

Електрон-деформаційні взаємодії в моделі Хаббарда

В.В.Іванко, Є.В.Юшко

Цілий ряд напівпровідникових матеріалів характеризується наявністю зміни роду фазових перетворень при дії зовнішнього тиску на орбітальне впорядкування в ян-теллерівських кристалах з виродженням по орбітальному квантовому числу $^{\ell}g$ термом. При деформації змінюється не лише ширина зони провідності, але і кулонівська взаємодія електронів сусідніх центрів. Перехід від орбітально впорядкованого стану (ОВС) в неупорядкований стан є одночасно і структурним фазовим переходом (ФП) в стан з більш високою симетрією, де орбітальне виродження зберігається.

Дослідження електрон-деформаційної взаємодії проводимо на основі гамільтоніана розширеної виродженої моделі Хаббарда для феромагнітного стану спінової підсистеми, який характерний для широкого ряду сполук з ян-теллерівськими іонами [1]:

$$H = \sum_{ij\sigma} \left\{ \sum_{\alpha\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha\sigma}^+ a_{j\beta\sigma} + \frac{V_1}{2} \sum_{\alpha} n_{i\alpha\sigma} n_{j\alpha\sigma} + \frac{V_2}{2} \sum_{\alpha\neq\beta} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} \right\} + \sum_{ij\sigma} \sum_j \left\{ \alpha_1 \bar{u} \sum_{\alpha\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha\sigma}^+ a_{j\beta\sigma} - c \left(\frac{V_1}{2} \sum_{\alpha} u_{\gamma\gamma}^i n_{i\alpha\sigma} n_{j\alpha-\sigma} + \frac{V_2}{2} \sum_{\alpha\neq\beta} u_{\gamma\gamma}^i n_{i\alpha\sigma} n_{j\beta\sigma} \right) \right\} +,$$

де $a_{i\alpha\sigma}^+$ ($a_{i\alpha\sigma}$) - фермі-оператори народження (знищення) електронів на вузлі i орбіталі α з проекцією спіна σ , n - числа заповнення; $t_{ij}^{\alpha\beta}$ - описує трансляцію електронів по вузькій енергетичній зоні, яка утворюється d - або f - електронами; U - енергія кулонівського відштовхування електронів на одному вузлі; J_H - внутрішньоатомна обмінна взаємодія; V_1, V_2 - описують двохцентрові кулонівські кореляції на однакових і різних орбіталах; $u_{\gamma\gamma}^i$ - компоненти тензора деформації, які розкладаються по фононним бозе операторам

$$u_{\gamma\gamma}^{\alpha} = \frac{\partial u_{\gamma}}{\partial x_{\gamma}} = i \sum_{\bar{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2MNw_f(\bar{q})}} q^{\gamma} A^{\gamma} (b_{\bar{q}f} + b_{-\bar{q}f}^+) e^{i\bar{q}\bar{R}_i},$$

де сумування відноситься до акустичних віток коливання, $A^{\gamma}(\bar{q})$ - вектори поляризації коливань у вузлах ґратки з частотами $w_f(\bar{q})$. Останній доданок в (1) враховує енергію гармонічних фононних коливань.

Для розгляду впливу зовнішнього тиску P в гамільтоніан (1) включаємо доданок [2]:

$$, \text{ де } p_f^i(\bar{q}) = ip\nu_0 \sum_{\gamma} \left(\frac{\hbar}{2MNw_f(\bar{q})} \right)^{\frac{1}{2}} q^{\gamma} A^{\gamma}(\bar{q}) e^{i\bar{q}\bar{R}_i} .$$

Для врахування деформації кристалу в операторі $\sum_{\gamma} u_{\gamma}^i$ виділимо неоператорну частину $\bar{u} = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}$, яка описує відносну зміну об'єму при однорідній деформації в наближенні самоузгодженого поля

Рівноважне значення параметра \bar{u} визначається з умови мінімуму вільної енергії F , а при наявності зовнішнього тиску - з умови мінімуму потенціала Гібса $G = F + pV = F + Np\nu_0(1 + \bar{u})$, $\frac{\partial G}{\partial \bar{u}} = 0$.

Для феродисторсійного упорядкування, коли на кожному вузлі зайнята одна і та ж орбіталь і спостерігаються тетрагональні спотворення ґратки, які спостерігаються в великих групах перехідних сполук зі структурою шпінелі $MeCr_2O_4$ (), Mn_3O_4 , $MePO_4$ [3]

вводимо параметр порядку η . Кількість електронів, які припадають на один вузол, можна записати

Кореляційні середні $\langle a_{k\alpha}^+ a_{k\alpha} \rangle$ визначалися методом функцій Гріна. В наближенні $U \rightarrow \infty$ отримано рівняння для визначення параметрів порядку

$$\langle a_{k\alpha}^+ a_{k\alpha} \rangle = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - (n + \eta) / 2}{\exp\{\beta(-\mu - \varepsilon(\bar{k}))(1 + \alpha_1 \bar{u}) + z(1 - c\bar{u})(nV + \eta W)\} + 1},$$

де $\beta = \frac{1}{kT}$, T - температура, μ - хімічний потенціал.

При самоузгодженому зв'язку деформації і електронного спектру, профіль густини станів якісно не впливає на результат.

Отримана система рівнянь для визначення параметрів η, n

$$\begin{aligned} (n + \eta) \exp\{-2\beta z W \eta (1 - c\bar{u})\} &= n - \eta \\ zc(n^2 V - \eta^2 W)(\eta - \bar{u}) + p\nu_0 + 2\alpha_1 \Delta(1 - \alpha_1 \bar{u}) &= 0, \quad (3) \end{aligned}$$

розв'язок якої проводився чисельними методами.

Аналіз розв'язку (3) показує, що збільшення константи електрон-деформаційної взаємодії c приводить як до зміни критичного тиску P_c , так і до зміни роду ФП ОВС - неупорядкований стан. При критичних значеннях зовнішнього тиску енергетично вигідні стани з $\eta = 0$, що вказує на можливість реалізації ФП першого роду. При збільшенні зовнішнього тиску відбувається зростання ширини енергетичної зони, кінетичної

енергії електронів, що приводить до їх делокалізації і орбітальному розупорядкуванню.

Зміна роду ФП відбувається і при зміні концентрації електронів в розрахунку на один вузол кристалічної ґратки, температури, пружної жорсткості кристалу ρ , константи електрон-деформаційної взаємодії, константи електрон-фононного зв'язку.

Розупорядковуюча дія температури і тиску взаємно підсилюються і при високих тисках ОВС не реалізуються.

Самоузгоджений вплив взаємодії електронів з однорідною деформацією приводить до появи структурно орбітальних ФП першого роду в матеріалах з виродженими зонами провідності, що узгоджується з даними експериментальних досліджень для магнітних халькогенідних шпінелей типу $HgCr_2Se_4$ [1].

Таким чином, електрон-деформаційна взаємодія в матеріалах з вузькими орбітально виродженими зонами провідності приводить до самоузгодженої деформації кристалу і під впливом зовнішнього тиску змінюється ефективна ширина зони провідності, енергія кулонівської взаємодії електронів, які локалізовані на різних орбіталях сусідніх центрів.

Запропонована модель дозволяє якісно пояснити експериментальні дані по зміні критичних температур і типів структурно-орбітальних ФП в сполуках перехідних і рідкоземельних елементів при зміні концентрації іонів з орбітальним виродженням при зовнішньому тиску.

Література

1. Стасюк И.В., Григорчук Р.А. Теория деформационных эффектов в соединениях с редкоземельными и переходными ионами. - К., 1981. - Препринт ИТФ АН УССР, ИТФ-81-17р.-34 с.
2. Ницович М.В., Иванко В.В., Кикена Т.Б., Кикена Б.И. Изучение кристаллов с орбитальным упорядочением под внешним давлением //Изв. вузов. Физика. - 1988. Т.31, №7. - С.121-123.
3. Белов К.П., Третьяков Ю.Д., Гордеев И.В., Кеслер Я.А. Магнитные полупроводниковые халькогенидные шпинели. М.: МГУ, 1981. - 279 с.