

Многоэлектронная модель зонной структуры и перехода металл–диэлектрик под давлением в FeVO_3

С. Г. Овчинников¹⁾

Институт физики Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 5 мая 2003 г.

После переработки 19 мая 2003 г.

Предложена многоэлектронная модель зонной структуры FeVO_3 с учетом сильных электронных корреляций в конфигурациях d^4 , d^5 и d^6 . При нормальных условиях FeVO_3 характеризуется диэлектрической щелью с переносом заряда в режиме сильных корреляций $U \gg W$. С ростом давления происходит не только рост ширины d -зоны W , но и резкое падение эффективного хаббардовского параметра U_{eff} , обусловленное кроссовером высокоспиновых и низкоспиновых основных термов ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Fe^{4+} . В фазе высокого давления предсказывается переход из полупроводникового антиферромагнитного состояния в металлическое парамагнитное с ростом температуры.

PACS: 75.30.Hg, 75.50.Ee

1. Недавно в серии работ [1–3] был обнаружен фазовый переход 1-го рода из магнитного в немагнитное состояние FeVO_3 при давлении $P_c = 46$ ГПа, сопровождающийся структурным переходом с уменьшением объема на 8.6%. Ряд косвенных данных указывает на металлизацию системы при $P > P_c$, однако окончательной ясности о магнитных и электрических свойствах в фазе высокого давления пока нет. С общей точки зрения металлизация и исчезновение локализованных магнитных моментов с ростом давления неудивительны, ибо ширина зоны W увеличивается и мотт-хаббардовский диэлектрик с $U \gg W$ переходит в металлическое состояние с $U < W$ [4]. Однако в случае FeVO_3 , как и во многих других реальных веществах, простая картина, основанная на модели Хаббарда, усложняется наличием большого числа $d(f)$ -орбиталей.

В настоящей работе предложена многоэлектронная модель, учитывающая все d -орбитали и сильные электронные корреляции d -электронов. Вычислены энергии как высокоспиновых, так и различных низкоспиновых термов ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Fe^{4+} . Оказалось, что при нормальных условиях электронная система находится в режиме сильных электронных корреляций, диэлектрическая щель с переносом заряда (charge transfer gap) по классификации [5]. С ростом давления меняется не только ширина зоны W , но и увеличивается расщепление e_g и t_{2g} -электронов в кристаллическом поле Δ . Именно рост Δ обуславливает кроссовер высокоспинового, ${}^6A_{1g}$, $S = 5/2$ и низкоспинового, ${}^2T_{2g}$, $S = 1/2$, термов иона Fe^{3+} ,

а также высокоспиновых и низкоспиновых термов Fe^{2+} и Fe^{4+} . В результате происходит не только коллапс магнитного момента, обнаруженный в [1–3], но и перестройка схемы возбуждений $d^5 \rightarrow d^4$ и $d^5 \rightarrow d^6$, так что эффективный параметр Хаббарда $U_{\text{eff}} = E(d^6) + E(d^4) - 2E(d^5)$ резко уменьшается. В этом мы видим нетривиальную особенность фазового перехода в FeVO_3 под давлением.

2. Одноэлектронные зонные расчеты FeVO_3 из первых принципов методами функционала плотности в приближении локальной спиновой плотности [6], в обобщенном градиентном приближении [7], а также расчет молекулярных орбиталей кластера FeV_6O_6 [8] выявили следующую картину электронной структуры FeVO_3 . Пустая зона проводимости ε_c формируется в основном s , p -состояниями бора, потолок валентной зоны ε_v формируется в основном s , p -состояниями кислорода, зонная щель между ними E_{g0} в антиферромагнитной фазе составила 2.5эВ [6], что достаточно близко к оптическому краю поглощения 2.9эВ [9]. Зона d -электронов лежит вблизи потолка валентной зоны и имеет ширину $2W_d \approx 2.8$ эВ, параметр кристаллического поля $\Delta \approx 1$ эВ [6]. Гибридизация d -электронов Fe с s , p -электронами O очень мала [6, 8], много меньше, чем в оксидах $3d$ -металлов. Это связано с очень сильной гибридизацией внутри VO_3 группы, фактически имеет место $(\text{VO}_3)^{3-}$ ион, кислородные орбитали замкнуты на бор, что обуславливает малость p - d -гибридизации. Такое обстоятельство существенно упрощает многоэлектронную модель, ибо можно рассчитывать d^n ($n = 4, 5, 6$) термы железа в кристаллическом поле, а не комплекса металл-кислород, как, например, в оксидах меди [10].

¹⁾e-mail: sgo@iph.krasn.ru

Внутриатомная часть гамильтониана d -электронов может быть записана в виде

$$H_{atm} = \sum_{\lambda\sigma} \left(\varepsilon_{\lambda} n_{\lambda\sigma} + \frac{U_{\lambda}}{2} n_{\lambda\sigma} n_{\lambda\bar{\sigma}} \right) + \sum_{\lambda,\lambda'} \sum_{\sigma,\sigma'} (V_{\lambda\lambda'} n_{\lambda\sigma} n_{\lambda'\sigma'} - J_{\lambda\lambda'} a_{\lambda\sigma}^+ a_{\lambda\sigma'} a_{\lambda'\sigma'}^+ a_{\lambda'\sigma}), \quad (1)$$

где $n_{\lambda\sigma} = a_{\lambda\sigma}^+ a_{\lambda\sigma}$, $a_{\lambda\sigma}$ обозначает оператор рождения d -электрона на одной из 5 орбиталей λ с проекцией спина σ , $\bar{\sigma} = -\sigma$. Первое слагаемое описывает атомные d -уровни в кристаллическом поле, малой одноосной компонентой кристаллического поля пренебрегаем и полагаем $\varepsilon(t_{2g}) = \varepsilon_d - 2\Delta/5$, $\varepsilon(e_g) = \varepsilon_d + 3\Delta/5$. Остальные слагаемые в (1) соответствуют кулоновскому внутриорбитальному U_{λ} и межорбитальному $V_{\lambda\lambda'}$ отталкиваниям, а также хундовскому обмену $J_{\lambda\lambda'}$. Для простоты будем пренебрегать орбитальной зависимостью кулоновских матричных элементов, считая что есть три параметра U , V и J , связанных между собой известным условием $U = 2V + J$.

Энергии $E_S(d^n)$ нижних уровней d^n конфигурации со спином S равны

$$\begin{aligned} E_2(d^4) &= 4\varepsilon_d - 3\Delta/5 + 6V - 6J, \\ E_1(d^4) &= 4\varepsilon_d - 8\Delta/5 + U + 5V - 3J, \\ E_0(d^4) &= 4\varepsilon_d - 8\Delta/5 + 2U + 4V - 2J, \\ E_{5/2}(d^5) &= 5\varepsilon_d + 10V - 10J, \\ E_{3/2}(d^5) &= 5\varepsilon_d - \Delta + U + 9V - 6J, \\ E_{1/2}(d^5) &= 5\varepsilon_d - 2\Delta + 2U + 8V - 4J, \\ E_2(d^6) &= 6\varepsilon_d - 2\Delta/5 + U + 14V - 10J, \\ E_1(d^6) &= 6\varepsilon_d - 7\Delta/5 + 2U + 13V - 7J, \\ E_0(d^6) &= 6\varepsilon_d - 12\Delta/5 + 3U + 12V - 6J. \end{aligned} \quad (2)$$

Одноэлектронная функция Грина без учета межатомных перескоков вычисляется точно с использованием X -операторов Хаббарда, $X^{pq} = |p\rangle\langle q|$, построенных на собственных состояниях $|q\rangle$ (2), для металлов группы железа в пределе $U \rightarrow \infty$ такие функции вычислялись в работах [11, 12]. Энергия d -электронных квазичастиц при этом определяется не самими многоэлектронными термами, а их разностями

$$\Omega_{ij} = E_i(d^{n+1}) - E_j(d^n) \quad (3)$$

именно эти энергии определяют одноэлектронную зонную структуру вещества наряду с зонами s , p -электронов бора и кислорода. В отличие от обычных зонных состояний, квазичастицы (3) имеют переменный спектральный вес, определяемый факторами заполнения $F_{ij} = N_i(d^{n+1}) + N_j(d^n)$, где $N_j(d^n)$ – есть

вероятность заполнения i -го термина d^n -конфигурации, вычисляемая самосогласованно через уравнение на химпотенциал [11–13].

3. Для привязки энергий квазичастиц (3) к зонам проводимости и валентной воспользуемся результатом расчета [6], согласно которому потолок валентной зоны ε_v и одноэлектронной d -зоны совпадают. Таким образом, имеем условие $\varepsilon_v = \varepsilon_d + W_d$. Параметры U и J находим из сопоставления энергий $\Delta E_1 = E_{3/2}(d^5) - E_{5/2}(d^5)$ и $\Delta E_2 = E_{1/2}(d^5) - E_{5/2}(d^5)$ с экситонными пиками на 1.3 эВ и 1.9 эВ в спектрах поглощения [14]. В результате мы нашли $U = 1.45$ эВ, $J = 0.35$ эВ и рассчитали энергии всех термов (2) (рис.1). Из всех внутриатомных d -квазичастиц не-

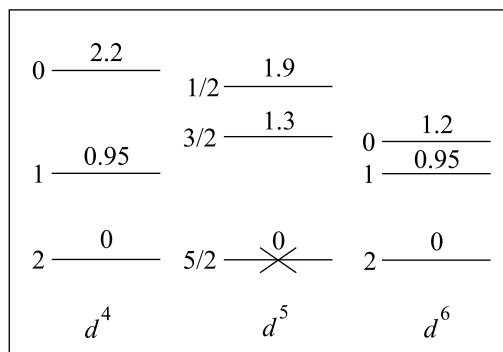


Рис.1. Схема термов Fe^{4+} , Fe^{3+} и Fe^{2+} , крестом отмечен заполненный при $T = 0$ нижний терм ${}^6A_{1g}$. Числа слева указывают величину спина, вверху – энергию (в эВ) термина относительно нижнего для каждой конфигурации

нулевой вес, как видно из рис.1, имеют переходы $\Omega_v = E_{5/2}(d^5) - E_2(d^4)$, $\Omega'_v = E_{5/2}(d^5) - E_1(d^4)$ и $\Omega''_v = E_{5/2}(d^5) - E_0(d^4)$ с уничтожением электрона, а также $\Omega_c = E_2(d^6) - E_{5/2}(d^5)$, $\Omega'_c = E_1(d^6) - E_{5/2}(d^5)$, $\Omega''_c = E_0(d^6) - E_{5/2}(d^5)$ с рождением электрона. Все энергии Ω_v оказались ниже потолка валентной зоны, а Ω_c попали в щель E_{g0} (рис.2). Энергии Ω_c и Ω_v – есть центры тяжести верхней и нижней хаббардовских зон, которые образуются при последующем учете межатомных d - d -перескоков t . Эффективный параметр

$$U_{\text{eff}} = \Omega_c - \Omega_v = E_2(d^6) + E_2(d^4) - 2E_{5/2}(d^5) = U + 4J - \Delta = 1.85 \text{ эВ}. \quad (4)$$

Межатомные перескоки в антиферромагнитной фазе подавляются из-за спин-поляронного эффекта [15]. При перескоке между ближайшими соседями эффективный интеграл перескока определяется произведением факторов заполнения на двух узлах,

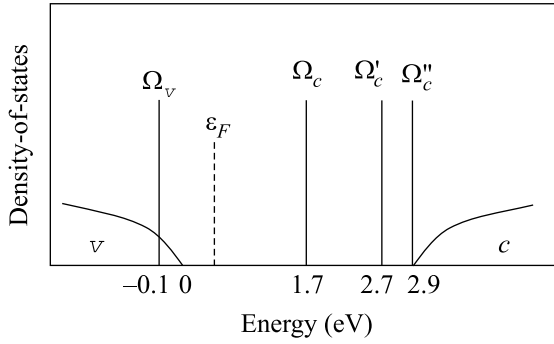


Рис.2. Схема плотности состояний FeVO_3 при нормальном давлении в антиферромагнитной фазе

принадлежащих противоположным подрешеткам A и B [16]. Так, для нижней хаббардовской зоны имеем

$$t_v^2 = t^2 \left(\langle X_A^{+5/2, +5/2} \rangle + \langle X_A^{+2, +2} \rangle \right) \times \left(\langle X_B^{+5/2, +5/2} \rangle + \langle X_B^{+2, +2} \rangle \right), \quad (5)$$

где $|+5/2\rangle$ и $|+2\rangle$ – спиновые подуровни $E_{5/2}(d^5)$ и $E_2(d^4)$ термов, расщепленных внутренним молекулярным полем по проекции спина. Если для подрешетки A уровень $|+5/2\rangle$ нижний и заполнен, то для подрешетки B нижний подуровень $| -5/2\rangle$ не заполнен при $T = 0$ (в пренебрежении нулевыми квантовыми функциями). Поэтому $\langle X_B^{+5/2, +5/2} \rangle = 0$ при $T = 0$, числа заполнения всех подуровней d^4 и d^6 также равны нулю для FeVO_3 , так что ширины хаббардовских зон близки к нулю. Именно поэтому схема плотности состояний на рис.2 может сопоставляться с экспериментом в антиферромагнитной фазе FeVO_3 . Заметим, что, согласно этой схеме, FeVO_3 относится к классу диэлектриков со щелью, обусловленной процессами переноса заряда. В данном случае имеются в виду рождение дырки на кислороде с энергией ε_v и d -электрона железа с энергией Ω_c (процесс $d^5 p^6 \rightarrow d^6 p^5$).

4. С ростом давления увеличиваются параметры кристаллического поля Δ и межатомный перескок t , последний, как мы видим из формулы (4), оказывает малое влияние на зонную структуру в антиферромагнитной фазе. Рост Δ более существен и приводит к кроссоверу высокоспиновых и низкоспиновых термов. Как видно из (2), с ростом Δ терм $E_{1/2}(d^5)$ быстрее понижает свою энергию, чем $E_{3/2}(d^5)$, поэтому кроссовер со спином $5/2$ происходит для $S = 1/2$, именно такой кроссовер наблюдался по эффекту Моссабуэра в [1–3]. Мы не исследуем здесь термодинамику системы под давлением, это было сделано в первопринципных расчетах [7], нас интересует,

как кроссовер проявляется в электронной структуре. Итак, мы рассмотрим фазу высокого давления (ВД) $P > P_c$, в которой $\Delta(P) > \Delta_c = (U + 7J)/2$. При этом давлении происходит также кроссовер термов $S = 2$ и $S = 1$ для d^4 -конфигурации и еще раньше (при меньшем давлении) кроссовер термов $S = 2$ и $S = 0$ для d^6 -конфигурации. Схема многоэлектронных уровней в фазе ВД показана на рис.3. Перестройка всех термов приводит к изменению эффективного параметра

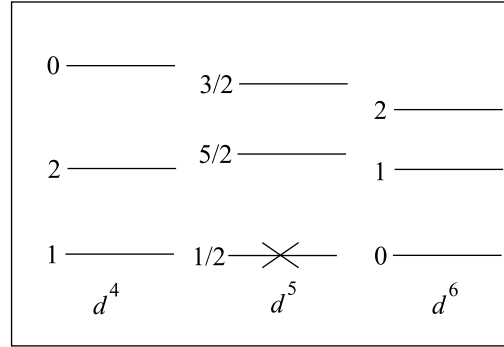


Рис.3. Схема термов Fe^{4+} , Fe^{3+} и Fe^{2+} в фазе высокого давления

Хаббарда в фазе ВД:

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{\text{eff}} &= E_1(d^4) + E_0(d^6) - -2E_{1/2}(d^5) = \\ &= (U - 3J)/2 = 0.2 \text{ эВ}, \end{aligned} \quad (6)$$

так что наряду с ростом ширины зоны роль сильных корреляций понижается и мы ожидаем металлизацию системы в парамагнитной фазе. Поскольку мы не знаем ширину d -зоны, то можем уверенно говорить лишь о тенденции к металлизации. Рассмотрим два возможных варианта.

1) В качестве ширины зоны возьмем результат зонного расчета с $W_d = 1.4$ эВ, тогда при $U_{\text{eff}} = 0.2$ эВ мы ожидаем металлическое парамагнитное состояние. Если есть “нестинг” поверхности Ферми, то с понижением температуры система перейдет в состояние волны спиновой плотности (зонный антиферромагнетик) [17–19] ниже

$$T_N = 1.14W_d \exp\left(-\frac{1}{N(\varepsilon_F)U_{\text{eff}}}\right), \quad (7)$$

где $N(\varepsilon_F) \sim 1/W_d$ – плотность состояний на уровне Ферми. Электрические свойства ниже T_N характеризуются диэлектрической щелью $E_g = 2U_{\text{eff}}\langle S^z \rangle$. Полагая при $T = 0$ $\langle S^z \rangle = 1/2$ в фазе ВД, получаем $E_g = 0.2$ эВ. Для T_N при $U_{\text{eff}} = 0.2$ эВ и $W_d = 1.4$ эВ получаем из (7) оценку $T_N = 10$ К.

2) Возможно, что ширина d -зоны меньше зонной и меньше U_{eff} , тогда система в фазе ВД оста-

ется диэлектриком Мотта–Хаббарда и перейдет в металлическое состояние при дальнейшем росте давления. Для диэлектрика Мотта–Хаббарда можно грубо оценить T_N в эффективной модели Гейзенберга с $S = 1/2$, в рамках которой в спин-волновом приближении [20]

$$T_N = I(0)S(S + 1)/3C, \quad (8)$$

где C – интеграл Ватсона, $I(0)$ – фурье-образ межатомного обменного взаимодействия. Если бы $I(0)$ не зависел от давления, то T_N в фазе ВД была бы меньше T_N при $P = 0$ в $35/3$ раз. Но с уменьшением межатомного расстояния $I(0)$ растет, согласно [3], рост линейный, и вблизи P_c $T_N \approx 600$ К (при $P = 0$ $T_N = 348$ К). Учитывая рост обменного взаимодействия, получаем оценку для фазы ВД $T_N \approx 50$ К. Электронная структура диэлектрика Мотта–Хаббарда характеризуется наличием локальных уровней $\tilde{\Omega}_v = E_{1/2}(d^5) - E_1(d^4)$ (заполненного) и $\tilde{\Omega}_c = E_0(d^6) - E_{1/2}(d^5)$ (пустого при $T = 0$) и диэлектрического основного состояния со щелью $E_g \sim U_{\text{эф}}$.

Таким образом, оба рассмотренных варианта приводят к выводу о диэлектрическом антиферромагнитном состоянии в фазе ВД со щелью $E_g = 0.2$ эВ. Оба варианта дают значения T_N , согласующиеся по порядку величины. Различия появляются выше T_N : переход металл–диэлектрик в первом варианте и полупроводник, который перейдет в металл при дальнейшем росте давления, во втором. Необходимо отметить, что все количественные оценки для фазы ВД (величин Δ_c , $U_{\text{эф}}$, T_N) следует рассматривать лишь как качественные оценки по порядку величины, а не количественные. Так, рост давления, без сомнения, будет увеличивать одноосную компоненту кристаллического поля, что приведет к дальнейшему расщеплению e_g и t_{2g} состояний, так что энергии всех термов могут измениться на величину, сравнимую с Δ . Тем не менее, качественный вывод о том, что при инверсии высокоспиновых и низкоспиновых термов значительно уменьшается $U_{\text{эф}}$, вряд ли изменится от уточнения модели. Вывод о том, что в фазе ВД сохраняется антиферромагнетизм, но с уменьшенным магнитным моментом подрешетки, получен также в [7], в этой работе делается вывод о металлическом основном состоянии при $P > P_c$. Взаимосвязь электрических и магнитных свойств в фазе ВД требует дальнейшего исследования, в первую очередь экспериментального.

5. В заключение мы отмечаем, что предложенная модель зонной структуры FeVO_3 учитывает сильные электронные корреляции и описывает особенности оптического спектра поглощения. Основным ме-

ханизмом изменения электронной структуры с давлением является рост кристаллического поля, приводящий к инверсии высокоспиновых и низкоспиновых термов d^4 , d^5 и d^6 конфигураций. Выявлен необычный механизм перехода из режима сильных корреляций в режим слабых корреляций, заключающийся в уменьшении эффективного параметра Хаббарда наряду с обычным ростом ширины зоны.

Автор благодарит И. С. Эдельман за обсуждение результатов, К. Парлинского и В. Саркисяна, приславших ряд неопубликованных результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 03-02-16286 и программы Отделения физических наук РАН “Сильно коррелированные электроны”.

1. И. А. Троян, А. Г. Гаврилюк, В. А. Саркисян и др., Письма в ЖЭТФ **74**, 26 (2001).
2. A. G. Gavriluk, I. A. Trojan, R. Boehler et. al., Письма в ЖЭТФ **75**, 25 (2002).
3. В. А. Саркисян, И. А. Троян, М. С. Любутин и др., Письма в ЖЭТФ **76**, 788 (2002).
4. Н. Ф. Мотт, *Переходы металл–диэлектрик*, М.: Наука, 1979.
5. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
6. A. V. Postnikov, St. Bartkowski, M. Neumann et. al., Phys. Rev. **B50**, 14849 (1994).
7. K. Parlinski, Eur. Phys. J. **B27**, 283 (2002).
8. Н. Б. Иванова, В. В. Руденко, А. Д. Балаев и др., ЖЭТФ **21**, 354 (2002).
9. И. С. Эдельман, А. В. Малаховский, Т. И. Васильева, В. Н. Селезнев, ФТТ **14**, 2810 (1972).
10. В. А. Гаврилюк, С. Г. Овчинников, А. А. Борисов, Е. Г. Горячев, ЖЭТФ **118**, 422 (2000).
11. Р. О. Зайцев, Письма в ЖЭТФ **65**, 881 (1997).
12. Р. О. Зайцев, Письма в ЖЭТФ **72**, 109 (2000).
13. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, *Квазичастицы в сильно коррелированных системах*, Изд-во Сибирского отделения РАН, Новосибирск, 2001.
14. В. Н. Заблуда, А. В. Малаховский, И. С. Эдельман, ФТТ **27**, 133 (1985).
15. Э. Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, М.: Наука, 1979.
16. С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **107**, 796 (1995).
17. J. C. Slater, Phys. Rev. **82**, 538 (1951).
18. И. А. Козлов, Л. А. Максимов, ЖЭТФ **48**, 1184 (1965).
19. Ю. В. Копаев, Труды ФИАН **86**, 3 (1975).
20. С. В. Тябликов, *Методы квантовой теории магнетизма*, М.: Наука, 1975.