

УДК 537.312:538.245

А.Ф. Ревинский, И.И. Макоед**ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД МОТТА – ХАББАРДА
В ФЕРРИТЕ ВИСМУТА**

В работе представлены данные о механизме формирования диэлектрического состояния в энергетическом спектре мультиферроика BiFeO_3 . Результаты первопринципных расчетов зонной структуры феррита висмута в рамках LSDA- и LSDA+U-приближений указывают на наличие перехода «металл – диэлектрик», обусловленного обменно-корреляционным взаимодействием 3d-электронов ионов железа.

Введение

В последнее время большое внимание уделяют изучению материалов с сильными электронными корреляциями [1–3]. К числу таких веществ относят соединения, содержащие элементы с незаполненными 3d- и 4f-оболочками. Электроны данных оболочек, благодаря сильным корреляциям, в значительной мере определяют физическую природу ряда уникальных явлений (высокотемпературную сверхпроводимость, магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках, межчастичные взаимодействия в системах с тяжелыми фермионами).

К числу веществ с выраженными корреляциями магнитных и электрических свойств, можно отнести мультиферроик феррит висмута (BiFeO_3) [4,5]. Интерес к данному соединению вызван наличием в нем сосуществования упорядоченных антиферромагнитной и сегнетоэлектрической фаз, что является основанием для широких перспектив использования BiFeO_3 при создании принципиально новых элементов памяти.

В настоящее время еще до конца не решен вопрос о физической природе сосуществования упорядоченных фаз в BiFeO_3 . Вместе с тем есть основания полагать, что именно 3d⁶ электроны атома железа, благодаря сильному корреляционному взаимодействию, в значительной степени оказывают влияние на формирование уникальных физических особенностей BiFeO_3 . Одной из них является наличие фазового перехода «металл–диэлектрик», который в литературе получил название перехода Мотта – Хаббарда [6]. В связи с вышесказанным целью настоящей работы является выяснение роли сильнокоррелированных 3d⁶-электронов железа в формировании перехода «металл – диэлектрик» в феррите висмута.

Приближение локальной плотности (LSDA–approximation)

Современная теория зонной структура кристаллических веществ – теория функционала электронной плотности, которая основана на известной теореме Хоэнберга [7]: полная энергия электронной подсистемы кристалла в основном состоянии ($T = 0$) является функционалом распределения электронной плотности:

$$E^{LSDA}[\rho^\sigma] = E_{kin}[\rho^\sigma] + E_{ion}[\rho^\sigma] + E_H[\rho^\sigma] + E_{xc}[\rho^\sigma]. \quad (1)$$

Здесь $E_{kin}[\rho^\sigma]$ – кинетическая энергия электронов со спином σ , $E_{ion}[\rho^\sigma]$ – энергия взаимодействия ионов с электронами, $E_H[\rho^\sigma]$ – энергия кулоновского отталкивания электронов, $E_{xc}[\rho^\sigma]$ – энергия обменно-корреляционного взаимодействия.

Минимизируя полную энергию (1), Кон и Шем получили одноэлектронное

уравнение [8]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + \int V_{el}(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}') d^3\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho^\sigma]}{\delta \rho^\sigma(\vec{r})} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2)$$

Главной проблемой теории функционала плотности является тот факт, что выражение вариационной производной $\frac{\delta E_{xc}[\rho^\sigma]}{\delta \rho^\sigma(\vec{r})}$, которая определяет обменно-корреляционный потенциал в гамильтониане уравнения Кона – Шема (2), строго говоря, является неизвестным.

На данной стадии развития теории функционала плотности общепринятым считали приближение локальной плотности (LSDA – local spin density approximation). В рамках данного приближения обменно-корреляционный потенциал в (2) является функционалом плотности валентных электронов $\rho^\sigma(\vec{r})$ только в локальной точке пространства $\vec{r}$:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho^\sigma(\vec{r})]}{\delta \rho^\sigma(\vec{r})}. \quad (3)$$

Использование выражения (3) для расчетов зонной структуры при помощи самосогласованного численного решения интегро-дифференциального уравнения (2) дало замечательные результаты для простых металлов и элементарных полупроводников [9]. Вместе с тем LSDA-приближение (3) оказалось беспомощным при вычислении электронных спектров переходных металлов, а также соединений, включающих атомы данных металлов. На рисунке 1 представлены результаты расчетов зонной структуры $BiFeO_3$ (пространственная группа $R3c$) с учетом спиновой поляризации G-типа. Как видно, $BiFeO_3$ согласно полученным данным является металлом. Экспериментальные данные [5] свидетельствуют об обратном: $BiFeO_3$ является полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 2,25 \text{ эВ}$. Данное противоречие является, по существу, следствием ограниченных возможностей LSDA-приближения, в рамках которого полностью пренебрегают корреляционными эффектами.

1. Приближение LSDA+U

Наиболее простой моделью, которая учитывает корреляционные эффекты, является модель Хаббарда (см. [1–3]), гамильтониан которой имеет вид

$$\hat{H} = -t \sum_{i,j,\sigma} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (4)$$

где величина t представляет собой кинетическую энергию электрона, а величина U – потенциальную энергию на узле i . Здесь $C_{i\sigma}^+$ – оператор рождения электрона со спином σ на узле i , $C_{i\sigma}$ – оператор уничтожения.

С учетом только т.н. локальных (на одном узле) кулоновских корреляций функционал (1) записывают в виде [10]:

$$E^{\text{LSDA}+U}[\rho^\sigma(\vec{r})] = E^{\text{LSDA}}[\rho^\sigma(\vec{r})] + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U(n_{im\sigma} - n^\circ)(n_{im'-\sigma} - n^\circ) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,m',\sigma \\ (m \neq m')}} (U - J)(n_{im\sigma} - n^\circ)(n_{im'\sigma} - n^\circ), \quad (5)$$

где $n_{im\sigma}$ – заселенность орбиталями $im\sigma$, n° – средняя заселенность данной орбитали, J – обменные интегралы [10].

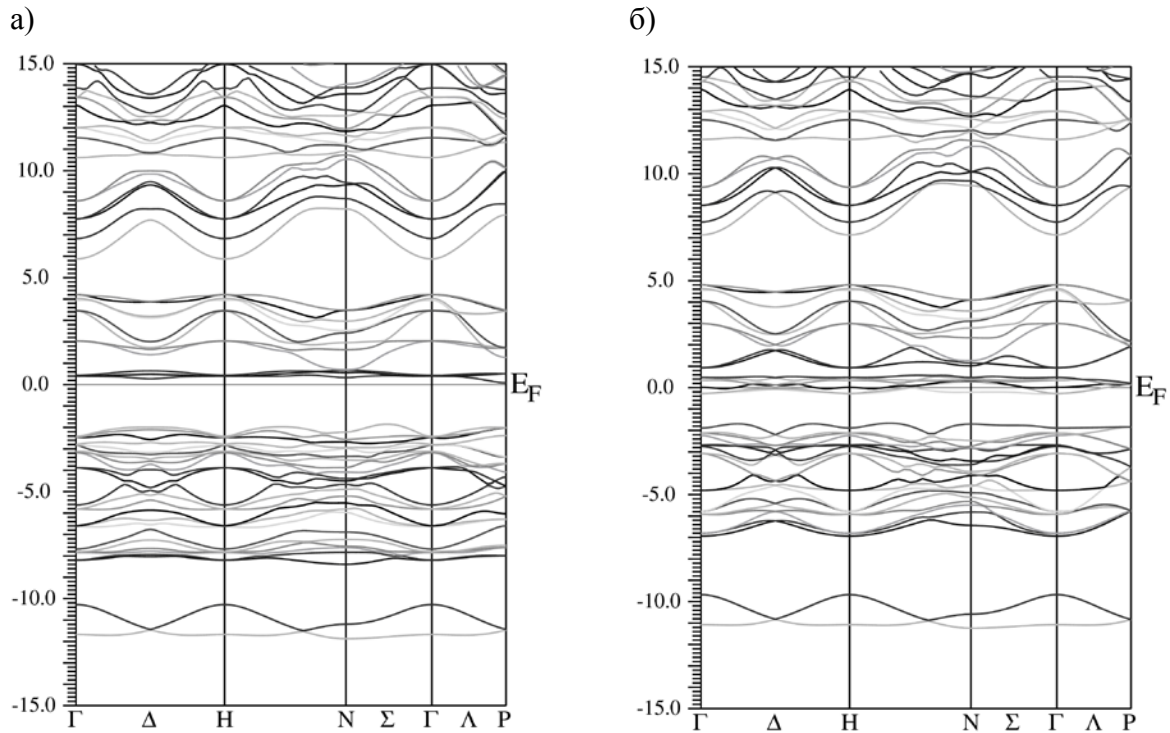


Рисунок 1 – Зонная структура феррита висмута для пространственной группы $R3c$ (а – для спина «вверх», б – для спина «вниз» LSDA)

В частности, для сильнокоррелированных $3d$ -электронов уточненный при помощи (5) обменно-корреляционный потенциал (3) записывают в виде [11]:

$$V_{ij}^\sigma = \frac{\delta E^{\text{LSDA}}}{\delta \rho_{ij}^\sigma} + (U - J) \left[\frac{1}{2} \delta_{ij} - \rho_{ij}^\sigma \right], \quad (6)$$

где ρ_{ij}^σ – матрица плотности $3d$ -электронов.

Следует отметить, что в выражении (6) вместо двух величин U и J достаточно использовать один т.н. эффективный параметр корреляционного взаимодействия $3d$ -электронов:

$$U_{\text{eff}} = U - J. \quad (7)$$

Учет корреляционного взаимодействия в BiFeO_3 позволяет получить значения величин ширины запрещенной зоны, представленной в таблице 1, с учетом корреляционного взаимодействия. Как видно, увеличение параметра корреляционного взаимо-

действия (7) способствует «появлению» диэлектрической щели в электронном спектре BiFeO_3 (рисунки 2, 3). Как следует из полученных результатов, возможной причиной возникновения диэлектрического состояния в феррите висмута является фазовый «переход металл–диэлектрик», т.е. переход Мотта–Хаббарда, обусловленный ростом величины корреляционного взаимодействия 3d-ионов железа.

Таблица 1 – Зависимость ширины запрещенной зоны BiFeO_3 (пр. гр. $R3c$) от параметра корреляционного взаимодействия 3d-электронов железа

U_{eff} (эВ)	Ширина запрещенной зоны (эВ)
0	—
2	0.2
4	0.9
6	1.7

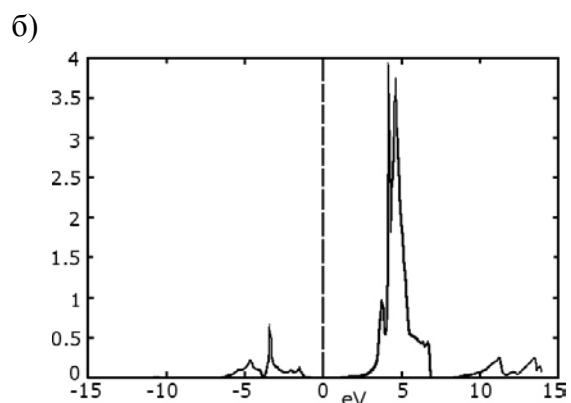
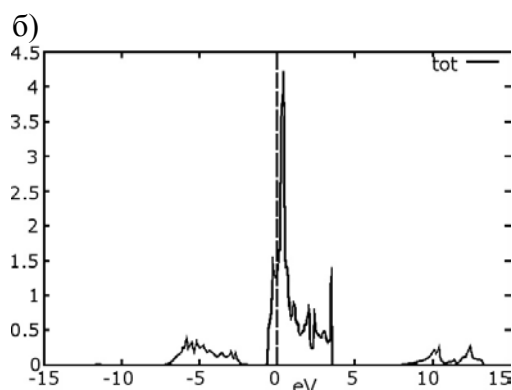
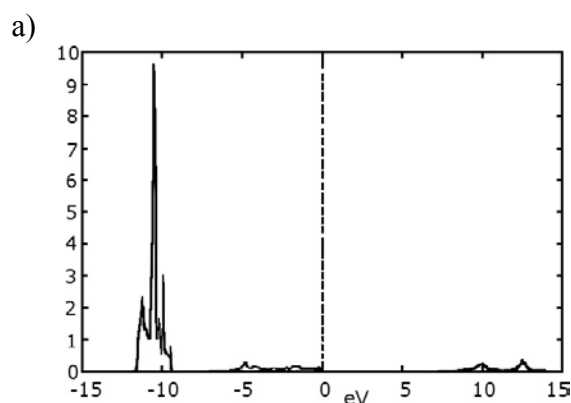
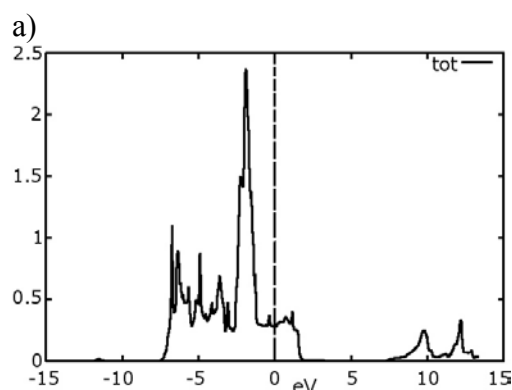


Рисунок 2

Плотность электронных состояний железа в мультиферроике BiFeO_3 (а – для спина $\uparrow$, б – для спина $\downarrow$), $U_{\text{эфф}} = 0$ (LSDA-приближение)

Рисунок 3

Плотность электронных состояний железа в мультиферроике BiFeO_3 (а – для спина $\uparrow$, б – для спина $\downarrow$), $U_{\text{эфф}} = 12$ эВ (LSDA+U-приближение)

В отсутствие корреляционного взаимодействия ($U_{eff} = 0$) уровень Ферми проходит через узкую 3d-полосу (рисунок 2б). Увеличение энергии корреляции данных электронов приводит к расщеплению спектра электронов железа на две зоны по разные стороны уровня Ферми, формируя тем самым диэлектрическое состояние.

Приближение динамического среднего поля (LSDA+DMFT – dynamical mean-field theory approximation)

Теория динамического среднего поля – это современный уровень теоретического изучения физики сильнокоррелированных систем [2; 3]. В рамках данного приближения полностью игнорируют пространственные корреляции указанных систем и учитывают только динамические.

В основе DMFT-приближения считают, что собственно-энергетическая часть $\Sigma(\vec{k}, \omega)$ электрона не зависит от квазиимпульса $\vec{k}$, а зависит только от частоты. Функция Грина при этом имеет вид [2; 3]:

$$G(\omega) = \frac{1}{\omega + \mu - \varepsilon_k - \Sigma(\omega)}, \quad (8)$$

где μ – химический потенциал, ε_k – полюсы функции Грина.

Расчеты в приближении DMFT [3] показали, что с увеличением параметра U (4) в электронном спектре формируется трехзонная структура. При дальнейшем увеличении U пик электронной плотности вблизи уровня Ферми схлопывается, и при $U/2D \approx 1.75$ в электронном спектре появляется диэлектрическая щель, т.е. происходит переход «металл–диэлектрик». Здесь $2D$ – ширина зоны сильнокоррелированных электронов. Согласно оценочным расчетам, выполненным для феррита висмута, получены следующие значения: $U = U_{\text{eff}} + I = 1.7 + 1.5 = 3.2$ (эВ), $2D \approx 2$ эВ и $U/2D = 1.6$.

Заклучение

Выполнены теоретические расчеты зонной структуры мультиферроика BiFeO_3 в LSDA- и LSDA+U-приближениях. Полученные данные подтверждают, что сильное корреляционное взаимодействие $3d$ -электронов ионов железа является основной причиной формирования диэлектрического состояния в данном соединении. Учет корреляционных эффектов с использованием модели Хаббарда позволяет получить результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изюмов, Ю.А. Материалы с сильными электронными корреляциями / Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев // УФН. – 2008. – Т. 78. – № 1. – С. 25–60.
2. Кучинский, Э.З. Обобщенная теория динамического среднего поля в физике сильнокоррелированных систем / Э.З. Кучинский, И.А. Некрасов, М.В. Садовский // УФН. – 2012. – Т. 182. – № 4. – С. 345–378.
3. Jorge, A. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions / A. Jorge [et al.] // Rev. Mod. Phys. – 1996. – vol. 68, № 1. – P. 14–121.
4. Веневцев, Ю.Н. Сегнетомагнетики / Ю.Н. Веневцев, В.В. Гатулин, В.Н. Любимов // М. : Наука, 1982. – 224 с.
5. Макоед, И.И. Получение и физические свойства мультиферроиков : монография / И.И. Макоед. – Брест : БрГУ, 2009. – 181 с.
6. Мотт, Н.Ф. Переходы металл – изолятор / Н.Ф. Мотт // М. : Наука, 1979. – 342 с.
7. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. – 1964. – Vol. 136, № 38. – P. B864–B872.

8. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L.G. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140, № 4. – P. A133–A138.
9. Теория неоднородного электронного газа / под ред. С. Лундквиста и Н. Марча. – М. : Мир, 1987. – 400 с.
10. Anisimov, V.I. Band theory and Mott insulators: Hubbard instead of Stoner I / V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.R. Andersen // *Phys. Rev.* – 1991. – Vol. B-44, № 3. – P. 943–954.
11. Dydorev, S.L. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study / S.L. Dudorev // *Phys. Rev.* – 1998. – Vol. B-59, № 3. – P. 1505–1509.

A.F. Revinski, I.I. Makoed. Phase Transition of Mott-Habbsrd in Ferrite Bismuth

The information about dielectric condition in electronic energy spectrum of multiferroic Bi-FeO₃ is represented in this article. The results of ab-initio calculation of band structure of bismuth ferrite within the bounds of LSDA- and LSDA+U approach indicate the existence of metal-dielectric transition stipulated by the exchange-correlated interaction between 3d electrons of iron ions.

Рукапіс паступіў у рэдкалегію 12.09.2012