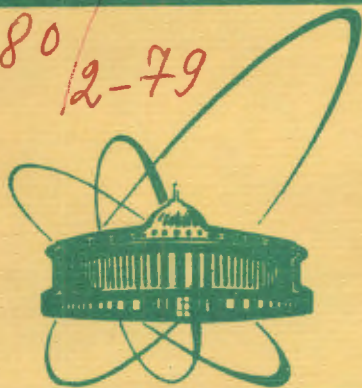


4880/2-79



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

ф-855

3/12-79

P17 - 12521

Т. Фраунхайм, Г. Репке

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД  
АНТИФЕРРОМАГНЕТИК - ФЕРРОМАГНЕТИК  
В ДВУХЗОННОЙ  $s-f$  МОДЕЛИ ХАББАРДА

1979

P17 - 12521

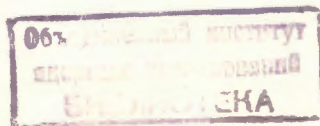
Т.Фраунхайм, Г.Репке \*

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД  
АНТИФЕРРОМАГНЕТИК - ФЕРРОМАГНЕТИК  
В ДВУХЗОННОЙ s-f МОДЕЛИ ХАББАРДА

*Направлено в "Journal of Physics, F."*

---

\* Университет им. Вильгельма Пика, Росток, ГДР



Фрауенхайм Т., Репке Г.

P17 - 12521

Температурный фазовый переход антиферромагнетик - ферромагнетик в двухзонной s-f модели Хаббарда

Исследуется магнитная часть свободной энергии двухзонной модели Хаббарда с помощью континуального интегрирования в самосогласованном приближении среднего поля. Рассматриваются два механизма магнитного обмена, прямое f-f взаимодействие локализованных f-моментов через зону проводимости для 1/4 - заполненной s-зоны и 1/2 заполненной f-зоны. При некотором наборе параметров с уменьшением температуры получается температурный фазовый переход антиферромагнетик - ферромагнетик. Учет решеточной части свободной энергии и зависимости магнитной части от параметра решетки дает фазовый переход первого рода с нестабильностью объема при температуре фазового перехода, что качественно описывает магнитные свойства тяжелых редкоземельных металлов.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований, Дубна 1979

Frauenheim Th., Röpke G.

P17 - 12521

Temperature Induced Phase Transition Antiferromagnet-Ferromagnet in the s-f Two Band Hubbard Model

For the s-f two band Hubbard model the magnetic part of the free energy is investigated by means of the functional integral technique in a self-consistent mean field approximation. Considering both mechanisms of magnetic exchange, the direct f-f coupling and the indirect coupling of localized f-moments via the conduction band in the case of a 1/4 - filled s-band and a 1/2 - filled f-band, for a suitable choice of parameters a temperature induced phase transition from an antiferromagnetic to a ferromagnetic state is obtained by lowering the temperature. Including phenomenologically the lattice part of the free energy and the dependence of the magnetic part on the lattice parameter, this phase transition becomes the first order transition with a volume instability at the transition temperature, which qualitatively simulates the magnetic behaviour in the heavy rare earth metals.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.  
Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные свойства твердых тел определяются кулоновским взаимодействием между электронами. В приближенном виде такое взаимодействие рассматривается в модели Хаббарда<sup>1/</sup>, которая описывает в зонном пределе модель электронов проводимости, а в атомном пределе - локализованную модель Гейзенберга. Модель также объясняет возникновение атомных магнитных моментов в средней области параметров и связь между этими моментами.

Обычная модель Хаббарда, учитывающая одну невырожденную зону с кулоновским взаимодействием между спинами только на одном узле, качественно хорошо описывает магнитные свойства халькогенидов переходных металлов, как, например,  $V_2O_3$ <sup>2/</sup>. В этой модели для полузаполненной зоны получается в зависимости от параметров модели фазовый переход металл - диэлектрик с возникновением упорядоченной антиферромагнитной фазы при низких температурах<sup>3/</sup>. Модель Хаббарда также была использована для объяснения фазового перехода металл - диэлектрик f-электронов в Се под давлением и в актинидах между элементами Pt и Am с увеличением атомного номера<sup>4/</sup>.

Магнитные металлы, как, например, редкие земли /РЗМ/ и актиниды, имеют относительно широкие зоны проводимости и узкие зоны локализованных электронов, ответственных за возникновение атомных магнитных моментов. Для описания

магнитных свойств в таких системах рассматривается двух-  
зонная s-f модель Хаббарда /5,8/

$$H = \sum_{i,j,\nu,\sigma} T_{ij}^{\nu} c_{i\nu\sigma}^{\dagger} c_{j\nu\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,\nu,\sigma} U_{\nu} n_{i\nu\sigma} n_{i\nu-\sigma} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma,\nu \neq \nu'} \{ U_{\nu\nu'}^{(1)} n_{i\nu\sigma} n_{i\nu'\sigma} + U_{\nu\nu'}^{(2)} n_{i\nu\sigma} n_{i\nu'-\sigma} \}. \quad /1/$$

$c_{i\nu\sigma}^{\dagger}$ ,  $c_{i\nu\sigma}$  и  $n_{i\nu\sigma}$  - операторы рождения, уничтожения и число заполнения электронов на узле  $i$  в зоне  $\nu$ -s,f со спином  $\sigma = \pm 1$ .  $\Delta_{\nu} = (N^{-1} \sum_{i/j} |T_{ij}^{\nu}|^2)^{1/2}$  - ширина зоны,  $U_{\nu}$ ,

$U_{\nu\nu'}^{(1)}$ ,  $U_{\nu\nu'}^{(2)}$  - сила кулоновского взаимодействия в зонах и между ними. Эта модель не может детально описать физические свойства РЗМ и актинидов, потому что эффекты гибридизации между зонами /для легких актинидов это важно/, вырождения зон, кристаллического поля и других взаимодействий не учитываются. Однако качественно магнитные свойства этих систем можно объяснить с помощью модели /1/. В работе /5/ было показано, что магнитный порядок в этих системах определяется прямым f-f-взаимодействием, а также непрямым взаимодействием f-моментов через зону проводимости.

Из полюсов статической восприимчивости получились фазовые диаграммы для прямого и непрямого взаимодействий. На рис. 1 показана фазовая диаграмма с учетом только прямого f-взаимодействия при нулевых температурах. Здесь, в зависимости от заполнения f-зоны и от параметра  $\Delta_f/U_f$  /ширина f-зоны/кулоновское взаимодействие/, получается переход в различные упорядоченные магнитные фазы, (FM) - ферромагнетик и (AFM) - антиферромагнетик. Для чистого непрямого f-взаимодействия фазовая диаграмма представлена на рис. 2. В зависимости от концентрации электронов в s-зоне при низких температурах можно определить фазовый переход парамагнетик - антиферромагнетик, если  $(|n_s - 1|) < 1/\sqrt{3}$  и парамагнетик - ферромагнетик, если  $(|n_s - 1|) > 1/\sqrt{3}$ . В случае заполнения s-зоны на 1/4, а f-зоны на 1/2, наблюдается конкуренция между ферромагнитным и антиферромагнитным обменами.

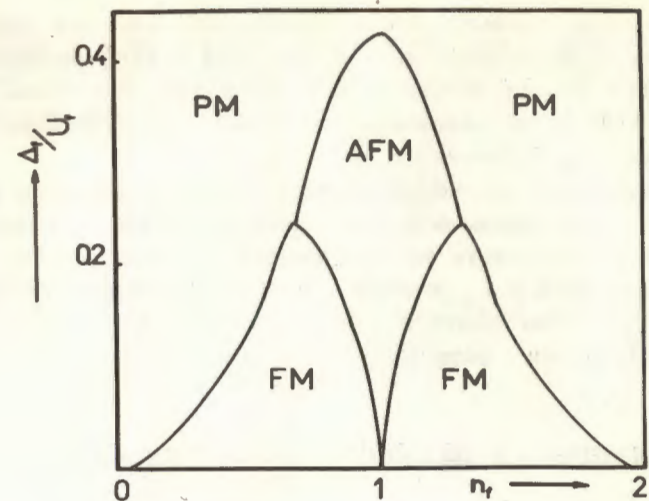


Рис. 1. Магнитная фазовая диаграмма для прямого f-f взаимодействия в зависимости от параметра f-зоны  $\Delta_f/U_f$  и концентрации электронов в f-зоне  $n_f$ ; /PM/ - парамагнетик, (FM) - ферромагнетик, (AFM) - антиферромагнетик.

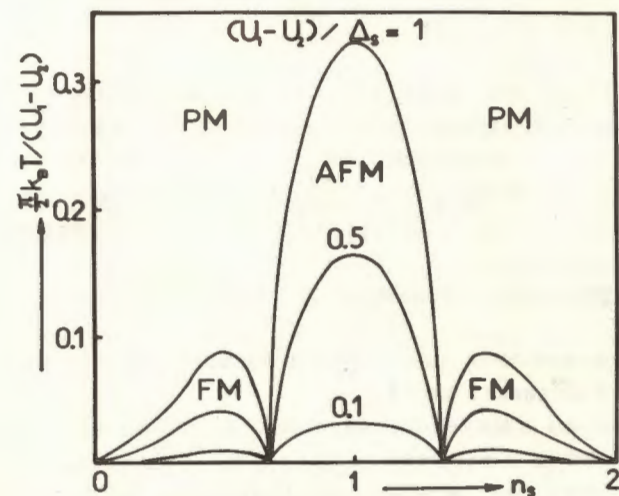


Рис. 2. Магнитная фазовая диаграмма для непрямого взаимодействия f-электронов через электроны проводимости в зависимости от концентрации электронов проводимости,  $n_s$ .

Результаты согласуются с экспериментальными данными при низких температурах для легких РЗМ /антиферромагнетики/, которые характеризуются прямым взаимодействием, и для тяжелых РЗМ /ферромагнетики/, которые характеризуются непрямым взаимодействием.

Для детального изучения магнитоупорядоченной фазы в данной работе мы вычислили свободную энергию системы /1/ методом континуального интегрирования. Наша цель - показать, что в двухзонной s-f модели /1/ для определенного набора параметров можно получить температурный фазовый переход антиферромагнетик - ферромагнетик при понижении температуры.

## 2. ФУНКЦИОНАЛ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

В работе /5/ мы вычислили статистическую сумму

$$Z = \text{Sp} \exp\{-\beta H\}$$

с помощью континуального интегрирования. В случае  $(U^{(1)} - U^{(2)})^2 = J^2 \ll U_s \cdot U_f$  мы найдем точное выражение для статсуммы

$$Z = Z_0 \int \prod_{i,n} dv_{f,i,n} dv_{s,i,n} e^{-\beta \mathcal{F}[v_f, v_s]} \quad /2/$$

$Z_0$  - статсумма для двух зон без взаимодействий.  $v_{f,i,n}$  и  $v_{s,i,n}$  - флуктуирующие поля были введены при линеаризации двухчастичных взаимодействий в экспоненте статистической суммы. Двухчастичное взаимодействие мы заменили на взаимодействие электронов в одном узле с время-зависящим флуктуирующим полем.

Для вычисления статсуммы мы сделали следующие приближения:

- (i) в статическом приближении пренебрегаем зависимостью флуктуирующих полей;
- (ii) проводим кластерное разложение функционала свободной энергии и учитываем только одно- и двухионные части;
- (iii) для двух зон используем квадратичную плотность состояний Лоренца.

В нашем рассмотрении мы ограничимся случаем заполнения s-зоны на 1/4, а f-зоны - на 1/2. Решение для общего случая получено ранее в работе /5/. Для широкой s-зоны  $U_s < 2\pi\Delta_s$  и

для узкой f-зоны  $\Delta_f \ll U_f$  положение двух минимумов функционала свободной энергии,  $v_s^{\min} = 0$ ,  $v_f^{\min} = \pm \beta U / 2$ , и мы получаем следующее выражение:

$$\beta \mathcal{F}[v_s, v_f] = \sum_i \left\{ \frac{v_{f,i}^2}{\beta U_f} - |v_{f,i}| + \frac{v_{s,i}^2}{\beta U_s} + \frac{4J}{\beta U_s U_f} v_{s,i} v_{f,i} \right\} + \sum_{\langle ij \rangle} \left\{ \frac{\Delta_f^2}{2\pi\beta U_f^3} v_{f,i} v_{f,j} - \frac{1}{24\pi\beta\Delta_s} v_{s,i} v_{s,j} \right\} \quad /3/$$

## 3. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ

Все термодинамические свойства модели /1/ можно определить с помощью статистической суммы. Для исследования фазовых переходов удобнее рассматривать свободную энергию. Мы разделим свободную энергию системы на две части: зонную часть и корреляционную свободную энергию /3/

$$F = F_{\text{band}} + F_{\text{corr}}$$

$$F_{\text{corr}} = -\frac{1}{\beta} \ln \int \prod_i dv_{s,i} dv_{f,i} e^{-\beta \mathcal{F}[v_f, v_s]} \quad /4/$$

Точное вычисление этого континуального интеграла невозможно, потому что флуктуирующие поля на различных узлах связаны. Статистическая сумма вычисляется в самосогласованном приближении среднего поля. Для этого флуктуирующие поля на соседних узлах заменяются средними значениями. Мы получаем:

$$F_{\text{corr}} = \frac{N}{\beta} \ln \int dv_s dv_f e^{-\beta \mathcal{F}[v_s, v_f; \bar{v}_s, \bar{v}_f]} \quad /5/$$

Средние значения полей вычисляются с помощью следующих самосогласованных уравнений, где надо различать два случая: ферромагнитный порядок (f):

$$\bar{v}_{f,s}^{(f)} = \int dv_s dv_f v_{f,s} e^{-\beta \mathcal{F}[v_s, v_f; \bar{v}_s^{(f)}, \bar{v}_f^{(f)}]} / Z \quad /6a/$$

антиферромагнитный порядок (а):

$$\bar{v}_{f,s}^{(a)} = \int dv_s dv_f v_{f,s} e^{-\beta J [v_s \cdot v_f \cdot \bar{v}_s^{(a)} \cdot \bar{v}_f^{(a)}]} / Z. \quad /66/$$

Предполагается также существование такого типа решетки, который разрешает оба магнитных порядка. Это самосогласованное приближение среднего поля аналогично приближению молекулярного поля. Но в отличие от последнего /спины имеют постоянные величины/, в предположенном приближении величины полей  $v_s$  и  $v_f$  флуктуируют. Наконец, этот факт ответствен за температурный фазовый переход в двухзонной модели. Как показано в /3/, данное приближение можно улучшить с помощью диаграммной техники. Интегрирование по  $v_f$  проводится в приближении стационарной точки, потому что в атомном пределе только минимумы дают вклад в свободную энергию. Интегрирование по  $v_s$  можно проводить в аналитическом виде, и самосогласованные уравнения принимают следующий вид: ферромагнитный порядок:

$$\bar{v}_s^{(f)} = \frac{2J}{U_f} \frac{1}{1 - \frac{zU_s}{48\pi\Delta_s}} \bar{v}_f^{(f)},$$

$$\frac{2}{\beta U_f} \bar{v}_f^{(f)} = \tanh \left\{ \left( -\frac{z\beta}{8\pi} \frac{\Delta_f^2}{U_f} + \frac{z\beta}{24\pi} \frac{J^2}{\Delta_s} \frac{1}{1 - \frac{zU_s}{48\pi\Delta_s}} \right) \frac{2}{\beta U_f} \bar{v}_f^{(f)} \right\},$$

$$\frac{1}{N} F_{\text{corr}}^{(f)} = -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ \sqrt{\pi \beta U_s} e^{\left\{ \frac{\beta U_f}{4} + \frac{\beta J^2}{U_s} + \frac{\beta U_s}{4} \left( \frac{z}{12\pi\beta\Delta_s} \frac{J}{U_f} \frac{\bar{v}_f^{(f)}}{1 - zU_s/48\pi\Delta_s} \right)^2 \right\}} \right\} \times$$

$$\times 2 \cosh \left[ \left( \frac{z}{12\pi} \frac{J^2}{U_f \Delta_s} \frac{1}{1 - \frac{zU_s}{48\pi\Delta_s}} - \frac{z}{4\pi} \frac{\Delta_f^2}{U_f^2} \bar{v}_f^{(f)} \right) \bar{v}_f^{(f)} \right], \quad /7a/$$

антиферромагнитный порядок:

$$\bar{v}_s^{(a)} = \frac{2J}{U_f} \frac{1}{1 + \frac{zU_s}{48\pi\Delta_s}} \bar{v}_f^{(a)},$$

$$\frac{2}{\beta U_f} \bar{v}_f^{(a)} = \tanh \left\{ \left( \frac{z\beta}{8\pi} \frac{\Delta_f^2}{U_f} - \frac{z\beta}{24\pi} \frac{J^2}{\Delta_s} \frac{1}{1 + \frac{zU_s}{48\pi\Delta_s}} \right) \frac{2}{\beta U_f} \bar{v}_f^{(a)} \right\},$$

$$\frac{1}{N} F_{\text{corr}}^{(a)} = -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ \sqrt{\pi \beta U_s} e^{\left\{ \frac{\beta U_f}{4} + \frac{\beta J^2}{U_s} + \frac{\beta U_s}{4} \left( \frac{z}{12\pi\beta\Delta_s} \frac{J}{U_f} \frac{1}{1 + zU_s/48\pi\Delta_s} \bar{v}_f^{(a)} \right)^2 \right\}} \right\} \times$$

$$\times 2 \cosh \left[ \left( \frac{z}{12\pi} \frac{J^2}{U_f \Delta_s} \frac{1}{1 + \frac{zU_s}{48\pi\Delta_s}} + \frac{z}{4\pi} \frac{\Delta_f^2}{U_f^2} \bar{v}_f^{(a)} \right) \bar{v}_f^{(a)} \right], \quad /76/$$

Исходя из самосогласованных уравнений для  $\bar{v}_f$ , мы можем вычислить критические температуры для переходов в магнитно-упорядоченные фазы.

Температура Кюри:

$$k_B T_C = \frac{z}{8\pi} \frac{\Delta_f^2}{U_f} \left( \frac{1}{3} \frac{J^2 U_f}{\Delta_s \Delta_f^2} \frac{1}{1 - \frac{zU_s}{48\pi\Delta_s}} - 1 \right). \quad /8a/$$

Температура Нееля:

$$k_B T_N = \frac{z}{8\pi} \frac{\Delta_f^2}{U_f} \left( 1 - \frac{1}{3} \frac{J^2 U_f}{\Delta_s \Delta_f^2} \frac{1}{1 + \frac{zU_s}{48\pi\Delta_s}} \right). \quad /86/$$

Из этих выражений для критических точек видна конкуренция прямого и непрямого обменного взаимодействий. В отличие от приближения молекулярного поля, в самосогласованном приближении среднего поля, используемого в этой работе, температу-

ры Кюри и Нееля отличаются не только знаком. Можно рассматривать три случая:

$$(i) \frac{J^2 U_f}{\Delta_f^2 \Delta_s} \frac{1}{1 + \frac{zU_s}{48\pi\Delta_s}} > 1 \quad \text{— только ферромагнитный порядок}$$

$$(ii) \frac{1}{3} \frac{J^2 U_f}{\Delta_f^2 \Delta_s} \frac{1}{1 - \frac{zU_s}{48\pi\Delta_s}} < 1 \quad \text{— только антиферромагнитный порядок}$$

$$(iii) \frac{1}{3} \frac{J^2 U_f}{\Delta_f^2 \Delta_s} \frac{1}{1 + \frac{zU_s}{48\pi\Delta_s}} < 1 < \frac{1}{3} \frac{J^2 U_f}{\Delta_f^2 \Delta_s} \frac{1}{1 - \frac{zU_s}{48\pi\Delta_s}} \quad \text{— ферро- и антиферромагнитный порядок.}$$

Дальше мы исследуем случай (iii), который особенно интересен, так как возникает температурный фазовый переход между разными упорядоченными фазами. Этот случай реализуется, если комбинация параметров  $J^2 U_f / 3\Delta_f^2 \Delta_s \geq 1$ .

Учитывая в корреляционной части свободной энергии только вклады, содержащие  $\bar{v}$ , то есть зависящие от магнитного порядка, мы получаем:

$$F_{\text{magn}}^{*(f)} = -\frac{C_1 C_2}{2} \left( \frac{1}{1 \pm C_2} \right)^2 \left( \frac{2}{\beta U_f} \bar{v}_f^{(f)} \right)^2 - \frac{1}{\beta^*} \ln 2 \cosh \left\{ \beta^* (C_1 C_2 - 1) \frac{2}{\beta U_f} \bar{v}_f^{(a)} \right\}.$$

В этом выражении мы ввели комбинации параметров

$$C_1 = \frac{1}{3} \frac{J^2 U_f}{\Delta_f^2 \Delta_s}, \quad C_2 = \frac{zU_s}{48\pi\Delta_s},$$

которые характеризуют физические свойства системы /1/ и нормированную свободную энергию, а также обратную температуру

$$F^* = \frac{F}{\frac{N_z}{8\pi} \frac{\Delta_f^2}{U_f}}, \quad \beta^* = \beta \frac{z}{8\pi} \frac{\Delta_f^2}{U_f}.$$

Используя  $\bar{v}_f^* = 2\bar{v}_f / \beta U_f$ , самосогласованные уравнения /7а/ и /7б/ можно переписать в редуцированном виде:

$$\bar{v}_f^{*(f)} = \tanh x^{(f)} = \frac{x^{(f)}}{\beta^* \left( \frac{C_1}{1 + C_2} - 1 \right)},$$

$$\bar{v}_f^{*(a)} = \tanh x^{(a)} = \frac{x^{(a)}}{\beta^* \left( -\frac{C_1}{1 - C_2} + 1 \right)}.$$

В дальнейшем рассмотрим случай  $T_N > T_C$ , так как только в этом случае может возникать температурный фазовый переход в ферромагнитное состояние. Мы выбрали определенные параметры

$$C_1 = 0,95, \quad C_2 = 0,2.$$

Для этих параметров температурная зависимость магнитной части свободной энергии показана на рис. 3. С выбранными параметрами мы определяем редуцированную температуру Нееля  $T_N^* = 0,208$  и редуцированную температуру Кюри  $T_C^* = 0,188$ . В пределе нулевых температур получаем для значений редуцированной магнитной свободной энергии  $F_{\text{magn}}^{*(f)} = -0,3359$  и  $F_{\text{magn}}^{*(a)} = -0,2743$ . При температуре  $T_k^* = 1/\beta_k^* = 0,15$  величины ферромагнитной и антиферромагнитной свободной энергий совпадают. При этой температуре мы находим фазовый переход антиферромагнетик - ферромагнетик при понижении температуры.

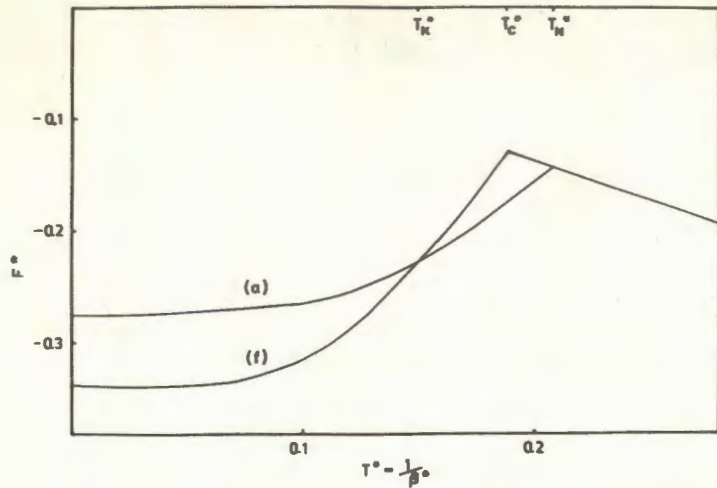


Рис. 3. Магнитная часть редуцированной свободной энергии в зависимости от температуры; (а) - антиферромагнетик, (f) - ферромагнетик.

#### 4. ДИСКУССИЯ

Для определенного набора параметров было показано, что в модели /1/ можно получить температурный фазовый переход между разными магнитно-упорядоченными состояниями. Вопрос о том, какого рода будет реальный фазовый переход, мы еще не решили в силу того, что не исследовали стабильность системы. Нестабильность объема может привести к фазовому переходу первого рода. Как показано в /3,7/, возникновение нестабильностей объема, связанного с фазовым переходом первого рода, может быть объяснено в нашей модели, если учитывать решеточную часть свободной энергии в феноменологическом виде. Зависимость решеточной части свободной энергии от объема может быть описана с помощью квадратичной функции /7/. В магнитную часть свободной энергии зависимость от параметра решетки входит через изменение параметров  $C_1$  и  $C_2$ . Для данной зависимости модельных параметров от параметра решетки можно изучить свободную энергию ферро- и антиферро-

магнитного случая при постоянных температурах в зависимости от параметра решетки. При определенных температурах глубина минимумов обеих свободных энергий может быть равной, и поэтому имеет место неустойчивость объема, вследствие чего фазовый переход становится фазовым переходом первого рода.

Такие фазовые переходы первого рода антиферромагнетик-ферромагнетик можно наблюдать в тяжелых РЗМ. Эту особенность магнитных свойств можно описывать в нашей двухзонной модели с помощью метода континуального интегрирования. Но прямое применение результатов для объяснения свойств РЗМ невозможно, потому что в модели /1/ сделаны некоторые приближения. В модели /1/ мы не можем учитывать сложные структуры решетки и магнитного порядка РЗМ. Учет взаимодействия только с ближайшими соседями в этих металлах недостаточен. Более точное исследование электронов проводимости дает долговременное взаимодействие типа Рудермана-Киттеля /8/. Параметры модели  $\Delta_\nu, U_\nu, U_{\nu\nu}$  можно косвенно сравнить с реальными ширинами зон и силами корреляции в силу того, что модель /1/ пренебрегает структурой и вырождением зон. Не учитывается также кристаллическое поле и магнитно-упругое взаимодействие /9/. Однако для некоторых наборов параметров с помощью этой простой двухзонной s-f модели можно качественно описать магнитные свойства РЗМ и актинидов, а также температурный фазовый переход первого рода антиферромагнетик-ферромагнетик при понижении температуры, который наблюдался в тяжелых РЗМ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hubbard J. Proc. Roy. Soc. (London), 1963, A276, p.238.
2. McWhan D.B. et al. Phys.Rev., 1973, B7, p.1920.
3. Röpke G., Albani B., Schiller W. phys. stat. sol., 1975, (b)69, p.407.
4. Johansson B. In: Proc. of the 2nd Intern. Conf. on the Electronic Structure of the Actinides, Wroclaw, 1976.
5. Coqblin B., Gomes A.A. In: Proc. of the 2nd Intern. Conf. on the Electronic Structure of the Actinides, Wroclaw, 1976.
6. Frauenheim Th., Ropke G. phys. stat. sol., 1978, (b)88, p.457.



7. Weller W. *phys. stat. sol.*, 1972, (b)54, p.611.
8. Evanson W.E., Wang S.Q., Schrieffer J.R. *Phys.Rev.*, 1970, B2, p.2604.
9. Fulde P. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, North-Holland Publishing Company, 1978, p.295.

*Рукопись поступила в издательский отдел  
5 июня 1979 года.*