

# ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА УПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА

*Р. О. Зайцев*

*Российский научный центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия*

*Н. В. Терехина*

*Государственный научный центр «НИИТеплоприбор»  
129085, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 31 мая 2001 г.

Изучается электронная структура и магнитные свойства соединений  $\text{Cu}_2\text{MnA}$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnA}$ ,  $\text{Pd}_2\text{MnA}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnA}$  и  $\text{Fe}_2\text{FeA}$ , имеющих кубическую решетку, с анионами непереходных элементов  $A = \text{Al, In, Ge, As, Sn, Si, Sb}$ . Рассмотрение ведется в рамках обобщенной модели Хаббарда с бесконечной энергией электрон-электронного отталкивания в одном и том же атоме. Получены уравнения для нахождения спиновой магнитной восприимчивости, из которых определены условия ферромагнитной неустойчивости и построена фазовая диаграмма существования ферромагнитного упорядочения.

PACS: 75.50.-y, 75.50.Bb, 81.30.Bx

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящем сообщении устанавливается возможность возникновения ферромагнитной неустойчивости упорядоченных соединений  $\text{Me}_2\text{MnA}$  в зависимости от степени заполнения  $d$ - и  $p$ -оболочек катионов переходных анионов (Me) непереходных элементов (A).

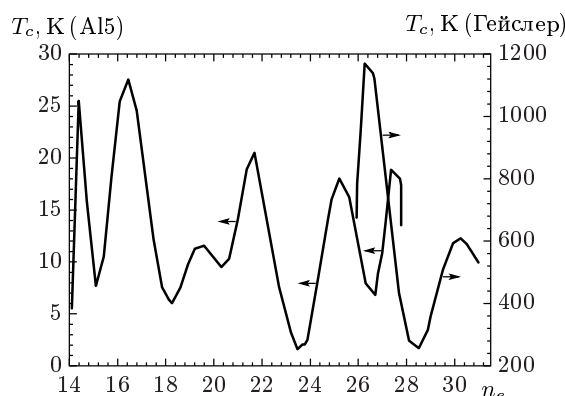
Соответствующие числа заполнения  $n_e$ ,  $n_d$  и  $n_p$  связаны со средним числом  $d$ -электронов в оболочке марганца с помощью условия электронейтральности:

$$n = 2n_e + n_d + n_p = Z_p - 2 + 2\kappa_e + \kappa_d, \quad h = 36 - n. \quad (1)$$

Здесь  $\kappa_{e,d}$  — число  $d$ -электронов на не полностью заполненной оболочке соответствующего нейтрального атома,  $(Z_p - 2)$  — число  $p$ -электронов на незаполненной оболочке нейтрального атома A,  $h$  — среднее число дырок.

## 2. ПРАВИЛА МАТТИАСА

Ферромагнитные сплавы Гейслера можно собрать в отдельные подгруппы, относящиеся к полно-



**Рис. 1.** Закономерности Маттиаса. Левая шкала — для сверхпроводников A15. Правая шкала — для ферромагнитных сплавов Гейслера

му числу электронов на не полностью заполненных оболочках  $n$ . Все они собраны в табл. 1.

Можно заметить, что температура Кюри как функция  $n$  имеет два максимума — при  $n = 27$  и  $n = 30$  (см. рис. 1).

Аналогичные максимумы были обнаружены Б. Маттиасом [2] при изучении зависимости темпе-

Таблица 1.

$n$	$h$	$AB_2C$ (A, B — переходные элементы, C — непереходный элемент)
26	10	$Fe_2FeSi$ (380 К; $2 \times 1.51 + 2.15 = 5.17$ ), $Co_2MnGa$ (694 К; 4.1)
27	9	$Co_2MnSi$ (982 К; 5.1), $Co_2MnGe$ (905 К; 5.1), $Co_2MnSn$ (829 К; 5.1)
28	8	$Ni_2MnGa$ (379 К; 4.2), $Ni_2MnIn$ (323 К; 4.4)
29	7	$Ni_2MnSn$ (344 К; 4.1), $Pd_2MnGe$ (170 К; 3.2), $Pd_2MnSn$ (189 К; 4.2)
30	6	$Ni_2MnSb$ (360 К; 3.3), $Pd_2MnSb$ (247 К; 4.4)
30	6	$Cu_2MnAl$ (600 К; 3.6), $Cu_2MnIn$ (520 К; 4.0), $Au_2MnAl$ (258 К; 3.1)
31	5	$Cu_2MnSn$ (530 К; 4.1)
32	4	$Cu_2MnSb$ ( $T_N = 380$ К); $h = h_d + h_p + 2h_e$

Примечание. В скобках указана температура Кюри, а также величина среднего магнитного момента насыщения [1].

ратуры сверхпроводящего перехода от  $n$ .

Можно также обнаружить (см. рис. 1), что табл. 1 является продолжением соответствующей таблицы для сверхпроводящих соединений  $A_3C$  со структурой  $A15$  [3].

Положение максимума температуры Кюри при  $n = 27$  совпадает с точкой минимума температуры сверхпроводящего перехода.

Будет показано, что эти закономерности имеют одинаковую физическую природу, обусловленную резкой зависимостью амплитуды рассеяния при изменении относительной энергии электронных возбуждений.

### 3. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

В настоящей работе проблема возникновения ферромагнетизма гейслеровых сплавов изучается на основе представления о сильном взаимодействии электронов, принадлежащих одному и тому же атому. Матричные элементы, называемые также энергией Хаббарда, для меди, никеля, кобальта, железа и марганца (равные соответственно 20, 19, 18, 16.5 и 15 эВ) превышают энергию электронных переходов к соседним атомам и ниже считаются бесконечными.

В идеальном случае элементарная ячейка упорядоченных сплавов Гейслера состоит из одной ГЦК-решетки из двух переходных элементов и одной ГЦК-решетки, содержащей Mn или Fe и анионы непереходного элемента Me (см. рис. 2 и, например, [4]).

В качестве базиса удобно использовать положе-

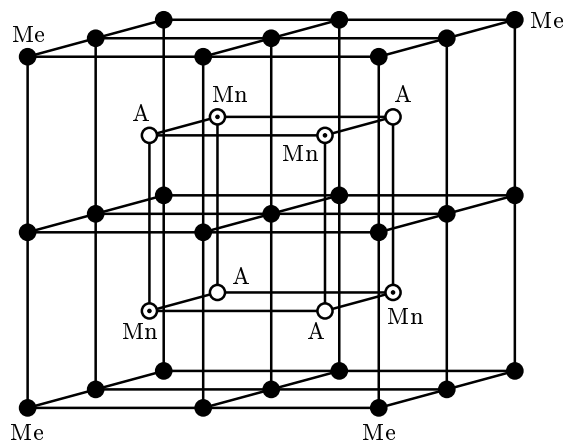


Рис. 2. Элементарная ячейка упорядоченного сплава Гейслера (соединения  $Fe_2FeSi$ ,  $Ni_2MnA$ : Me = Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Au; A = Al, Ge, In, Sn, Sb, As, Si, Ga)

ния катиона в начале координат и в центре элементарной ячейки  $(1/2, 1/2, 1/2)$ .

В качестве трех элементарных трансляционных векторов выбираем три вектора ГЦК-ячейки:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{1}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y), & \mathbf{a}_2 &= \frac{1}{2}(\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z), \\ \mathbf{a}_e &= \frac{1}{2}(\mathbf{e}_z + \mathbf{e}_x), \end{aligned} \tag{2}$$

где  $\mathbf{e}_k$  — единичный вектор в ортогональной системе координат. Система базисных катионов образует решетку типа NaCl. Дополняют элементарный базис катионы с координатами  $(1/4, 1/4, 1/4)$  и анионы с координатами  $(3/4, 3/4, 3/4)$ .

Удобно перейти к дырочному представлению

$h_d = 10 - n_d$ ,  $h_p = 6 - n_p$ ,  $h_e = 10 - n_e$ . Далее, глядя в табл. 1, обнаруживаем, что условия возникновения ферромагнетизма необходимо изучить в достаточно широкой области:

$$\begin{aligned} 4 < 2h_e + h_d + h_p \leq 10, \quad 3 < h_d \leq 5, \\ 0 \leq h_e \leq 5, \quad 0 \leq h_p \leq 3. \end{aligned} \quad (3)$$

Три последних неравенства определяют области, где заполняются нижние половины дырочных оболочек, для которых тенденция к ферромагнетизму оказывается наиболее вероятной (см. ниже).

Второе неравенство относится к катионам Fe или Mn, для которых число дырок не может быть меньше двух или трех.

Гибридизация  $e$ - и  $p$ -состояний при заданной энергетической разности  $r_p = \epsilon_p - \epsilon_e$  связана с переходами между ближайшими катионами и анионами третьей и четвертой ГЦК-подрешеток. При этом средние числа  $h_p$  выражаются через нормальные координаты и три ветви энергетического спектра:

$$\begin{aligned} h_p &= [h_p] + g_p^2 f_p R_p K_p, \\ K_p &= \sum_{\mathbf{p}, \lambda} A_p^\lambda(\mathbf{p}) n_F(\xi^{(\lambda)}(\mathbf{p})). \end{aligned} \quad (4)$$

Аналогичным образом записываются уравнения состояния для  $d$ - и  $e$ -дырочных возбуждений:

$$\begin{aligned} h_d &= [h_d] + g_d^2 f_d R_d K_d, \\ K_d &= \sum_{\mathbf{p}, \lambda} A_d^\lambda(\mathbf{p}) n_F(\xi^{(\lambda)}(\mathbf{p})), \\ h_e &= [h_e] + g_e^2 f_e R_e K_e, \\ K_e &= \sum_{\mathbf{p}, \lambda} A_e^\lambda(\mathbf{p}) n_F(\xi^{(\lambda)}(\mathbf{p})). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь и выше  $[h_k]$  обозначает целую часть. Остальные величины, вычисленные в простейшем нульпетлевом приближении [5, 6] для каждого целочисленного интервала изменения  $[h_k] \leq h_k \leq [h_k] + 1$ , представлены в табл. 2.

В общем случае нормальные координаты  $A_k^\lambda(\mathbf{p})$  пропорциональны диагональным минорам матрицы обратной функции Грина:

$$\hat{G}_\omega^{-1}(\mathbf{p}) = \begin{pmatrix} i\omega - \epsilon_e & -\tilde{f}_e \tau^{e,d}(\mathbf{p}) & -\tilde{f}_e \tau^{e,p}(\mathbf{p}) \\ -\tilde{f}_d \tau^{d,e}(\mathbf{p}) & i\omega - \epsilon_d & 0 \\ -\tilde{f}_p \tau^{p,e}(\mathbf{p}) & 0 & i\omega - \epsilon_p \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где

$$\omega = i(2n + 1)\pi T, \quad \tilde{f}_k = g_k^2 f_k.$$

Используя удобные обозначения  $E_k = i\omega - \epsilon_k$ , получим

$$\begin{aligned} K_e &= T \sum_{\omega, \mathbf{p}} e^{i\omega\delta} \frac{E_d E_p}{\det_{\omega, \mathbf{p}}}, \\ \det_{\omega, \mathbf{p}} &= E_e E_p E_d - E_d \tilde{f}_e \tilde{f}_p \tau^{e,p}(\mathbf{p}) \tau^{p,e}(\mathbf{p}) - \\ &\quad - E_p \tilde{f}_e \tilde{f}_d \tau^{e,d}(\mathbf{p}) \tau^{d,e}(\mathbf{p}), \end{aligned} \quad (7a)$$

$$K_d = T \sum_{\omega, \mathbf{p}} e^{i\omega\delta} \frac{(E_e E_p - \tilde{f}_e \tilde{f}_p \tau^{e,p}(\mathbf{p}) \tau^{p,e}(\mathbf{p}))}{\det_{\omega, \mathbf{p}}}, \quad (7b)$$

$$K_p = T \sum_{\omega, \mathbf{p}} e^{i\omega\delta} \frac{(E_e E_d - \tilde{f}_e \tilde{f}_d \tau^{e,d}(\mathbf{p}) \tau^{d,e}(\mathbf{p}))}{\det_{\omega, \mathbf{p}}}.$$

Концевые множители  $f_k$  и суммы квадратов генеалогических коэффициентов  $g_k^2$ , определенные для каждого целочисленного интервала дырочных концентраций, сведены в табл. 2.

Полученные выше уравнения состояния отвечают возможности разложения на простые множители с коэффициентами, которые находим, исходя из общих выражений для нормальных координат:

$$A_e = \frac{E_d E_p}{\det'_E},$$

$$\begin{aligned} \det'_E &= E_p E_d + E_e E_d + E_e E_p - \\ &\quad - \tilde{f}_e \tilde{f}_p \tau^{e,p}(\mathbf{p}) \tau^{p,e}(\mathbf{p}) - \tilde{f}_e \tilde{f}_d \tau^{e,d}(\mathbf{p}) \tau^{d,e}(\mathbf{p}), \end{aligned}$$

$$A_d = \frac{(E_e E_p - \tilde{f}_e \tilde{f}_p \tau^{e,p}(\mathbf{p}) \tau^{p,e}(\mathbf{p}))}{\det'_E}, \quad (8)$$

$$A_p = \frac{(E_e E_d - \tilde{f}_e \tilde{f}_d \tau^{e,d}(\mathbf{p}) \tau^{d,e}(\mathbf{p}))}{\det'_E}.$$

Имеется также очевидное соотношение, с помощью которого находим коэффициент  $A_e = 1 - A_d - A_p$ .

Существенное упрощение возникает при рассмотрении целочисленных значений магнитного момента, когда одна из величин  $K_d$  или  $K_p$  обращается в нуль.

В предельном случае, когда  $\epsilon_d \rightarrow \infty$  или  $K_d \rightarrow 0$ , имеем две ветви спектра, которые находим из уравнения

$$\begin{aligned} E_p E_e - \tilde{f}_e \tilde{f}_p \tau^{e,p}(\mathbf{p}) \tau^{p,e}(\mathbf{p}) &\approx \\ &\approx -\frac{E_p}{\epsilon_d} \tilde{f}_e \tilde{f}_d \tau^{e,d}(\mathbf{p}) \tau^{d,e}(\mathbf{p}). \end{aligned} \quad (9)$$

Таблица 2.

$\Delta h_d$	$g_d^2$	$f_d$	$K_d$	$h_d$	$\Gamma_d$
0...1	1	$(10 - 9h_d)/10$	$h_d/(10 - 9h_d)$	$10K_d/(1 + 9K_d)$	0
1...2	3/2	$(5 - 2h_d)/30$	$(h_d - 1)/(5 - 2h_d)$	$(1 + 5K_d)/(1 + 2K_d)$	-1/3
2...3	2	$(6 - h_d)/120$	$3(h_d - 2)/(6 - h_d)$	$6(1 + K_d)/(3 + K_d)$	-2/3
3...4	5/2	$(3h_d - 4)/200$	$8(h_d - 3)/(3h_d - 4)$	$4(6 - K_d)/(8 - 3K_d)$	-1
4...5	3	$(19h_d - 70)/150$	$25(h_d - 4)/(19h_d - 70)$	$10(10 - 7K_d)/(25 - 19K_d)$	-4/3
$\Delta h_e$	$g_e^2$	$f_e$	$K_e$	$n_e$	$\Gamma_e$
0...1	1	$(4 - 3n_e)/4$	$n_e/(4 - 3n_e)$	$4K_e/(1 + 3K_e)$	0
1...2	3/2	$(2 + n_e)/12$	$4(n_e - 1)/(2 + n_e)$	$2(2 + K_e)/(4 - K_e)$	-1/3
2...3	3/2	$(6 - n_e)/12$	$3(n_e - 2)/(6 - n_e)$	$6(1 + K_e)/(3 + K_e)$	+4/3
3...4	1	$(3n_e - 8)/4$	$4(n_e - 3)/(3n_e - 8)$	$4(3 - 2K_e)/(4 - 3K_e)$	+1
$\Delta h_p$	$g_p^2$	$f_p$	$K_p$	$h_p$	$\Gamma_p$
0...1	1	$(6 - 5h_p)/6$	$h_p/(6 - 5h_p)$	$6K_p/(1 + 5K_p)$	0
1...2	3/2	$(4 - h_p)/18$	$2(h_p - 1)/(4 - h_p)$	$2(1 + 2K_p)/(2 + K_p)$	-1/3
2...3	2	$(5h_p - 6)/36$	$9(h_p - 2)/(5h_p - 6)$	$6(3 - K_p)/(9 - 5K_p)$	-2/3

В результате предельного перехода  $E_d \approx -\epsilon_d \rightarrow -\infty$  находим

$$\begin{aligned}
 K_d &= \frac{1}{\epsilon_d^2} \times \\
 &\times \sum_{\mathbf{p}, \lambda} \tilde{f}_e \tilde{f}_d \tau^{e,d}(\mathbf{p}) \tau^{d,e}(\mathbf{p}) A^{(-\lambda)}(\mathbf{p}) n_F(\xi_d^\lambda(\mathbf{p})), \\
 K_p &= \sum_{\mathbf{p}, \lambda} A^\lambda(\mathbf{p}) n_F(\xi_d^\lambda(\mathbf{p})), \\
 K_e &= \sum_{\mathbf{p}, \lambda} A^{(-\lambda)}(\mathbf{p}) n_F(\xi_d^\lambda(\mathbf{p})), \\
 A^{(\pm)}(\mathbf{p}) &= \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{\text{sign}(r_p)}{\sqrt{1 + ut_p^2}} \right), \\
 \xi_d^\lambda(\mathbf{p}) &= \text{sign } \lambda \frac{|r_p|}{2} \sqrt{1 + ut_p^2} - \mu,
 \end{aligned} \tag{10}$$

где  $u = 4\tau^2 g_p^2 f_p g_e^2 f_e / r_p^2$ ,  $\tilde{f}_d = g_d^2 f_d$ ,  $\tilde{f}_e = g_e^2 f_e$ ,  $r_p = \epsilon_p - \epsilon_e$ ,  $\mu = -(\epsilon_p + \epsilon_e)/2$ .

В предельном случае  $E_p \approx -\epsilon_p \rightarrow -\infty$  получим те же соотношения (9), (10), но с заменой  $d \rightarrow p$  и  $p \rightarrow d$ .

Если предположить, что для  $e$ -дырок осуществляются многочастичные высокоспиновые состояния, то для них следовало бы написать ту же таблицу, но с заменой  $d \rightarrow e$ .

Зависимость от импульса  $\mathbf{p}$  входит в определенные энергии возбуждений через функцию  $t_p^2$ , кото-

рая пропорциональна  $1 + \cos p_x \cos p_y + \cos p_y \cos p_z + \cos p_z \cos p_x$ , так что при вычислениях можно использовать известную функцию плотности состояний для ГЦК-решетки:

$$\begin{aligned}
 \rho_0(z) &= \\
 &= \sum_{\mathbf{p}} (z - \cos p_x \cos p_y - \cos p_y \cos p_z - \cos p_z \cos p_x).
 \end{aligned}$$

Можно показать, что при  $z \approx -1 + x$  плотность состояний отвечает одномерному движению:  $\rho_0 \approx 1/\sqrt{x}$ . При больших энергиях ( $z \approx 3 - y$ ) плотность состояний соответствует трехмерному изотропному спектру:  $\rho_0 \approx \sqrt{y}$ .

Таким образом, для простоты вычислений имеет смысл обозначить функцию  $t_p^2$  через  $\epsilon^2$  и ввести для нее полуэллиптическую плотность состояний:

$$\rho(\epsilon) = \frac{4}{\pi} \sqrt{1 - \epsilon^2} \quad \text{при } 0 < \epsilon < 1. \tag{11}$$

#### 4. УСЛОВИЯ ФЕРРОМАГНИТНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

Вычисление спиновой части магнитной восприимчивости проведем с помощью дифференцирования уравнений состояния, записанных в рамках нульпетлевого приближения (приближение Хаббард I).

После проведения диагонализации нулевого гамильтониана, соответствующего неперекрывающимся атомным состояниям, операторы рождения и уничтожения представляются в виде разложения по всевозможным переходам между  $N$ - и  $(N + 1)$ -дырочными состояниями (см. [7]):

$$\hat{a}_{m,\sigma}^+(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} g_{\alpha}^{m,\sigma} \hat{X}_{\mathbf{r}}^{\alpha}, \quad \hat{a}_{n,\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\beta} g_{\beta}^{n,\sigma} \hat{X}_{\mathbf{r}}^{\beta}. \quad (12)$$

Здесь индексы  $\alpha, \beta$  отвечают взаимно обратным переходам  $s \rightarrow m$ , т. е.  $\beta(m, s) = -\alpha(s, m)$ . Величины  $g_{\alpha}^{m,\sigma}$  называются генеалогическими коэффициентами и вычисляются ниже.

Уравнения для нахождения средних чисел заполнения  $n_m$  находим из определения температурной функции Грина, вычисленной для каждой пары сопряженных  $X$ -операторов (см. [8]):

$$D^{\alpha,\beta}(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}, \tau') = -\Theta(\tau - \tau') \langle X_{\mathbf{r}}^{\alpha}(\tau) X_{\mathbf{r}}^{\beta}(\tau') \rangle + \Theta(\tau' - \tau) \langle X_{\mathbf{r}}^{\beta}(\tau') X_{\mathbf{r}}^{\alpha}(\tau) \rangle. \quad (13)$$

Для вычисления одночастичной функции Грина используем простейшее однопетлевое приближение самосогласованного поля. В этом приближении компоненты Фурье одночастичной функции Грина  $D_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p})$  только множителями  $f_{\beta}$  отличаются от так называемой виртуальной функции Грина  $G_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p})$ , которая, в свою очередь, удовлетворяет уравнению типа Дайсона:

$$D_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}) = G_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}) f_{\beta}, \quad \left\{ \hat{G}_{\omega}^{-1}(\mathbf{p}) \right\}_{\beta}^{\alpha} = \{i\omega - \epsilon_m + \epsilon_s\} \delta(\alpha + \beta) - \Sigma_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}). \quad (14)$$

Здесь  $\epsilon_m - \epsilon_s$  — энергия перехода, отвечающая номеру перехода  $\alpha$ ,  $\omega = T(2n + 1)\pi$ .

При заданных номерах одночастичного перехода  $\beta(m, s)$  каждый концевой множитель  $f_{\beta}$  по определению равен сумме средних чисел заполнения начального и конечного состояний. С другой стороны, в нашем приближении собственно-энергетическая часть есть сумма произведений концевого множителя на обобщенную матрицу перескоков и однопетлевой поправки, которая не зависит ни от частоты, ни от импульса:

$$f_{\alpha(s,m)} = n_s + n_m, \quad \Sigma^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}) = f_{\alpha} t_{\beta}^{\alpha}(\mathbf{p}) + \Sigma^{\alpha,\beta}, \quad (15) \\ t_{\beta}^{\alpha}(\mathbf{p}) = g_{\alpha}^{k,\sigma} t_s^k(\mathbf{p}) g_{\beta}^{s,\sigma}.$$

Средние значения для чисел заполнения  $n_{N+1}^m$  ко-

нечных состояний  $m$  находим через диагональную компоненту при  $\beta = -\alpha$ :

$$\lim_{\delta \rightarrow 0^+} D^{\alpha,\beta}(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}, \tau + \delta) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} T \sum_{\omega, \mathbf{p}} D_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}) \exp(i\omega\delta) = \langle X_{\mathbf{r}}^{\beta(m,s)} X_{\mathbf{r}}^{\alpha(s,m)} \rangle = \langle X_{\mathbf{r}}^{m,s} X_{\mathbf{r}}^{s,m} \rangle = \langle X_{\mathbf{r}}^{m,m} \rangle = n_{N+1}^m. \quad (16)$$

Уравнения (15) определяют все концевые множители  $f(\alpha(s, m)) = n_s + n_m$ , которые входят в определение диагональных компонент одночастичной функции Грина, которая, в свою очередь, выражается через всевозможные концевые множители. В нульпетлевом приближении однопетлевые собственно-энергетические части не учитываются, поскольку они считаются не зависящими от индексов  $\Sigma^{\alpha,\beta}$  и, таким образом, являются добавками к химическому потенциалу.

Если ограничиться переходами между высокоспиновыми  $N$ - и  $(N + 1)$ -дырочными состояниями, тогда вместо индексов  $\alpha$  и  $\beta$  удобно использовать величину проекции спина  $N + 1$ -дырочного состояния со спином  $S = (N + 1)/2$  (см., например, [9]). При этом квадраты генеалогических коэффициентов определяются через величину спина  $S$  и его проекцию  $M$ :

$$|g_S(M)| = \sqrt{\frac{S + M}{2S}}, \quad (17) \\ M = S, S - 1, S - 2, \dots, -S.$$

Фигурирующие в определении функции Грина (14) средние числа заполнения также определяются через величину полного спина и его проекцию. При включении магнитного поля происходит расщепление энергетических уровней, которое определяет поправки к средним числам заполнения. Если предположить, что расщепление уровней эквидистантно, т. е. происходит зеемановское расщепление с некоторым эффективным фактором  $g$ , тогда получим

$$\delta n_N(S_z) = n_N(0) \delta \exp\left(-\frac{E(S_z)}{T}\right) = -n_N(S_z) \delta \frac{E(S_z)}{T},$$

$$\delta E(S_z) = g \mu_B S_z \delta H.$$

Возникающий здесь множитель  $n_N(0)g\mu_B/T$  удаётся исключить, после чего находим соотношения, ко-

торые не содержат явной зависимости от вариации магнитного поля:

$$\begin{aligned} (S_z - 1)\delta n_N(S_z) &= S_z \delta n_N(S_z - 1), \\ \delta n_N(-S_z) &= -\delta n_N(S_z). \end{aligned} \quad (18)$$

Таким образом, с помощью этих соотношений все вариации для заданного  $N$  выражаются через единственную вариацию, например, через вариацию чисел заполнения с минимальной проекцией спина:

$$\begin{aligned} \text{для четных } N \quad \delta n_N(S_z) &= S_z \delta n_N(S_z = 1), \\ \text{для нечетных } N \quad \delta n_N(S_z) &= 2S_z \delta n_N\left(S_z = \frac{1}{2}\right). \end{aligned}$$

Связь между вариациями  $N$ - и  $(N \pm 1)$ -частичных состояний удастся выразить через среднее значение диагональной компоненты функции Грина при нулевом значении магнитного поля:

$$K_0 = \frac{T}{g^2} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{\omega, \mathbf{p}} \sum_{\alpha, \beta} g_\alpha G_\omega^{\alpha, \beta}(\mathbf{p}) g_\beta f_\beta \exp(i\omega\delta),$$

где

$$g^2 = \sum_{\alpha} g_\alpha^2.$$

Конкретные выражения для функций  $K_d$ ,  $K_p$  и  $K_e$  определены в соотношениях (7), (8) и (10).

Чтобы получить уравнения для нахождения конечных множителей, проведем усреднение  $T$ -произведения оператора уничтожения (12) на линейную комбинацию из сопряженных  $X$ -операторов с произвольными коэффициентами  $\gamma_\alpha^{m, \sigma}$ :

$$\hat{Y}_{m, \sigma} = \sum_{\beta} \gamma_\beta^{m, \sigma} \hat{X}_{m, \sigma}^\beta,$$

$$\begin{aligned} \left\langle \hat{T} \left( \hat{a}_{n, \sigma}(\mathbf{r}, \tau) \hat{Y}_{m, \sigma}(\mathbf{r}', \tau') \right) \right\rangle &= \\ &= \sum_{\alpha, \beta} g_\alpha^{n, \sigma} \gamma_\beta^{m, \sigma} \left\langle \hat{T} \left( \hat{X}_{\mathbf{r}, \tau}^\alpha \hat{X}_{\mathbf{r}', \tau'}^\beta \right) \right\rangle. \end{aligned}$$

Здесь использовано разложение оператора уничтожения (12) с помощью известных генеалогических коэффициентов  $g_\beta^{n, \sigma}$ . После перехода к пределу  $\tau' \rightarrow \tau$ ,  $\tau' > \tau$  получаем уравнения для нахождения всех  $N + 1$ -частичных чисел заполнения  $n_{N+1}^s$ :

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} g_{\alpha(m, s)}^{k, \sigma} n_{N+1}^s \gamma_{\alpha(s, m)}^{k, \sigma} &= T \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{\omega, \mathbf{p}} \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha(m, s)}^{k, \sigma} \times \\ &\times D_\omega^{\alpha, \beta}(\mathbf{p}) \gamma_{\beta(s, m)}^{k, \sigma} \exp(i\omega\delta). \end{aligned} \quad (19)$$

Подставим в эти уравнения выражение (14) для функции Грина, записанной в нульпетлевом прибли-

жении, а затем проведем вариацию этих уравнений по величине внешнего магнитного поля:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} g_{\alpha(m, s)}^{k, \sigma} \delta n_{N+1}^s \gamma_{\alpha(s, m)}^{k, \sigma} &= \\ = T \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha(m, s)}^{k, \sigma} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{\omega, \mathbf{p}} G_\omega^{\alpha, \beta}(\mathbf{p}) \exp(i\omega\delta) \delta f_\beta \gamma_{\beta(s, m)}^{k, \sigma} &+ \\ + T \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha(m, s)}^{k, \sigma} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{\omega, \mathbf{p}} \delta G_\omega^{\alpha, \beta}(\mathbf{p}) \times & \\ \times \exp(i\omega\delta) f_\beta \gamma_{\beta(s, m)}^{k, \sigma}. \end{aligned} \quad (20)$$

Можно убедиться, что в нульпетлевом приближении

$$\begin{aligned} T \sum_{\alpha} g_{\alpha(m, s)}^{k, \sigma} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{\omega, \mathbf{p}} G_\omega^{\alpha, \beta}(\mathbf{p}) \exp(i\omega\delta) &= \\ = K_0 g_{\beta(m, s)}^{k, \sigma} \end{aligned} \quad (21)$$

с коэффициентом  $K_0$ , не зависящим от номера  $\beta$ .

В пределе  $H \rightarrow 0$  конечные множители оказываются не зависящими от номера перехода  $\beta$ , т. е.  $\lim_{H \rightarrow 0} f_\beta = f_0$ .

Предположим, что вспомогательные коэффициенты  $\gamma_{\alpha(s, m)}^{k, \sigma}$  удовлетворяют условию ортогональности к генеалогическим коэффициентам:  $\sum_{\alpha} g_{\alpha(m, s)}^{k, \sigma} \gamma_{\alpha(s, m)}^{k, \sigma} = 0$ , тогда правая сторона уравнения (20) преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} g_{\alpha(m, s)}^{k, \sigma} \delta n_{N+1}^s \gamma_{\alpha(s, m)}^{k, \sigma} &= \\ = K_0 \sum_{\alpha} g_{\alpha(m, s)}^{k, \sigma} \delta f_\alpha^s \gamma_{\alpha(s, m)}^{k, \sigma}. \end{aligned} \quad (22)$$

Замечая, что при нулевом магнитном поле  $K_0$  — та же величина, что и в уравнении состояния, получаем

$$\begin{aligned} \sum_{M=-S+1}^{M=S} b(S-M+1)g(S-M+1)\delta n_{N+1}(M) &= \\ = K_0 \sum_{M=-S+1}^{M=S} b(S-M+1)g(S-M+1) \times & \\ \times \left\{ \delta n_{N+1}(M) + \delta n_N\left(M - \frac{1}{2}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (23)$$

Выразим все вариации через вариацию чисел запол-

нения с минимальной проекцией спина:

$$\begin{aligned} & \sum_{M=-S+1}^{M=S} b(S-M+1)g(S-M+1) \times \\ & \quad \times \frac{M}{1+N} \delta n_{N+1} \left( -\frac{1+N}{2} \right) = \\ & = K_0 \sum_{M=-S+1}^{M=S} b(S-M+1)g(S-M+1) \times \\ & \quad \times \left\{ \frac{M}{1+N} \delta n_{N+1} \left( -\frac{1+N}{2} \right) + \right. \\ & \quad \left. + \frac{(2M-1)}{2N} \delta n_N \left( -\frac{N}{2} \right) \right\}. \end{aligned}$$

С учетом условия ортогональности  $\sum_k b_k g_k = 0$  удастся сократить суммы по  $M$ , так что после подстановки  $(N+1)/2 = S$  и  $N/2 = S - 1/2$  получим

$$(1-K_0) \frac{1}{(-S)} \delta n_{N+1}(-S) = K_0 \frac{2}{1-2S} \delta n_N \left( -S + \frac{1}{2} \right).$$

Отсюда можно заключить, что для произвольной проекции спина  $S_z$  вариация  $(N+1)$ -частичных состояний связана с соответствующей вариацией  $N$ -частичных состояний:

$$(1-K_0) \frac{1}{S_z} \delta n_{N+1}(S_z) = K_0 \frac{2}{(2S_z-1)} \delta n_N \left( S_z - \frac{1}{2} \right).$$

Для нечетного  $N$  положим  $S_z = 1$ , после чего находим

$$(1-K_0) \delta n_{N+1}(1) = 2K_0 \delta n_N \left( \frac{1}{2} \right). \quad (24a)$$

Для четного  $N$  вместо  $S_z$  можно написать  $S_z = -1/2$  и поэтому

$$2(1-K_0) \delta n_{N+1} \left( \frac{1}{2} \right) = K_0 \delta n_N(1). \quad (24б)$$

Таким образом, все вариации чисел заполнения можно выразить через вариацию  $\delta n_{N+1}(1)$  или  $\delta n_{N+1}(1/2)$ .

Для окончательного нахождения условия ферромагнитной неустойчивости запишем уравнения (20) при условии<sup>1)</sup>  $\gamma_{\alpha(m,s)}^{k,\sigma} = g_{\alpha(s,m)}^{k,\sigma}$ .

<sup>1)</sup> Это соотношение совместно со всеми возможными условиями ортогональности составляет полную систему независимых условий, которые можно наложить на коэффициенты  $\gamma_{\alpha(m,s)}^{k,\sigma}$ .

Иными словами, проведем усреднение произведения операторов рождения и уничтожения (12):

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} g_{\alpha(m,s)}^2 \delta n_{N+1}^s &= \sum_{\alpha} g_{\alpha(m,s)}^2 K_0 \delta f_{\alpha} + \\ &+ \sum_{\alpha} g_{\alpha(m,s)}^2 f_{\alpha} \delta K_0. \quad (25) \end{aligned}$$

Подставим в левую часть явное выражение генеалогических коэффициентов (17) и выразим все вариации чисел заполнения через вариацию  $\delta n_{N+1}^{(1)}$  или  $\delta n_{N+1}^{(1/2)}$ .

После преобразования левой части уравнение состояния приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} \sum_k g_k^2 \delta n_{1+N}^k &= \sum_{M=-S}^S \frac{S+M}{2S} M \delta n_{1+N}(1) = \\ &= \frac{(1+S)(1+2S)}{6} \delta n_{1+N}(1) = K_0 \delta J + \tilde{f} \delta K_0. \quad (26) \end{aligned}$$

Здесь введены обозначения  $\tilde{f} = f_0 \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 = f_0 g^2$  и  $\delta J = \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 \delta f_{\alpha}$ .

Диагональные компоненты одночастичной функции Грина  $K_0$  зависят от инвариантных комбинаций типа  $\sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 f_{\alpha}$ , так что как ее вариация, так и вся правая часть уравнения (26) выражаются через  $\delta J = \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 \delta f_{\alpha}$ .

Предположим для определенности, что  $N+1$ -частичные состояния имеют целый спин  $S$ , а  $N$ -частичные состояния имеют спин  $S - 1/2$ .

Выразим вариации для заданной проекции  $M$  через вариацию с минимальной проекцией, а также используем явное выражение для генеалогических коэффициентов (17). В результате имеем

$$\begin{aligned} \delta J &= \sum_{M=-S}^S \frac{S+M}{2S} \times \\ &\times \left[ M \delta n_{1+N}(1) + 2 \left( M - \frac{1}{2} \right) \delta n_N \left( \frac{1}{2} \right) \right]. \end{aligned}$$

Далее выразим вариацию  $\delta n_N(1/2)$  через вариацию  $\delta n_{1+N}(1)$ . Согласно (24a) получаем

$$\begin{aligned} \delta J &= \frac{1}{K_0} \sum_{M=-S}^S \frac{S+M}{2S} \times \\ &\times \left[ M K_0 + \left( M - \frac{1}{2} \right) (1-K_0) \right] \delta n_{1+N}(1). \end{aligned}$$

Остается провести суммирование с помощью формул

$$\sum_{M=-S}^S = 1 + 2S, \quad \sum_{M=-S}^S M^2 = \frac{S}{3}(1 + S)(1 + 2S).$$

После этого находим общее выражение, которое справедливо для заполнения, не превышающего половины:

$$\delta J = \frac{1 + 2S}{4K_0} [K_0 - \Gamma_d] \delta n_{N+1}(1), \quad (27a)$$

где

$$\Gamma_d = -\frac{2S - 1}{3}.$$

Эта формула справедлива и для полуцелых спинов.

Подстановка (27a) в уравнение (26) приводит к следующему:

$$\begin{aligned} \frac{1 + 2S}{4} (1 - K_0) \delta n_{N+1}(1) = \\ = \tilde{f}_0 \sum_{s=0}^p \frac{\delta K_0}{\delta \tilde{f}_s} \frac{1 + 2S_s}{4K_s} [K_s - \Gamma_s] \delta n_{N(s)+1}(1), \end{aligned}$$

где индекс  $s$  обозначает номера различных мультиплетов (в нашей задаче  $s = p, d, e$ ).

Удобно ввести новые переменные:  $\delta y_k = (1 + 2S_k) \times \delta n_{N(k)+1}(1)/4$ , после чего система однородных уравнений приобретает следующий вид:

$$(1 - K_n) \delta y_n = \tilde{f}_n \sum_{s=0}^p \frac{\delta K_n}{\delta \tilde{f}_s} \frac{[K_s - \Gamma_s]}{K_s} \delta y_s,$$

так что в качестве условия разрешимости имеем

$$\det \left\{ \delta_{n,s} (1 - K_n) - \tilde{f}_n \frac{\delta K_n}{\delta \tilde{f}_s} \frac{[K_s - \Gamma_s]}{K_s} \right\} = 0. \quad (28)$$

Если же оболочка заполнена более чем наполовину, то после преобразования частично дырочной симметрии  $K_0 \rightarrow 1 - K_0$  получим

$$\Gamma_d = \frac{2S - 1}{3} + 1, \quad (27b)$$

где  $S$  — по-прежнему величина наибольшего спина для заданной группы переходов.

Для нашей трехкомпонентной модели условие возникновения ферромагнетизма находим из уравнения

$$\det \begin{pmatrix} 1 - K_e - R_{ee} & -R_{ed} & -R_{ep} \\ -R_{de} & 1 - K_d - R_{dd} & -R_{dp} \\ -R_{pe} & -R_{pd} & 1 - K_p - R_{pp} \end{pmatrix} = 0, \quad \text{где } R_{nm} = \tilde{f}_n \frac{\delta K_n}{\delta \tilde{f}_m} \left( 1 + \frac{\gamma_m}{K_m} \right). \quad (29)$$

В пределе  $T \rightarrow 0$  из рассмотрения выпадают всевозможные произведения матричных элементов  $R_{mn}$ , так что условие возникновения ферромагнетизма приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} 1 = L_d \frac{(K_d - \Gamma_d)}{K_d(1 - K_d)} + L_p \frac{(K_p - \Gamma_p)}{K_p(1 - K_p)} + \\ + L_e \frac{(K_e - \Gamma_e)}{K_e(1 - K_e)}. \quad (30) \end{aligned}$$

Здесь величины  $K_n$  определены в (7) и (8), а  $L_n$  выражаются через их производные,  $L_n = \tilde{f}_n (\delta K_n) / \delta \tilde{f}_n$ .

В предельном случае целочисленных значений магнитного момента  $S_d$  или  $S_p$  имеем

$$K_{d,p} \rightarrow 0, \quad L_{d,p} \rightarrow 0, \quad L_{d,p}/K_{d,p} \rightarrow 1,$$

так что для случая целых  $S_d$  имеем

$$1 + \Gamma_d = L_p \frac{K_p - \Gamma_p}{K_p(1 - K_p)} + L_e \frac{K_e - \Gamma_e}{K_e(1 - K_e)}. \quad (31)$$

В случае целых  $S_p$  имеем то же соотношение, но с заменой  $p \rightarrow d, d \rightarrow p$ .

Рассмотрим наиболее благоприятный для выполнения условия ферромагнетизма (31) случай, когда заполняется нижняя гибридизационная подзона и все коэффициенты  $L_n$  положительны.

В пределе  $T = 0$  вместо двух энергетических параметров  $\epsilon_{p,e}$  удобно ввести два следующих:

$$u = 4 \frac{g_p^2 f_p g_e^2 f_e}{r_p^2}, \quad y = \sqrt{\frac{4\mu^2 - r_p^2}{ur_p^2}}. \quad (32)$$

После перехода к интегрированию с помощью функции плотности состояний (11) получаем выражения, сводящиеся к эллиптическим интегралам I и II рода:

$$\begin{aligned} K_e(u, y) &= \frac{1}{2} \int_y^1 \left[ 1 + \frac{\text{sign}(r_p)}{\sqrt{1 + ux^2}} \right] \rho(x) dx, \\ K_p(v, y) &= \frac{1}{2} \int_y^1 \left[ 1 - \frac{\text{sign}(r_p)}{\sqrt{1 + ux^2}} \right] \rho(x) dx. \end{aligned} \quad (33)$$



Дифференцируя эти соотношения при заданных  $\mu$  и  $r_p$ , находим

$$L_e(u, y) = -\text{sign}(r_p) \frac{u}{4} \int_y^1 \frac{x^2}{(1+ux^2)^{3/2}} \rho(x) dx + \frac{y}{4} \left[ 1 + \frac{\text{sign}(r_p)}{\sqrt{1+uy^2}} \right] \rho(y), \quad (34)$$

$$L_p(u, y) = \text{sign}(r_p) \frac{u}{4} \int_y^1 \frac{x^2}{(1+ux^2)^{3/2}} \rho(x) dx + \frac{y}{4} \left[ 1 - \frac{\text{sign}(r_p)}{\sqrt{1+uy^2}} \right] \rho(y). \quad (35)$$

Уравнение (31) вместе с уравнениями состояния (10) определяет фазовую границу в пространстве двух переменных  $h_p, h_e$  при заданном целочисленном значении  $h_d = 2, 3, 4$ . Фазовая граница представляет собой кривую, образованную пересечением фазовой поверхности и плоскости электронейтральности, характерной для каждого соединения.

Для целочисленных значений  $h_p$  имеем те же соотношения (31)–(35), но с заменой  $p \rightarrow d, d \rightarrow p$ , где  $h_p = 0, 1, 2, 3$ .

При больших значениях полного спина, когда  $h_d = 3$  и  $h_d = 4$ , безразмерная амплитуда  $\Gamma = -1, -4/3$ , так что граница ферромагнитной области соответствует заполнению верхней гибридационной подзоны ( $\lambda = +1$ ). Для этой области соотношения (33) и (35) приобретают следующий вид:

$$K_e(u, y) = 1 - \frac{1}{2} \int_y^1 \left[ 1 - \frac{\text{sign}(r_p)}{\sqrt{1+ux^2}} \right] \rho(x) dx, \quad (36)$$

$$K_p(v, y) = 1 - \frac{1}{2} \int_y^1 \left[ 1 + \frac{\text{sign}(r_p)}{\sqrt{1+ux^2}} \right] \rho(x) dx,$$

$$L_e(u, y) = -\text{sign}(r_p) \frac{u}{4} \int_y^1 \frac{x^2}{(1+ux^2)^{3/2}} \rho(x) dx - \frac{y}{4} \left[ 1 - \frac{\text{sign}(r_p)}{\sqrt{1+uy^2}} \right] \rho(y), \quad (37a)$$

$$L_p(u, y) = \text{sign}(r_p) \frac{u}{4} \int_y^1 \frac{x^2}{(1+ux^2)^{3/2}} \rho(x) dx - \frac{y}{4} \left[ 1 + \frac{\text{sign}(r_p)}{\sqrt{1+uy^2}} \right] \rho(y). \quad (37b)$$

Фактически уравнения (36), (37) определяют продолжение фазовых кривых (33)–(35), которые доходят до границы, соответствующей заполнению нижней гибридационной подзоны.

## 5. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА

Как следует из основного уравнения (31), ферромагнитное упорядочение существует во всех областях, отвечающих началу заполнения нижних гибридационных подзон, для которых безразмерные амплитуды обменного рассеяния  $\Gamma_k$  имеют противоположные знаки по отношению к вариационным производным  $L_k$ . Иными словами, в условиях, когда  $d$ -,  $e$ - и  $p$ -оболочки заполнены меньше, чем наполовину, ферромагнитная неустойчивость существует в областях, где числа заполнения  $h_k$  мало отличаются от своего целочисленного значения  $[h_k]$ .

Трехмерная фазовая диаграмма в переменных  $h_d, h_e, h_p$ , соответствующая условию (31), представляет собой совокупность отдельных поверхностей, расположенных между плоскостями электронейтральности (3).

Рассмотрим сначала плоские фазовые диаграммы, которые пересекают плоскость электронейтральности  $h_p + 2h_e + h_d = 10$ , отвечающую соединению  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , для которого осуществляются высокоспиновые состояния  $2 < h_d < 3$  и  $3 < h_e < 4$ . В данном случае плоскость электронейтральности проходит внутри области ферромагнитной неустойчивости, всегда примыкающей к области малых отклонений от своих целочисленных значений:  $h_k - [h_k] \ll 1$ .

Это обстоятельство иллюстрируют две фазовые диаграммы, относящиеся к целочисленным значениям спина  $d$ -дырок  $S_d = 2$  и  $p$ -дырок  $S_p = 1$ . В обоих случаях линия электронейтральности пересекает ферромагнитную область в ее широкой части.

Как видно по табл. 2, все ферромагнитные сплавы Гейслера, за исключением  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , имеют в качестве центрального магнитного атома катион марганца с числом дырок на неполностью заполненной  $3d$ -оболочке в интервале от трех до пяти.

Измеряемые магнитные моменты не слишком сильно отличаются от соответствующих целочисленных значений, поэтому имеет смысл рассмотреть плоскую фазовую диаграмму при заданных целочисленных значениях  $h_d = 3 + 0$  и  $h_d = 4 + 0$ . При этом нет смысла рассматривать область  $h_d \geq 5$ , поскольку в этой области константа  $\Gamma_d$  рассеяния оказывается положительной, так что область существования ферромагнетизма практически отсутствует.

По этой же причине были рассмотрены всевоз-

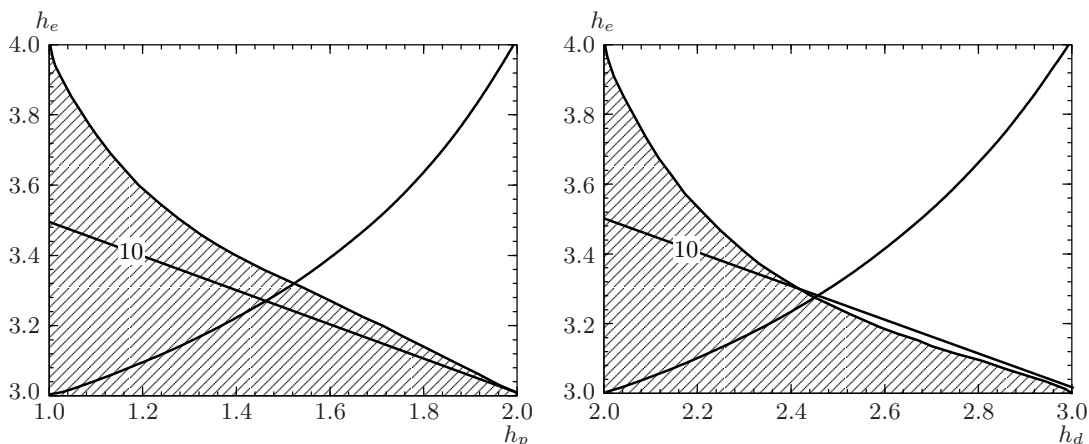


Рис. 3. Магнитная фазовая диаграмма соединения Fe<sub>3</sub>Si при T = 0: h<sub>d</sub> = 2 (слева), h<sub>p</sub> = 1 (справа). Ферромагнитные области заштрихованы

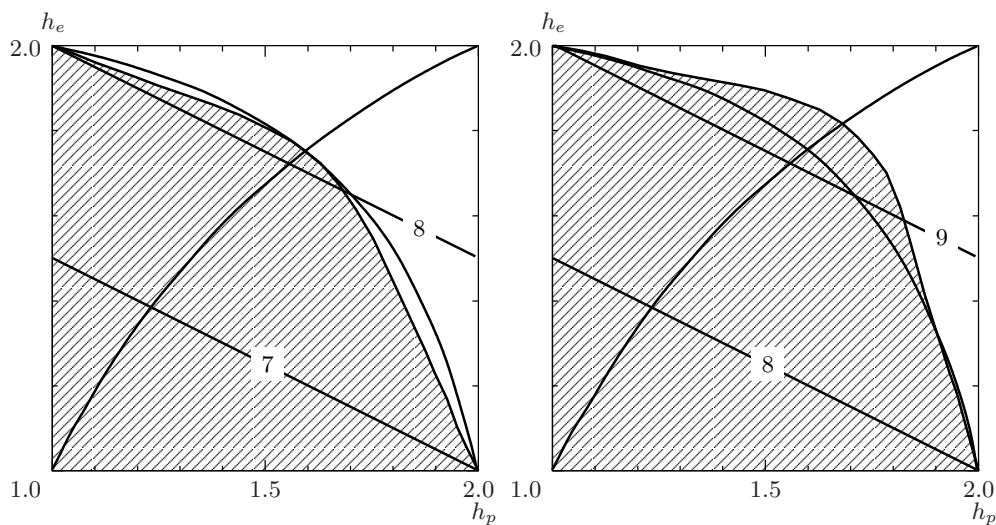


Рис. 4. Две характерных фазовых диаграммы для целочисленных значений спина катионов марганца при h<sub>d</sub> = 3 + 0 (слева) и h<sub>d</sub> = 4 + 0 (справа). Ферромагнитные области заштрихованы

возможные плоские области, для которых  $0 < h_p < 3$ ,  $0 < h_e < 5$ .

Для каждого целочисленного интервала изменения переменных  $h_p, h_e$  имеем фазовую диаграмму топологически эквивалентную одной из двух фазовых диаграмм, изображенных на рис. 4.

Для целых чисел заполнения  $h_d = [h_d]$  величина  $r_d > 0$ , а параметр  $u \rightarrow 0$ .

Таким образом, во всей области, примыкающей к конечным целочисленным значениям дырочной переменной  $h_d$ , происходит расширение областей существования ферромагнетизма по переменным  $h_d$  и  $h_e$ , поскольку при переходе от  $h_d = 3$  к  $h_d = 4$  величина  $-\Gamma_d$  возрастает от 1 до  $4/3$ .

Это причина, по которой ферромагнетизм существует в широкой области концентраций по числам  $h_p$  и  $h_e$ . Граница исчезновения ферромагнитного упорядочения проходит при таких значениях  $h_p$  и  $h_e$ , для которых амплитуда обменного рассеяния настолько велика (и положительна), что компенсирует большой по абсолютной величине вклад  $\Gamma_d$ . Соответственно этому, для  $h_d = 3 + 0$  граница ферромагнетизма проходит внутри области, отвечающей полному заполнению нижней гибридационной подзоны ( $\lambda = -1$ ), и касается ее на граничной кривой  $r_p = 0$  (см. левую часть рис. 4). Если же  $h_d = 4 + 0$ , тогда при  $r_p = \epsilon_p = \epsilon_e$  граница ферромагнитного упорядочения проходит внутри области, отвечающей нача-

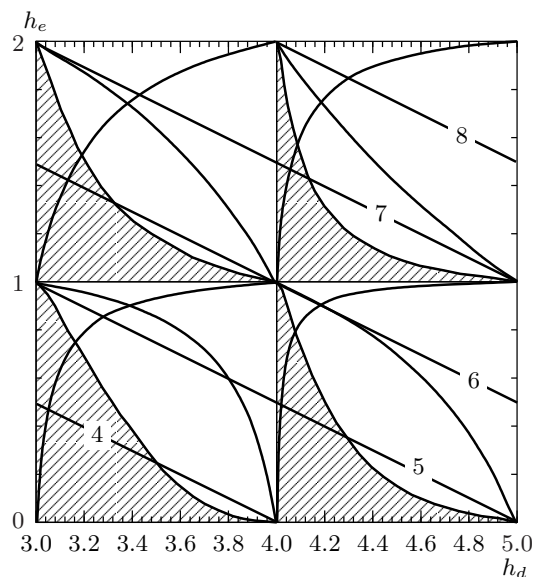


Рис. 5. Фазовая диаграмма для целочисленных значений спина анионов (при  $h_p = 0$ ). Ферромагнитные области заштрихованы

ду заполнения верхней гибридационной подзоны ( $\lambda = 1$ ), и может пересекать ее при конечных значениях  $r_p$  (см. правую часть рис. 4).

Для изучения особенностей ферромагнетизма в зависимости от полного числа дырок были рассчитаны фазовые диаграммы для различных целых значений числа дырок  $h_p$  на полностью заполненной оболочке непереходного элемента (см. рис. 5, на котором представлены характерные фазовые диаграммы для полностью заполненной оболочки  $h_p = 0$ ). Для этих состояний амплитуды обменного рассеяния  $\Gamma_p$  по абсолютной величине не превышают единицы, так что сами по себе они не приводят к ферромагнетизму. По этой причине для всех целых  $h_p$  ферромагнетизм существует только в достаточно узкой области изменения переменных  $h_d$  и  $h_e$ . Это различие можно заметить при сравнении фазовых диаграмм, изображенных на рис. 4 и 5.

Можно также заметить, что при заданном числе дырочных  $p$ -состояний  $h_p$  линия электронейтральности  $h = 2h_e + h_p + h_d$  пересекает только одну из ферромагнитных областей: либо примыкающую к  $h_d = 3$ , либо примыкающую к  $h_d = 4$ . Говоря точнее, каждому целому  $h_p$  и заданной четности полного числа дырок  $h$  соответствует ферромагнитная область с фиксированным  $[h_d] = 3$  или  $[h_d] = 4$ .

Как следует из рис. 5, в области  $h_e < 1$  и  $3 < h_p < 4$  ферромагнетизм существует в достаточно узкой области, которую пересекает линия элек-

тронейтральности  $2h_e + h_p + h_d = 4$ , принадлежащая  $\text{Cu}_2\text{MnSb}$ .

Следующее соединение  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$  с магнитным моментом 4.1 можно однозначно отнести к области  $4 < h_d < 5$ ,  $0 < h_e < 1$ ,  $h_p = 0$ , где существует ферромагнитная область, примыкающая к  $h_d = 4$ . Здесь линия электронейтральности  $2h_e + h_p + h_d = 5$  пересекает ферромагнитную область при числе дырок  $h_e \sim 1$ , так что ферромагнетизм  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$  определяется взаимодействием однодырочных состояний меди и трехдырочных состояний марганца.

При полном числе дырок  $h > 5$  интерпретация магнитных характеристик гейслеровых сплавов с помощью плоских фазовых диаграмм оказывается невозможной. Однако можно утверждать, что монотонная зависимость температуры Кюри как функции полного числа дырочных состояний определяется возможностью изменения знака амплитуды обменного рассеяния при перемещении от центра к границе зоны Бриллюэна. На языке дырочных переменных это приводит к чередованию ферромагнитных и неферромагнитных областей внутри заданного целочисленного интервала изменения каждой из трех дырочных переменных.

Этим можно объяснить тот факт, что правила Маттиаса, изначально открытые для сверхпроводящих соединений, оказываются качественно справедливыми и для ферромагнитных сплавов Гейслера.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 98-02-17388).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Физические величины*, справочник под ред. И. С. Григорьева и Е. С. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991), с. 626.
2. В. Т. Matthias, Phys. Rev. **97**, 1 (1955).
3. Р. О. Зайцев, Ю. В. Михайлова, ЖЭТФ **118**, 654 (2000).
4. Д. Б. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968), с. 286.
5. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **281**, 401 (1964).
6. V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).
7. Р. О. Зайцев, ЖЭТФ **112**, 2223 (1997).
8. Р. О. Зайцев, Письма в ЖЭТФ **68**, 275 (1998).
9. Д. Т. Смирнов, Ю. Ф. Смирнов, *Теория оптических спектров ионов переходных металлов*, Наука, Москва (1977).