Физика низких температур, 1996, т. 22, № 11, с. 1287–1290

Магнитные свойства модели Хаббарда с сильным отталкиванием

Р. О. Зайцев

Российский научный центр «Курчатовский институт», Россия, 123182, г. Москва, пл. И. В. Курчатова, 1

Изучаются магнитные свойства оксидов меди с учетом спинового и орбитального расщепления атомных состояний катионов меди и анионов кислорода. Учет сильного кулоновского отталкивания приводит к возникновению концентрационной и температурной зависимостей магнитной восприимчивости.

Вивчено магнітні властивості оксидів міді з урахуванням спінового та орбітального розщеплення атомних станів катіонів міді та аніонів кисню. Урахування сильного кулонівського відштовхування приводить до виникнення концентраційної і температурної залежностей магнітної сприйнятливості.

Классическая модель Хаббарда, в которой учитывается прямой перескок между ближайшими катионами t- или e-оболочки переходного элемента, позволяет правильно описать электронные свойства соединений, имеющих полностью заполненную оболочку анионов O^{2-}. Однако энергетический сдвиг кислородных дырочных состояний ε_p относительно катионных энергий ε_d обычно не превышает нескольких электрон-вольт, так что во многих соединениях величина $\mathrm{r} = \varepsilon_p - \varepsilon_d$ оказывается меньше энергии Хаббарда U. Поэтому с увеличением дырочного химического потенциала $\mu = -(\varepsilon_p + \varepsilon_d)/2$ происходит одновременное заполнение недозаполненных $2p^6$- и $3d^{10}$-оболочек кислорода и меди. Такая постановка задачи была предложена Эмери [1]. Он изучал систему с заданным интегралом перескока t и энергиями ε_p и ε_d, так что в дырочном представлении был использован следующий гамильтониан:

$$\hat{H} = -t \sum_{\substack{\mathrm{r} \neq \mathrm{r}' \\ \lambda,\sigma}}{}' \left[\hat{p}^{+}_{\mathrm{r}\sigma\lambda} \hat{d}_{\mathrm{r}'\sigma} + \mathrm{h.c.}\right] +$$

$$+ \varepsilon_p \sum_{\mathrm{r}\sigma\lambda} \hat{p}^{+}_{\mathrm{r}\sigma\lambda} \hat{p}_{\mathrm{r}\sigma\lambda} + \varepsilon_d \sum_{\mathrm{r}\sigma} \hat{d}^{+}_{\mathrm{r}\sigma} \hat{d}_{\mathrm{r}'\sigma} \,. \qquad (1)$$

Здесь $\hat{p}^{+}_{\mathrm{r}\sigma\lambda}$ и $\hat{d}^{+}_{\mathrm{r}\sigma}$ — операторы рождения дырочных p- или d-состояний в r-ячейке с проекцией спина σ и орбитальным состоянием $\lambda = x, y$.

1. Спиновый магнетизм

Рассмотрим магнитные свойства плоских комплексов CuO_2. Предположим, что энергия электростатического отталкивания электронов, принадлежащих одному и тому же узлу, велика по сравнению с энергией перескока и энергиями одночастичных состояний. Уравнение для спектра одночастичных возбуждений находим через полюсы четырехкомпонентной функции Грина, которую определим через обратную матрицу, которая, в свою очередь, выражается через концевые множители

$$f_0^{\sigma} = 1 - (n_d/2) + \sigma M_d/2,\ f_2^{\sigma} = (n_d/2) - \sigma M_d/2,$$

$$f_p^{\sigma} = 1 - (3n_p/4) + \sigma M_p/4, \qquad (2)$$

зависящие от спиновой намагниченности M_p и M_d и среднего числа частиц n_p и n_d:

$$\hat{G}^{-1} = \begin{array}{c} \\ (0,\sigma) \\ (\bar{\sigma},2) \\ (0,p_k) \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} (0,\sigma) & (\bar{\sigma},2) & (0,p_k) \end{array} \\ \begin{pmatrix} \Omega_0\,, & 0\,, & -\tau_{\mathrm{p}}^{0k} \\ 0\,, & \Omega_2\,, & -\tau_{\mathrm{p}}^{2k} \\ -\tau_{\mathrm{p}}^{s0}\,, & -\tau_{\mathrm{p}}^{s2}\,, & \sigma_{sk}\Omega_k \end{pmatrix} \end{array}. \qquad (3)$$

В приближении «Хаббард I»

$$\tau_{\mathrm{p}}^{\alpha k} = t f_{\alpha}(1 - \mathrm{e}^{ip}k),\ \tau_{\mathrm{p}}^{s\alpha} = t f_s\left(1 - \mathrm{e}^{-ip_s}\right),$$

где индексы α и k, s пробегают значения 0, 2 и x, y соответственно;

$$\Omega_0 = i\omega - \varepsilon_d + \sigma H;\ \Omega_2 = i\omega - \varepsilon_d - U + \sigma H,$$

$$\Omega_k = i\omega - \varepsilon_k + \sigma H.$$

© Р. О. Зайцев, 1996

Среднее значение $n_p^{(\sigma)}$ есть просуммированное по ω_n и p произведение диагонального матричного элемента $\{(0, p_s), (0, p_s)\}$ на концевой множитель f_p^σ:

$$2n_p^{(\sigma)} = f_p^\sigma \left[3n_F(\xi_\lambda^\sigma) + \sum_{\mathrm{p},\nu=\pm} a_{\mathrm{p}}^{(\sigma,\nu)} n_F(\xi_{\mathrm{p}}^{(\nu)})\right], \quad (4)$$

$\xi_\lambda^\sigma = \varepsilon_p - \sigma H$; $\xi_{\mathrm{p}}^{(\sigma,\pm)} = \pm\sqrt{(r/2)^2 + f_p^\sigma f_d^\sigma t_{\mathrm{p}}^2} - \mu - \sigma H$; $n_F(\varepsilon)$ — распределение Ферми. Концевые множители f_p^σ выражаются, согласно определению (2), через $n = \sum_{p\lambda} n_{p\lambda}^{(\sigma)}$ — среднее число p-электронов и намагниченность

$$M = \sum_{p\lambda} \{n_{p\lambda}^{(+)} - n_{p\lambda}^{(-)}\};$$

$$t_{\mathrm{p}}^2 = 2t^2(2 - \cos p_x - \cos p_y) .$$

Аналогично записываем уравнение для чисел заполнения $(x^2 - y^2)$-электронов при $n_d < 1$ и $U_{p,d} = \infty$. В предельном случае $U_d = \infty$ для $n_d < 1$ достаточно определить диагональную компоненту одночастичной функции Грина, а затем просуммировать ее с концевым множителем f_d^σ:

$$n_d^\sigma = f_d^\sigma \sum_{\mathrm{p},\nu=\pm} a_{\mathrm{p}}^{(\sigma,-\nu)} n_F(\xi_{\mathrm{p}}^{(\nu)}),$$

где $a_{\mathrm{p}}^{(\sigma,\pm)} = \frac{1}{2}\left[1 \pm \sqrt{r^2 + 4 f_p^\sigma f_d^\sigma t_{\mathrm{p}}^2}\right]$, а концевой множитель f_d^σ выражается, согласно (2), через среднее число d-электронов $n_d = \sum n_d^\sigma$ и спиновую намагниченность $M_d = n_d^{(+)} - n_d^{(-)}$. В случае заполнения верхней подзоны $1 < n_d < 2$ вместо уравнения (5) следует написать

$$n_d^\sigma = 1 - (n_d/2) + \sigma(M_d/2) + f_d^\sigma \sum_{\mathrm{p},\nu=\pm} a_{\mathrm{p}}^{(\sigma,-\nu)} n_F(\xi_{\mathrm{p}}^{(\nu)}), \quad (6)$$

где три первых слагаемых соответствуют полному заполнению нижней подзоны Хаббарда.

Дифференцируя соотношения (4)–(6) по магнитному полю, находим

$$\frac{\partial M_p}{\partial H} = \frac{2}{W}\left[\frac{\partial n_p^+}{\partial H}\left(1 - 2\frac{\partial n_d^+}{\partial H}\right) + 2\frac{\partial n_p^+}{\partial H}\frac{\partial n_d^+}{\partial H}\right],$$

$$\frac{\partial M_d}{\partial H} = \frac{2}{W}\left[\frac{\partial n_d^+}{\partial H}\left(1 - 2\frac{\partial n_p^+}{\partial H}\right) + 2\frac{\partial n_p^+}{\partial H}\frac{\partial n_d^+}{\partial H}\right], \quad (7)$$

$$W = \left[1 - 2\frac{\partial n_p^+}{\partial M_p}\right]\left[1 - 2\frac{\partial n_d^+}{\partial M_d}\right] - 4\frac{\partial n_p^+}{\partial M_d}\frac{\partial n_d^+}{\partial M_p}.$$

Здесь все производные от n_p^+ и n_d^+ берутся при заданной проекции спина «вверх».

В пределе $H \to 0$, $n_{p,d}^+ = n_{p,d}/2$, а производные выражаются через четыре суммы:

$$L_{p,d} = \sum_{\mathrm{p},\nu=\pm}\left\{\frac{\delta}{\delta t_{\mathrm{p}}^2}\left[t_{\mathrm{p}}^2 n_F(\xi_{\mathrm{p}}^{(\nu)})\, a_{\mathrm{p}}^{(\pm\nu)}\right] - a_{\mathrm{p}}^{(\pm\nu)} n_F(\xi_{\mathrm{p}}^{(\nu)})\right\}, \quad (8)$$

$S_{p,d} = -\sum_{\mathrm{p},\nu=\pm} a_{\mathrm{p}}^{(\pm)} n_F(\xi_{\mathrm{p}}^{(\nu)})$, индексам p, d соответствует $\pm$.

$$\frac{\partial M_d}{\partial H} = f_d\left[2S_d\left(1 - \frac{n_p}{4f}\right) - \frac{\psi}{2}\right]v_+^{-1}; \quad (9)$$

$$\psi = L_p S_d - L_d S_p ;$$

$$\frac{\partial M_p}{\partial H} = f_p\left[S_p\left(1 - \frac{n_d}{2f}\right) - \psi\right]v_-^{-1}, \quad (10)$$

если $n_d < 1$;

$$\frac{\partial M_p}{\partial H} = f_p\left[S_p\left(1 - \frac{2 - n_d}{2f}\right) - \psi\right]v_+^{-1}, \quad (11)$$

если $n_d > 1$;

$$v_- = \left[1 - \frac{n_p}{4f_p} - \frac{L_p}{4}\right]\left[1 - \frac{n_d}{2f_d} - L_d\right] - \frac{L_p L_d}{4},$$

для $n_d < 1$; (12)

$$v_+ = \left[1 - \frac{n_p}{4f_p} - \frac{L_p}{4}\right]\left[1 - \frac{2 - n_d}{2f_d} + L_d\right] + \frac{L_p L_d}{4},$$

для $n_d > 1$. (13)

Вторую сумму из (8) можно выразить через числа заполнения n_p и n_d, а затем $L_{p,d}$ подставить в знаменатели $v_\pm$, тогда становится ясно, что для конечных значений r знаменатели остаются положительными для всех нецелых n_p и n_d. В точке $n_p = n_d = 1$ оба знаменателя обращаются в нуль, что соответствует локализации магнитных моментов и возможному магнитному упорядочению.

Рассмотрим для наглядности предельные значения коэффициентов $L_{p,d}$ в случае прямоугольной плотности состояний по переменной t_{p}^2. В пределе $T = 0$ первое слагаемое в (6) определяется вкладом коллективной $\xi_{\mathrm{p}}^{(-)}$-подзоны и приводится к следующему виду:

$$w_{p,d} = \sum_{\mathrm{p},\nu=\pm}\left\{\frac{\delta}{\delta t_{\mathrm{p}}^2}\left[t_{\mathrm{p}}^2\, n_F(\xi_{\mathrm{p}}^{(\nu)})\, a_{\mathrm{p}}^{(\pm\nu)}\right]\right\} =$$

$$= \frac{1}{2}\left[1 \mp \frac{r}{\sqrt{r^2 + 32t^2 f_d f_p}}\right]. \qquad (14)$$

Поэтому $L_p = w_p - (n_p/f_p) + 3n_F(\varepsilon_p)$; $L_d = w_d - (n_d/2f_d)$, если $n_d < 1$; $L_d = w_d + (1 - n_d)/f_d$, если $n_d > 1$.

Замечая, что при $r \to \infty$ величины $w_{p,d} \to 0$ или 1, так что при $T = 0$ восприимчивость оказывается бесконечной при $n_p = 1$ для всех $n_d < 2$, а также при $n_d = 1+0$ для всех $n_p < 1$, когда $r \to -\infty$.

Система обнаруживает тенденцию к ферромагнетизму для всех $n_d < 1$ и при $n_p \to 0$ $(r \to +\infty)$. Это обстоятельство проявляется уже в газовой фазе ($n_{p,d} << 1$), для которой $L_{p,d} \cong w_{p,d}$, а знаменатель $\upsilon_- = 2w_p/4$ обращается в нуль при $r \to +\infty$.

Если же $n_p = 0$, но $n_d > 1$, никакой особенности не наблюдается. Так, в пределе $n_d \to 1$, $n_p = 0$ имеем $L_{p,d} = w_{p,d}$; $\upsilon_+ = w_d$. Таким образом, при $r \to \infty$ знаменатель имеет максимальное значение (единица). В нуль он обращается на линии $n_d = 1$, для которой $r \to -\infty$.

Таким образом, точка $n_p = 0$, $n_d = 1$ является существенно особой. В области малых n_p и $n_d < 1$ система почти ферромагнитна и не переходит в сверхпроводящее состояние. Если же $n_d > 1$ и по-прежнему $n_p < 1$, тогда, согласно [2], в некотором интервале достаточно низких температур возникает сверхпроводимость, а ферромагнетизм отсутствует при любых температурах. Вопрос о взаимном влиянии магнитных флуктуаций на сверхпроводимость при $n_d < 1$ и $n_p \to 1$, а также при $n_p > 12/13$, $n_d \to 1$ требует специального рассмотрения.

2. Орбитальный парамагнетизм

Включение магнитного поля расщепляет кислородные уровни на два состояния $p_\pm = (p_x \pm ip_y)/\sqrt{2}$ с энергиями $\mp H$. С учетом этого обстоятельства для бесконечной энергии Хаббарда как для p-, так и для d-электронов обратная одночастичная функция Грина для слоя CuO_2 приобретает следующий вид:

$$\hat{G}_\omega^{-1}(\mathrm{p}) = \begin{pmatrix} \Omega_d, & -\tau_j^{(+)}, & -\tau_m^{(-)} \\ -\tilde{\tau}_k^{(+)}, & \delta_{kj}\Omega_{(+)}, & 0 \\ -\tilde{\tau}_n^{(-)}, & 0, & \delta_{nm}\Omega_{(-)} \end{pmatrix}. \qquad (15)$$

Здесь

$$\tau_1^{(\pm)}(\mathrm{p}) = tf_d\,[1 - \exp(ip_x)]/\sqrt{2};$$

$$\tau_2^{(\pm)}(\mathrm{p}) = \pm itf_d\,[1 - \exp(ip_y)]/\sqrt{2};$$

$$\tilde{\tau}_1^{(\pm)}(\mathrm{p}) = tf_p^{(\pm)}\,[1 - \exp(-ip_x)]/\sqrt{2};$$

$$\tilde{\tau}_2^{(\pm)}(\mathrm{p}) = \mp itf_p^{(\pm)}\,[1 - \exp(-ip_y)]/\sqrt{2};$$

$$\Omega_{(\pm)} = i\omega - \varepsilon_p \pm H.$$

Концевые множители $f_p^{(\pm)}$ выражаются через числа заполнения $n_p^{(\pm)}$ расщепленных p-состояний: $f_p^{(\pm)} = n_p^{(0)} + n_{(\pm)}^{(\delta)}$, где $n_p^{(0)} = 1 - \sum_\sigma [n_{(+)}^{(\sigma)} + n_{(-)}^{(\sigma)}]$

Остальные величины f_d и Ω_d определены в предыдущем разделе при $n_d < 1$ и $2 > n_d > 1$.

В приближении «Хаббард I» средние числа заполнения $n_{(\pm)}^{(\sigma)}$ и $n_d^{(\sigma)}$ находим через диагональные матричные элементы одночастичной G-функции:

$$n^{(\sigma)} = f^{(\pm)} T \sum_{\omega \mathbf{k}} G^{(\pm)}(\mathbf{k}) =$$

$$= f^{(\pm)} T \sum_\omega \left[\frac{e^{i\omega\delta}}{\Omega_{(\pm)}} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Omega_{(\mp)} f_d f_p^{(\pm)} \tau_{\mathbf{k}}^2}{\Omega_{(\pm)} \det_\omega(\mathbf{k})}\right], \qquad (16)$$

где

$$\det_\omega(\mathrm{p}) =$$

$$\Omega_d \Omega_{(+)} \Omega_{(-)} - \left[\Omega_{(+)} f_p^{(-)} + \Omega_{(-)} f_d^{(+)}\right](\tau_x^2 + \tau_y^2),$$

$$\tau_{\mathbf{k}}^2 = t^2(1 - \cos p_k).$$

Пренебрегая зависимостью от спинов, можно заметить, что величины f_d, n_d и $\det_\omega(\mathrm{p})$ являются четными функциями внешнего поля H. По этой причине в линейном приближении по H их изменениями можно пренебречь. Учитывая условия $\delta\Omega_\pm = \pm H$, $\delta f^{(\pm)} = \delta n_{(\pm)} = -\delta n_{(\mp)}$, получаем

$$\frac{\partial n^{(\pm)}}{\partial H} = \frac{\mp f_p T \sum_\omega \left[\Omega_p^{-2} + 2f_p f_d \sum_{\mathbf{k}} \tau_{\mathbf{k}}^2 \Omega_p^{-2} \Delta_{\mathbf{k}}^{-1}\right]}{1 - T\sum_\omega \left[\Omega_p^{-1} + 2f_p f_d \sum_{\mathbf{k}} \tau_{\mathbf{k}}^2 \Omega_p^{-1} \Delta_{\mathbf{k}}^{-1}\right]}. \qquad (17)$$

Здесь все величины взяты в нулевом магнитном поле и поэтому $\Omega_p = i\omega - \varepsilon_p$, $\Omega_d = i\omega - \varepsilon_d$, $\Delta_{\mathbf{p}} = \Omega_p\Omega_d - 2f_p f_d t^2(2 - \cos p_x - \cos p_y)$. Производя суммирование с помощью известных соотношений $T\sum \Omega_p^{-1} \exp(i\omega\delta) = n_F(\varepsilon_p)$; $T\sum \Omega_p^{-2} = n_F'(\varepsilon_p)$, получаем орбитальную восприимчивость

$$\chi = \frac{2\partial n_p}{\partial H} = \frac{N}{D}\ , \text{где } N = f_p \sum_{\mathbf{k}} [\,(\xi_{\mathbf{k}}^{(+)} - \xi_{\mathbf{k}}^{(-)})/\rho(\mathbf{k})]\,.$$

$$\left\{\left[(A_{\mathbf{k}}^{(-)})^2 n_F(\xi_{\mathbf{k}}^{(-)}) - (A_{\mathbf{k}}^{(+)})^2 n_F(\xi_{\mathbf{k}}^{(+)})\right] - \left[A_{\mathbf{k}}^{(-)} - A_{\mathbf{k}}^{(+)}\right] n_F(\varepsilon_p) - n_F'(\varepsilon_p)\right\};$$

$$D = 1 - \frac{1}{2} n_F(\varepsilon_p) - \frac{1}{2}\sum_{\lambda\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}}^{(\lambda)} n_F(\xi_{\mathbf{k}}^{(\lambda)})\,. \qquad (18)$$

Здесь

$$\rho(\mathbf{k}) = 2t^2 f_p f_d [2 - \cos p_x - \cos p_y],\ r = \varepsilon_p - \varepsilon_d\ ,$$

$$\xi_{\mathbf{p}}^{(\pm)} = \pm\sqrt{(r^2/4) + \rho(\mathbf{p})} - \mu;$$

$$A_{\mathbf{p}}^{(\pm)} = \frac{1}{2}\left[1 \pm \frac{r}{\sqrt{(r^2/4) + \rho(\mathbf{p})}}\right],$$

$n_F(\varepsilon)$ — распределение Ферми.

Можно заметить, что числитель $N > 0$ и обращается в нуль как для предельно больших, так и для предельно малых значений энергии p-электронов. Орбитальный фактор D^{-1} есть возрастающая функция среднего числа p-дырок $n_p = \sum_{\sigma} [n_{(+)}^{(\sigma)} + n_{(-)}^{(\sigma)}]$.

Чтобы в этом убедиться, достаточно исключить сумму по импульсам $\mathbf{k}$ с помощью уравнения состояния (4). С учетом того, что $f_p = 1 - 3n_p/4$, находим знаменатель

$$D = n_F(\varepsilon_p) + (4 - 5n_p)/4f_p\ . \qquad (19)$$

При $\varepsilon_p \to \infty$, когда $n_p \to 0$, величина $D \to 1$. Однако при $\varepsilon_p \to -\infty$, когда $n_p \to 1$, орбитальный фактор $D^{-1} \to \infty$, что компенсируется малым значением N при полном заполнении обеих подзон ($\xi_{\mathbf{p}}^{(\pm)} < 0$).

В этом случае

$$\chi_{\text{orb}} = -n_F'(\varepsilon_p)/[1 - n_F(\varepsilon_p)] = n_F(\varepsilon_p)/T,$$

что соответствует закону Кюри.

Таким образом, с увеличением числа дырочных возбуждений n_p происходит постепенное возрастание магнитной восприимчивости, обусловленной p-возбуждениями, которая превращается в закон $1/T$ при стремлении n_p к целочисленному значению равному единице. Для нецелых n_p орбитальный вклад в восприимчивость имеет тот же знак и порядок величины, что и спиновая магнитная восприимчивость, определяемая соотношениями (9)–(13).

Работа была поддержана Международным фондом Сороса, гранты MSA000, MSA300.

1. V. J. Emery, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2794 (1987).
2. R. O. Zaitsev, *Solid State Commun.* **76**, 795 (1990).

The magnetic properties of the Hubbard model with strong repulsion

R. O. Zaitsev

The spin and the orbital magnetic properties of cooper oxides are investigated. The strong electron-electron repulsion is found to result in the essential temperature and concentration dependences of the magnetic susceptibilitiy.