближении, когда поправками порядка Θ/T можно пренебречь, получаются результаты работ [7, 10].

3. Полученные выше соотношения для функций Грина позволяют описать температурную зависимость корреляционного усиления магнитной восприимчивости χ . Действительно, определим χ известными соотношениями

$$\chi = 2\mu_B^2 \partial M / \partial h |_{h=0}, \quad M = \sum_{\sigma} \int d\epsilon N_{\sigma}(\epsilon) f(\epsilon - 2\sigma\mu_B h, \mu), \quad (9)$$

где $f(\epsilon, \mu)$ — функция Ферми–Дирака, μ_B — магнетон Бора, μ — химический потенциал,

$$N_{\sigma}(\epsilon) = \text{Im} \sum_k G_{k\sigma}(\epsilon).$$

Тогда, подставляя выражение (6) в формулу (9), находим, что

$$\chi = \chi_0 (\mathbf{k} \cdot (\mathbf{1} + S))^{-1}, \quad (10)$$

$$\chi_0(\mu) = \mu_B^2 \sum_{\sigma} \int d\varepsilon N_{\sigma}(\varepsilon) (-\partial f(\varepsilon, \mu) / \partial \varepsilon), \quad (11)$$

а фактор усиления $1-S$ зависит от степени заполнения электронами состояний единиц и двоек,

$$S = 1/2 \sum_{\sigma} \int d\varepsilon f(\varepsilon, \mu) \partial N_{\sigma}(\varepsilon) / \partial n_{\sigma} |_{n=0}. \quad (12)$$

При этом полученное выражение для восприимчивости в предельном случае слабого взаимодействия $nQ \ll \Delta$ переписывается в виде

$$\chi = \chi_0(\mu) (1 - nQ\chi_0(\mu)/2\mu_B^2)^{-1}, \quad (13)$$

где фактор усиления аналогичен стонеровскому.

Далее ограничиваясь, так же как и в работах [7, 9, 10], моделью полуэллиптических зон (позволяющей качественно верно в аналитическом виде охарактеризовать зависимость плотности состояний от энергии в ку-

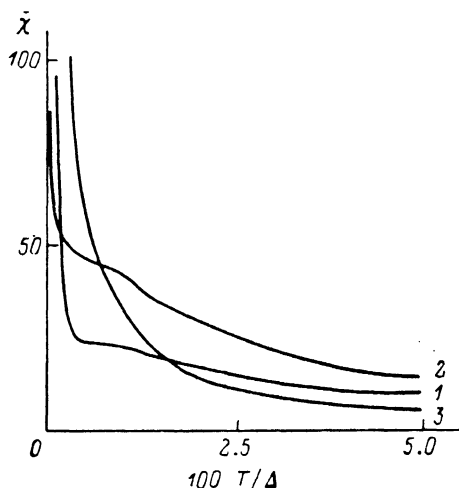


Рис. 2. Температурная зависимость восприимчивости при $\Delta/Q = 10^{-3}$.

Значения n и $10^4 \Theta_c/\Delta$ соответственно: 1 — 0.999, 3.75; 2 — 0.998, 8.75; 3 — 1.000, —1.25.

бических кристаллах) и пренебрегая эффектами ближнего порядка $\Theta_i(\mathbf{q}) \approx \approx \Theta_i(0)$, находим, что в случае $nQ \gg \Delta$

$$N_{\sigma}(\varepsilon) = \begin{cases} (8Z_{\sigma}^{(i)2}/\pi\Delta_{\sigma}^2(T)) \sqrt{(\Delta_{\sigma}^2(T)/2)^2 - (\varepsilon - \varepsilon_i)^2}, & |\varepsilon - \varepsilon_i| < \Delta_{\sigma}^2(T), \\ 0, & |\varepsilon - \varepsilon_i| \geq \Delta_{\sigma}^2(T). \end{cases} \quad (14)$$

Здесь

$$\Delta_{\sigma}^2(T) = (Z_{\sigma}^{(i)2} + K^{\sigma\sigma}(0) + K^{\sigma\sigma}(0))^{1/2} \Delta.$$

Из соотношений (12), (14) следует, что включение внешнего поля ведет к увеличению числа состояний единиц с параллельным ему спином за счет уменьшения количества состояний двоек. Такая «перекачка» состояний увеличивает намагниченность и ведет к корреляционному усилению восприимчивости. При этом, учитывая выражения для корреляторов, нетрудно показать, что формулы (11), (13) описывают непрерывный переход от паулиевской восприимчивости к кюри-вейсеевской (рис. 2) при $n \rightarrow 1$

$$\chi = 2\mu_B(T - \Theta)^{-1}, \quad (15)$$

где

$$\Theta = (1 - n)(2 - n)(1 + 64/3 n^{-2}(4 - n)^{-2}) \Delta - n\Delta^2/8Q.$$

Анализируя выражения для восприимчивости, также можно заключить, что вблизи половинного заполнения зоны изменяется знак Θ и ферромагнитное упорядочение сменяется на антиферромагнитное при $n_c \approx 1 - \Delta^2/(17.5Q)$, что согласуется с диаграммой магнитных состояний в модели Хаббарда [1-3, 8].

На эксперименте превращение паулиевской восприимчивости в кюри-вейсеевскую наблюдается в сплавах фаз Магнелли (V_nO_{2n-1} , n — целое число) и не сопровождается ферро-антиферромагнитным превращением.

Последнее связано с наличием на поверхности Ферми этих веществ конгруэнтных электрон-дырочных участков, спаривание которых приводит к электронному переходу [12, 13], меняющему соотношение между Q и Δ . Однако выше температуры электронного перехода наблюдаемое при заполнении зоны кислородных вакансий превращение слабой паулиевской температурной зависимости $\chi(T)$ у VO_2 в кюри-вейссовскую в случае V_2O_3 сопровождается усилением корреляций [14, 15] и поэтому может быть описано рассмотренной здесь теорией.

Список литературы

- [1] Мотт Н. Ф. Переходы металл—изолятор. М., 1979. 342 с.
- [2] Морийя Т. // УФН. 1981. Т. 135. № 3. С. 117—170.
- [3] Зайцев Р. О., Кузьмин Е. В., Овчинников С. Г. // УФН. 1986. Т. 148. № 4. С. 603—636.
- [4] Горячев Е. Г., Кузьмин Е. В. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 3. С. 902—912.
- [5] Волков А. Г., Повзнер А. А., Гельд П. В. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 6. С. 1675—1677.
- [6] Теруков Е. И., Хомский Д. И., Чудновский Ф. А. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. № 6. С. 2217—2230.
- [7] Повзнер А. А., Абельский Ш. Ш., Зиличихис А. Л. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 7. С. 1929—1933.
- [8] Ведяев А. В., Котельникова О. А., Николаев М. Ю., Стефанович А. В. Фазовые переходы и электронная структура сплавов. М., 1986. 166 с.
- [9] Hubbard J. // Proc. Roy. Soc. 1964. V. A281. N 1386. P. 401—419.
- [10] Повзнер А. А., Зиличихис А. Л., Абельский Ш. Ш. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 3. С. 870—876.
- [11] Kawabata A. // Progr. Theor. Phys. 1972. V. 48. N 6A. P. 1793—1814.
- [12] Копаев Ю. В., Мокеров В. Г. // ДАН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1370—1374.
- [13] Idlis B. G., Кораяев Yu. V. // Sol. St. Comm. 1983. V. 45. N 3. P. 301—304.
- [14] Хомский Д. И. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 10. С. 3160—3163.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
9 декабря 1988 г.