

Електронне впорядкування і фазові переходи в моделі Хаббарда

В.В. Іванко, І.В. Міхно, Т.Д. Дідора

В янтеллерівських кристалах з двократно виродженими по орбітально квантовому числу e_g термами при деформації змінюються ширина зони провідності і кулонівська взаємодія електронів сусідніх центрів. Перехід від орбітально впорядкованих станів (ОВС) в неупорядковані є одночасно і структурним фазовим переходом (ФП) в стан з більш високою симетрією.

Дослідження ОВС для феромагнітного стану спінової підсистеми, який характерний для сполук з ян-теллерівськими іонами, проводимо на основі гамільтоніана розширеної виродженої моделі Хаббарда [1]:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= H_{ee} + H_{el-ph} + H_{ph}, \quad H_{el} = \sum_{ij\sigma} \left\{ \sum_{\alpha\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha\sigma}^+ a_{j\beta\sigma} + \frac{V_1}{2} \sum_{\alpha} n_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma} + \right. \\ &\left. \frac{V_2}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} n_{i\beta\sigma} n_{i\alpha\sigma} \right\} + \frac{U - J_n}{2} \sum_{i,\alpha \neq \beta, \sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} \quad (1) \\ H_{el-ph} &= \sum_{ij\sigma} \left\{ \sum_{\gamma} \left\{ \alpha_1 \bar{u} \sum_{\alpha\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha\sigma}^+ a_{j\beta\sigma} - c \left(\frac{V_1}{2} \sum_{\alpha} U_{\gamma}^i n_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha-\sigma} + \frac{V_2}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\gamma}^i n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} \right) \right\} \right\} \end{aligned}$$

H_{el} – гамільтоніан електронної підсистеми, доданок H_{el-ph} – характеризує електрон-фотонну взаємодію, H_{ph} враховує енергію гармонічних фононних коливань $a_{i\alpha\sigma}^+$ ($a_{i\alpha\sigma}$) – оператори знищення електронів на вузлі і орбіта лі α з проекцією спіна σ , $t_{ij}^{\alpha\beta}$ – визначає трансляцію електронів по вузькій енергетичній зоні (ВЕЗ), яка утворюється d - чи f – електронами; U - енергія кулонівської взаємодії електронів на вузлі, J_n - внутрішньо атомна обмінна взаємодія; V_1, V_2 - кулонівські кореляції електронів на однакових і різних орбіталях. Перший доданок в H_{el-ph} описує збільшення ширини зони ($\alpha_1 < 0$, $|\alpha_1| \approx 0,75$), а другий – збільшення величини кулонівської взаємодії на сусідніх вузлах ($c > 0$, $|\tilde{c}| \approx 0,1$) при стискуванні ґратки енергія U вважаємо незалежною від деформації, U_{γ}^i - компоненти тензора деформації.

Для характеристики феродисторсійного ОВС вводиться параметр порядку

$$\eta = \frac{1}{N} \sum_k (n_{k\alpha} - n_{k\beta}), \quad n_{k\alpha} = \langle a_{k\alpha}^+ a_{k\alpha} \rangle \quad (2)$$

Кількість електронів в розрахунку на один вузол

$$n = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}\alpha} n_{\vec{k}\alpha} \quad (3)$$

Для врахування деформації кристалу в операторі $\sum_{\gamma} U_{\gamma}^i$ виділимо не операторну частину $\bar{u} = \frac{\mathcal{G} - \mathcal{G}_0}{\mathcal{G}_0}$, яка описує відносну зміну об'єму при однорідній деформації в наближенні самоузгодженого поля. Рівноважне значення \bar{u} визначається з умови мінімуму вільної енергії F , а при наявності зовнішнього тиску – мінімуму термодинамічного потенціалу Гіббса.

В наближенні середнього молекулярного поля

$$\frac{1}{\chi} \bar{u} - \frac{\alpha}{N} \sum_{\vec{k}\alpha} \varepsilon(\vec{k}) n_{\vec{k}\alpha} - \frac{zc}{2} (n^2 V - \eta^2 W) + p \mathcal{G}_0 = 0 \quad (2)$$

де χ - жорсткість кристалу ($\chi^{-1} \approx 0,1 eB$),

...

Кореляційні середні $\langle a_{\vec{k}\alpha}^+ a_{\vec{k}\alpha}^- \rangle$ визначалися методом функцій Гріна з використанням гамільтоніана (1), коли одноцентрові взаємодії враховувалися точно, а інші – в наближенні молекулярного поля.

$$\langle a_{\vec{k}\alpha}^+ a_{\vec{k}\alpha}^- \rangle = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1 - \frac{(n \pm \eta)}{2}}{\exp\{\beta(-\mu - \varepsilon(\vec{k}))(1 + \alpha_1 \bar{u}) + z(1 - c\bar{u})(nV + \eta W)\} + 1} \quad (4)$$

де μ - хімічний потенціал.

З врахуванням (4) вирази (2) і (3) при переході від сумування по \vec{k} до інтегрування по енергії, визначають самоузгоджену систему рівнянь для визначення параметрів порядку μ , η , \bar{u} . Виключаючи хімічний потенціал, запишемо

$$\begin{cases} (n + \eta) \exp(-2\beta z W_{\eta}(1 - c\bar{u})) = n - \eta \\ zc(n^2 V - \eta^2 W)(\eta - \bar{u})\chi + p \mathcal{G}_0 + 2\alpha \Delta(1 - \alpha_1 \bar{u}) = 0 \end{cases} \quad (5)$$

Аналіз системи (5) проводиться чисельними методами.

Отримано залежності параметру ОВС від величини зовнішнього тиску, температури. Збільшення константи електрон-деформаційної взаємодії c приводить до зміни критичного тиску p_c , а також і роду ФП-ОВС – неупорядкований стан (з другого на перший). Згідно з розрахунками вільної енергії, стани системи, що відповідають певним розв'язкам рівнянь самоузгодження є термодинамічно не вигідними. При критичних значеннях тиску енергетично не вигідні стани з $\eta = 0$, що вказує на можливість реалізації ФП першого роду. Розупорядковуюча дія тиску і температури взаємопідсилюється і при високих тисках ОВС не

реалізується. Область реалізації ОВС суттєво залежить від концентрації електронів n , що якісно узгоджується з даними експерименту для шпінельних систем $NiFe_2O_4$ - Mn_3O_4 , $CoFeO_4$,

[2]

Дослідимо вплив тиску на ОВС антиферромагнітного типу, яке характеризується чергуванням вздовж певного напрямку в кристалі орбітальних станів α , β . Це має місце в перовскітах $KCuFe_3$, $LaMnO_3$ і інших сполуках з іонами Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} і антиферромагнітним станом спінової підсистеми [3]. Введемо параметр антиферромагнітного впорядкування

$$\bar{\xi} = \bar{\xi}_\alpha - \bar{\xi}_\beta, \quad \alpha \neq \beta, \quad \bar{\xi}_\alpha = \frac{1}{N} \sum_k \langle a_{k+\bar{Q},\alpha}^- a_{k\alpha}^- \rangle = \frac{1}{2} (\langle n_{i\alpha} \rangle - \langle n_{j\alpha} \rangle),$$

де \bar{Q} - хвильовий вектор ОВС, який відповідає подвоєнню періоду ґратки і виділенню в кристалі двох підґраток з різною імовірністю заповнення орбіталей, i, j - найблизчі центри. Для даного типу ОВС $n_{i\alpha} = n_{i\beta}$,

Концентрація електронів в розрахунку на один вузол:

$$n = n_\alpha + n_\beta = \frac{1}{N} \sum_{k\alpha} n_{k\alpha}^-, \quad n_{k\alpha}^- = \langle a_{k\alpha}^+ a_{k\alpha}^- \rangle, \quad n_\alpha = n_\beta = \frac{1}{2} n.$$

Так як і для випадку феродисторсійного впорядкування, рівноважне значення відносної деформації визначилося з умови мінімуму потенціала Гіббса.

Самоузгоджена система рівнянь для визначення $\bar{\xi}$, η , \bar{u} має вигляд

$$n = \frac{1}{2N} \sum_k \frac{1}{A} (F_1 [(2-n) + \bar{\xi} z W (1 - c\bar{u})] + F_2 [A(2-n) - \bar{\xi} z W (1 - c\bar{u})]),$$

$$\bar{\xi} = \frac{1}{2N} \sum_k A^{-1} (F_1 (2-n) z W (1 - c\bar{u}) + A) + F_2 (A(2-n) - (1 - c\bar{u}) z W \bar{\xi}^2) + p \vartheta_0,$$

$$A = (1 - c\bar{u}) z^2 W \bar{\xi}^2 + \frac{1}{4} (1 - \alpha_1 \bar{u})^2 \varepsilon(\vec{k}) [(2-n)^2 - \bar{\xi}^2]^{1/2},$$

(6)

$$F_{1,2} = [1 + \exp(\beta(B_{1,2} - \mu))]^{-1}.$$

Як свідчить аналіз системи рівнянь (6), залежність параметра $\bar{\xi}$ від величини зовнішнього тиску при різних значеннях констант електрон-деформаційної взаємодії, концентрації електронів на вузлі, температури подібні залежностям параметри феродисторсійного впорядкування. При дії зовнішнього тиску змінюється не тільки критична температура ФП ОВС – неупорядкований стан, але і рід ФП. При зменшенні n і збільшенні параметру α відбувається суттєве звуження області реалізації ОВС і області реалізації ФП – першого роду.

Цей результат узгоджується з висновками [3] про те, що збільшення константи взаємодії електронів з однорідною деформацією приводить до появи ФП першого роду в перовскітах з антиферодисторсійним упорядкуванням і з експериментальними роботами [4] по дослідженню впливу критичних температур і зміни концентрації ян-теллерівських іонів на степінь упорядкування локальних спотворень.

Таким чином, врахування електрон-деформаційної взаємодії в речовинах з ВЕЗ провідності приводить до самоузгодженої деформації кристалу, яку адекватно можна описати в рамках розширеної виродженої моделі Хаббарда з врахуванням електрон-фононої взаємодії при введенні параметрів феродисторсійним і антиферодисторсійним впорядкувань. Запропонована модель дозволяє якісно описати експериментальні дані по зміні критичних температур і типу структурно-орбітальних ФП в сполуках перехідних і рідкоземельних елементів при зміні концентрації іонів з орбітальним впорядкуванням.

Література

1. Ницович М.В., Иванко В.В., Серова Т.Б. Фазовый переход в кристаллах с орбитальным упорядочением под действием внешнего давления // УФЖ. – 1988. – Т.33, №7. – С.1055-1057.
2. Кугель К.И., Хомский Л.М. Эффект Яна – Теллера и магнетизм: соединение переходных металлов // УФН. – 1982. – Т.136, №4. – С.621-664.
3. Крупицка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. – М.: Мир, 1976. – Т.1. – 353с.
4. Okai B., Shimoto J.Y. Pressure dependence of cubic – tetragonal transition temperature of KMnF_3 // J. Soc. Jap. – 1983. – V.34. – P.837-840.