

PACS numbers: 71.10.Fd, 71.70.Ej, 75.10.Dg, 75.30.Et, 75.50.Lk, 75.60.Ch, 75.70.Tj

Ефекти «орбітального скла». 5. Спін-орбітальний зв'язок у металах

О. І. Міцек, В. М. Пушкар

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Спін-орбітальний зв'язок у групах ($3d$, $4f$, $5f$)-йонів через сегрегацію їхніх орбітальних моментів L_r утворює нову речовину — орбітальне скло. В представленні багатоелектронних операторних спінорів спін-орбітальний зв'язок у морі зонних ферміонів (f_r або h_r) виражається через їхню густину (n_e електронів або n_h дірок). Вплив орбітального скла на зонні спектри $\varepsilon_k(e, h)$ квадратично виражається через енергії збуджень сегрегації. Дробові спіновий S і орбітальний L моменти $3d$ -елементів визначаються спін-орбітальним зв'язком. Легкі $4f$ -елементи мають орбітальний момент $L < 0$ за зарядів електронів $e_r < 0$, а важкі — $L > 0$ за зарядів дірок $h_r > 0$.

Ключові слова: спін-орбітальний зв'язок, орбітальне скло.

Spin-orbit coupling in groups of ($3d$, $4f$, $5f$) ions by means of the segregation of their orbital moments L_r creates new substance—orbital glass. In many-electron operator-spinors' representation, spin-orbit coupling in sea of band fermions (f_r or h_r) is expressed by their density (n_e of electrons or n_h of holes). The orbital-glass influence on band spectra $\varepsilon_k(e, h)$ is expressed by segregation-excitation energies. Fractional spin (S) and orbital (L) moments of $3d$ -elements are determined by spin-orbit coupling. Light $4f$ -elements have orbital moment $L < 0$ due to electron charges $e_r < 0$, but heavy elements have orbital moment $L > 0$ due to hole charges $h_r > 0$.

Key words: spin-orbit coupling, orbital glass.

Corresponding author: Oleksandr Ivanovych Mitsek
E-mail: amitsek@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, 'Orbital Glass' Effects. 5. Spin-Orbit Coupling in Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 7: 615–620 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.07.0615](https://doi.org/10.15407/mfint.46.07.0615)

(Отримано 30 травня 2024 р.; остаточн. варіант — 6 червня 2024 р.)

1. ВСТУП

В термінах багатоелектронних операторних спінорів (БЕОС) розраховуємо фазові діаграми (ФД) металів зі спіновим S_r [1] і орбітальним L_r моментами. Метод БЕОС є аналогічним розрахункам атомних ФД [2]. Сегрегація L_r [3] утворює орбітальне скло, що зручно інтерпретує властивості стопів [4].

Взаємодія S_r і L_r з морем зонних електронів приводить до енергії спін-орбітального зв'язку E_{s-o} . Її величина E_{s-o} явно виражається через густину зонних ферміонів. У $3d$ -металах (групи Fe) спостерігається залежність зменшення локального спіну (S_T) і орбітального моменту (L_T) від густини n_e зонних електронів. Аналогічний результат — для легких рідкісноземельних металів, де $L_T < 0$ (із $S_T > 0$) виражається через густину $n_e < 0$. Йони важких РЗМ (Gd та ін.) заповнюються дірками з густиною $n_h > 0$, що дає $L_T > 0$.

Розпад стопу виділяє нові фази у формі домен груп Галуа (GG-3 та ін.) [5]. Набір пласкопаралельних включень Co в матриці $Cu_{1-x}Co_x$ зумовлений сегрегацією L_r -моментів Co домени Галуа, розташованих у площині (xOz). Виділення діамантоподібних домен Галуа C_x^{12} створює булатну крицю [5, 6].

2. $3d$ -МЕТАЛИ (ГРУПА Fe)

2.1. Зони f_r -електронів

Нульові Гамільтоніани:

$$H^f = \sum \tilde{\epsilon}_k f_k^+ f_k, H^S = S_q^+ S_q^- (1 + \delta_{q0}), H^L = \sum \Gamma(q) L_q^+ L_q^- (1 + \delta_{q0}). \quad (2.1)$$

Взаємодійні внески:

$$H^{fS} = \sum \gamma^S f_k^+ (S_q^+ + S_q^-) f_{k\mp q}, H^{fL} = \sum \gamma^L f_k^+ (L_q^+ + L_q^-) f_{k\mp q}. \quad (2.2)$$

Грінові функції (боголюбівські):

$$G_k^{0f} = \langle\langle f_k | f_k^+ \rangle\rangle, E - \tilde{\epsilon}_k G_k^{0f} + \langle\langle (S_q^+ + S_q^-) f_{k\mp q} | f_k^+ \rangle\rangle + \sum \gamma_q^L G^{1L} = 1, \quad (2.3)$$

де

$$G^{1L} = \langle\langle (L_q^+ + L_q^-) f_{k\mp q} | f_k^+ \rangle\rangle. \quad (2.3')$$

Наступний крок: у виразі

$$[E - \tilde{\varepsilon}_{k\mp q} + A(q)]G^{1S} + \sum [\gamma^S G^{2S} + \gamma^L G^{2L}], \quad (2.4)$$

де

$$\begin{aligned} G^{2S} &= \lll (S_q^+ + S_q^-)(S_{q'}^+ + S_{q'}^-)f_k \delta_{kk'} \mid f_k^+ \ggg, \\ G^{2L} &= \lll (S_q^+ + S_q^-)(L_{q'}^+ + L_{q'}^-)\delta_{kk'}f_{k'} \mid f_k^+ \ggg, \end{aligned} \quad (2.4')$$

апроксимуємо їх так:

$$G^{2S} \cong N_q^S G^{0f}, \quad G^{2L} = \langle S_q^+ L_q^- + S_q^- L_q^+ \rangle G_k^{0f}. \quad (2.5)$$

Тут

$$N_q^S = \langle S_q^+ S_q^- \rangle, \quad N_q^L = \langle L_q^+ L_q^- \rangle, \quad N^{LS} = \langle S_q^+ L_q^- \rangle. \quad (2.6)$$

Підставляємо їх у попередні формули і далі одержуємо перенормування:

$$\tilde{\varepsilon}_k^{(1)} = \tilde{\varepsilon}_k + \Delta\varepsilon_k, \quad \Delta\varepsilon_k = \sum_q [(\gamma_q^S)^2 N_q^S + (\gamma_q^L)^2 N_q^L + \gamma_q^S \gamma_q^L N^{LS}] \varepsilon. \quad (2.7)$$

Маємо внесок спіно-орбітального зв'язку:

$$\Delta\varepsilon_k^{s-o} \approx N^{LS} = \langle S_q^+ L_q^- \rangle. \quad (2.8)$$

2.2. Спін-орбітальний зв'язок. Корелятор

Виходимо з формули $G_q^{s-o} = \lll S_q^+ \mid S_q^- \ggg$.

Маємо

$$(E - A_1)G_q^{s-o} + \sum_k \gamma_k^S S^0 G^1 = 0, \quad \text{де } G_1 = \lll f_k^+ f_{k-q} \mid L_q^- \ggg, \quad (2.9)$$

а також

$$(E - \varepsilon_k + \varepsilon_{k-q})G^1 + \sum_q \gamma_{qk}^L G^{L2} + \dots = 0, \quad (2.9')$$

де

$$G^{L2} = \lll f_k^+ \delta_{k-q,k'} f_{k'-q'}^+ L_{q'}^+ \mid L_q^- \ggg \delta_{qq'} \cong n_k^e G_q^{L2}. \quad (2.10)$$

Підставляємо (2.10) в (2.9') й одержуємо:

$$G^{s-o} = (E - A_q)^{-1} \sum_k [\gamma_k^S \gamma_k^L / (E - \varepsilon_k + \varepsilon_{k-q})] n_k^e G_q^{s-o} \quad (2.11)$$

або

$$\langle S_q^+ L_q^- \rangle \cong [\gamma^S \gamma^L / (E - A_q) \varepsilon_F] N_q^L. \quad (2.12)$$

Внесок спіно-орбітального зв'язку в $\Delta \tilde{\varepsilon}_k$, —

$$\Delta \varepsilon_k^{s-o} = \sum [\gamma_q^S \gamma_q^L n_k^e / \varepsilon_F (E - A_q)] N_q^L, \quad (2.13)$$

залежить від густини зонних електронів (n_k^e) і збуджень сегрегації, де збудження сегрегації —

$$N_k^e = N_q^L(E_{Lq}), E_{Lq} \sim \Gamma_q. \quad (2.14)$$

3. ГРУПА 4f (Ce ..., Eu ..., Yb).

У легкій частині (Ce–Eu) моменти L_r утворено електронами, у важкій частині (Gd–Yb) — дірками ($L_r \uparrow \uparrow S_r$).

Для ферміонних полів електронів — $N_e < 0$, $L_r < 0$, а дірок — $N_e > 0$, $L_r > 0$. Їхні спектри

$$H^f = \sum \tilde{\varepsilon}_k^{(e,h)} f_k^+ f_k \quad \text{для } f_k = f_k^e, f_k^h \quad (3.1)$$

взаємочинять з моментами L_q і S_q :

$$H_{sn}^{(e,h)} = \sum \gamma_{q(e,h)} f_k^+ \{L_q^\pm | S_q^\pm\} f_{k\mp q}. \quad (3.2)$$

Виходимо з Грінових функцій

$$G_q^0 = \langle\langle f_q | f_q^+ \rangle\rangle: H_{in} = \sum \gamma_r^{S,L} f_r^+ [S_r | L_r] f_r = \sum_q \gamma_{qp}^{S,L} \langle f_q^+ (S_p^\pm | L_p^\pm) f_{q\pm p} \rangle. \quad (3.3)$$

Рівняння руху —

$$(E - \tilde{\varepsilon}_q^0) G_q^0 + \sum_p \gamma^{S,L} \{G_{kq}^1 [L] + G_{kq}^1 [S]\}, \quad (3.4)$$

де

$$G^{(1L)} [L^\pm] = \langle\langle \delta_{qp} L_p^\pm f_{q\pm p} | f_q^+ \rangle\rangle, G^{(1S)} [S_q^\pm] = \langle\langle \delta_{qp} S_p^\pm f_{q\pm p} | f_q^+ \rangle\rangle. \quad (3.5)$$

Вводимо дві групи 4f-електронів — f_{er} і f_{hr} :

$$H^{el} = \sum_k \tilde{\varepsilon}_{ke} f_{er}^+ f_{er} + \sum_k \tilde{\varepsilon}_{kh} f_{hr}^+ f_{hr}; \quad (3.6)$$

відповідно, й дві групи Грінових функцій:

$$G_k^{e0} = \langle\langle f_{ke} | f_{ke}^+ \rangle\rangle, G_k^{eh} = \langle\langle f_{hk} | f_{hk}^+ \rangle\rangle. \quad (3.7)$$

Для легких рідкісноземельних металів обмежимося G_k^{e0} . Взаємо-

дійний внесок —

$$H_{\text{in}} = \sum \gamma_{qk'}^{eL(S)} f_k^+ [L_q^+(S_q^+) + L_q^-(S_q^-)] f_{k'\pm q} + \sum \gamma^{hL(S)} f_{hk}^+ [L_q^+(S_q^+) + L_q^-(S_q^-)] f_{k'\pm q}. \quad (3.8)$$

Маємо рівняння

$$(E - \tilde{\varepsilon}_{ke}) G_k^{e0} + \sum_q \gamma_{qk}^{eL} \ll (L_q^+ + L_q^-) \delta_{kk'} f_{e,k'\pm q} | f_{ek}^+ \gg \quad (3.9)$$

для функцій першого порядку

$$G_{kq}^{1\pm} = \ll L_q^\pm f_{e,k\pm q} | f_{ek}^+ \gg. \quad (3.10)$$

4. ВПЛИВ СПІН-ОРБИТАЛЬНОГО ЗВ'ЯЗКУ НА ЗОННІ ФЕРМІОНИ

Вводимо Грінову функцію

$$G_k^f = \ll f_k | f_k^+ \gg. \quad (4.1)$$

Рівняння для неї

$$(E - \tilde{\varepsilon}_k) G_k^f - \sum_q \gamma_S \ll \delta_{kp} S_q^+ f_{p-q} | f_k^+ \gg, G_{kq}^1 = \ll S_q^+ f_{p-q} | f_k^+ \gg, \quad (4.2)$$

$$(E - \Gamma_q + \tilde{\varepsilon}_{p-q}) G_{kq}^1 + \sum_t \gamma_L(t) \ll \delta_{kq} S_q^+ \delta_{p-q,t} L_{q'}^- f_{t-q'} | f_k^+ \gg, \quad (4.3)$$

$$G^2 \cong \ll \delta_{kq} S_q^+ \delta_{p-q,t} L_{q'}^- f_{t-q'} | f_k^+ \gg \approx \langle S_q^+ L_{q'}^- \rangle \delta_{kq} \delta_{p-q,t} G_k^f \quad (4.4)$$

або

$$(E - \tilde{\varepsilon}_k) G^1 = \sum_p (E - \Gamma_k + \tilde{\varepsilon}_{p-q})^{-1} \gamma_{S,p} \langle S_q^+ L_{q'}^- \rangle \delta_{kq} \delta_{p-q,t} G_k^f. \quad (4.5)$$

Після перенормування маємо

$$\varepsilon_k^{(1)} = \tilde{\varepsilon}_k - \sum_p (E - \Gamma_k + \tilde{\varepsilon}_{k-q})^{-1} \gamma_S(p) \gamma_L(p) \langle S_q^+ L_q^- \rangle. \quad (4.6)$$

Через спіно-орбітальний зв'язок

$$\Delta \varepsilon_{s-o} = Q_1 \langle S_q^+ L_q^- \rangle, \varepsilon_k^1 = \tilde{\varepsilon}_k + \Delta \varepsilon_k, \quad (4.7)$$

$$n_k = (e^{\beta} + 1)^{-1}, F = [n_k^0] + \Delta F(\Delta \varepsilon_k^s). \quad (4.8)$$

Розрахунок решти Грінових функцій першого порядку (типу (4.5)) і другого порядку (типу (4.4)) дає енергетичний член

$$\Delta F^{s-o} = Q_{s-o} [S_r \times L_R]. \quad (4.9)$$

З (4.9) маємо ферміонний термодинамічний потенціал і його спін-орбітальний зв'язок:

$$Q_{s-o} = Q_0 \times Q_1, \quad (4.10)$$

$$Q_1 = \sum_p \frac{|\gamma_p|^2}{\varepsilon_F} K(n_f), \quad \gamma(p) \cong 0,1 - 1 \text{ eV}, \quad \varepsilon_F \cong 10 \text{ eV}. \quad (4.11)$$

Корелятор K густини ферміонних станів n_f оцінюємо з (4.11): для $K \cong 1$ маємо $\gamma \cong 0,1$ eV. Вплив орбітального моменту на величину спіну можна оцінити для Fe, Co, Ni.

5. ВИСНОВКИ

1. Спін-орбітальний зв'язок перенормує зонні ферміони $\tilde{\varepsilon}_k$. Виділено енергію E_{s-o} цього зв'язку.
2. Інтерпретовано спостережуване зменшення спіну S_T й орбітального моменту L_T йонів у Co, Ni, ... Їх виражено через енергії E_{s-o} .
3. В ряду 4f-йонів (рідкісноземельних лантанідів) E_{s-o} впливає на легкі рідкісноземельні метали; їхні $S_T > 0$ і $L_T < 0$ виражено через зонні електрони ($e^- < 0$). У важких рідкісноземельних металах на $L_T > 0$ впливає зона дірок ($h^+ > 0$).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
2. А. А. Смирнов, *Теория сплавов внедрения* (Москва: Наука: 1979).
3. О. І. Міцек, В. М. Пушкар, *Металлофіз. новітні технол.*, **42**, №9: 1315 (2020).
4. А. В. Дерягин, А. В. Андреев, *ЖЭТФ*, **71**, №9: 1166 (1976).
5. Г. Шульце, *Металлофизика* (Москва: Мир: 1971) (пер. з нім.).
6. Н. Чеботарев, *Основы теории Галуа* (Москва: Государственное технико-теоретическое издательство: 1934).

REFERENCES

1. S. V. Vonsovsky, *Magnetizm* [Magnetism] (Moskva: Nauka: 1971) (in Russian).
2. A. A. Smirnov, *Teoriya Splavov Vnedreniya* [Theory of Interstitial Alloys] (Moskva: Nauka: 1979) (in Russian).
3. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 9: 1315 (2020) (in Ukrainian).
4. A. V. Deryagin and A. V. Andreev, *ZhETF*, **71**, No. 9: 1166 (1976) (in Russian).
5. G. E. R. Schulze, *Metallofizika* [Metal Physics] (Moskva: Mir: 1971) (Russian translation).
6. N. Chebotarev, *Osnovy Teorii Galua* [Basics of Galois Theory] (Moskva: Gosudarstvennoye Tekhniko-Teoreticheskoye Izdatel'stvo: 1934) (in Russian).