

УДК 537.312:538.245

А.Ф. Ревинский, И.И. Макоед, В.В. Тригук

ЗОННАЯ СТРУКТУРА СИЛЬНОКОРРЕЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Мы обсуждаем общий подход к реалистичной теории электронной структуры материалов, содержащих коррелированные d- или f-электроны. Для BiFeO_3 рассчитана зонная структура с использованием LMTO метода в рамках LSDA+U приближения. LSDA+U схема базируется на модели Андерсона в локальном приближении Хартри-Фока и дает количественное усовершенствование по сравнению с LDA для основных свойств, типа магнитных моментов и ширины запрещенной зоны.

Введение

В последнее время проявляется значительный интерес к исследованию физических свойств оксидов переходных металлов с незаполненными 3d-, 4f-, 5f-оболочками [1]. Сильное межэлектронное корреляционное взаимодействие данных оболочек обуславливает наличие в указанных соединениях ряда уникальных свойств, в частности, высокотемпературной сверхпроводимости, а также сосуществования магнитного и электрического упорядочения. Физические объекты такого рода получили название сильнокоррелированных систем.

Теория метода исследования

Следует отметить, что стандартная зонная теория [2], успешно применяемая к полупроводникам и простым металлам, не позволяет в полной мере объяснить свойства веществ с сильными электронными корреляциями. Ее ограниченные возможности обусловлены тем, что в стандартной расчетной схеме сильные электронные корреляции не учитываются.

Современная зонная теория основана на так называемом приближении функционала плотности, в рамках которого полная энергия электронной подсистемы кристалла в основном состоянии ($T = 0\text{K}$) выражается как функционал распределения электронной плотности [2]:

$$E[\rho] = E_{kin}[\rho] + E_{ion}[\rho] + E_{Hartree}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1)$$

где энергия Хартри $E_{Hartree}[\rho]$ обусловлена кулоновским отталкиванием валентных электронов:

$$E_{Hartree}[\rho] = \frac{1}{2} \int V_{el}(\bar{r} - \bar{r}') \rho(\bar{r}') \rho(\bar{r}) d^3\bar{r}' d^3\bar{r}. \quad (2)$$

Энергия $E_{ion}[\rho]$ обусловлена кулоновским взаимодействием положительно заряженных ионов и газа валентных электронов:

$$E_{ion}[\rho] = \int V_{ion}(\bar{r}) \rho(\bar{r}) d^3\bar{r}'. \quad (3)$$

Точные выражения для функционалов кинетической и обменно-корреляционной энергий неизвестны. Истинное распределение плотности электронов $\rho(\bar{r})$ задается минимумом функционала

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0. \quad (4)$$

В качестве первого шага при устранении указанных трудностей Кон и Шем [3] предложили рассматривать электронную плотность $\rho(\bar{r})$ как плотность невзаимодействующих электронов:

$$\rho(\bar{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i(\bar{r})|^2, \quad (5)$$

где $\psi_i(\bar{r})$ – одноэлектронные волновые функции. При этом из условия (4) следует так называемое одночастичное уравнение Кона-Шема [3]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\bar{r}) + \int V_{el}(\bar{r} - \bar{r}') \rho(\bar{r}') d^3 \bar{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\bar{r})} \right] \psi_i(\bar{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\bar{r}). \quad (6)$$

Здесь

$$V_{eff}(\bar{r}) = V_{ion}(\bar{r}) + \int V_{el}(\bar{r} - \bar{r}') \rho(\bar{r}') d^3 \bar{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\bar{r})} \quad (7)$$

представляет собой эффективный потенциал, который «видит» рассматриваемый электрон в кристалле. При построении потенциала (7) возможны проблемы с нахождением обменно-корреляционного потенциала

$$V_{xc}(\bar{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\bar{r})}. \quad (8)$$

Стандартная зонная теория предполагает использование для данного потенциала локальное приближение [2]. В рамках данного приближения энергия обменно-корреляционного взаимодействия равна

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(\bar{r})] \rho(r) d^3 r, \quad (9)$$

где плотность обменно-корреляционной энергии $\varepsilon_{xc}[\rho(\bar{r})]$ является локальным функционалом плотности, зависящим только от плотности $\rho(\bar{r})$ в локальной точке пространства \bar{r} . При этом величина $\varepsilon_{xc}[\rho(\bar{r})]$ определяется свойствами однородного взаимодействующего электронного газа. В литературе для потенциала (8) приводится достаточно много приближений, обзор которых представлен в книге [4].

Следует отметить, что одним из авторов настоящей работы на примере кремния [5; 6] была показана достаточно сильная зависимость теоретически рассчитанной интенсивности комптоновского рассеяния рентгеновских лучей от величины обменно-корреляционной энергии $E_{xc}[\rho]$, а следовательно, от выбора потенциала (8), свидетельствующая об ограниченных возможностях рассматриваемой расчетной схемы.

В настоящее время интенсивно развивается несколько направлений [1] модернизации рассмотренной расчетной схемы данной теории путем более точного учета сильных корреляционных эффектов для электронов незаполненных оболочек. Корреляционная энергия определяется как разность полной энергии электронной подсистемы, рассчитанной с учетом всех корреляционных эффектов, и энергии Хартри-Фока [7]. Следует отметить, что эффекты корреляции слабо изменяются при переходе от изолированных атомов к атомам кристалла. Авторы работы [8] для вышеуказанной полной энергии электронов с учетом всех корреляционных эффектов постулировали следующее выражение

$$E = E^{LSDA} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U (n_{im\sigma} - n^o) (n_{im'\sigma} - n^o) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,m',\sigma \\ (m \neq m')}} (U - J) (n_{im\sigma} - n^o) (n_{im'\sigma} - n^o), \quad (10)$$

где E^{LSDA} – энергия системы в приближении локальной плотности (local spin density approximation), U – параметр модели Хаббарда, учитывающий отталкивание электронов на отдельном узле, J – обменные интегралы, вытекающие из теории Хартри-Фока, $n_{im\sigma}$ – заселенность орбитали $im\sigma$, n^o – средняя заселенность, **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** – проекция спина. В частности, для орбитали $i = d$, $m = -2, -1, 0, 1, 2$, $n^o = n_d / 10$ т. е. $n^o = \sum_{m,\sigma} n_{dm\sigma} / 10$. Данная идея была развита в дальнейшем в работе [9], где для обменно-корреляционного потенциала d- электронов в уравнении Кона-Шема (6) была получена формула

$$V_{ij}^\sigma = \frac{\delta E^{LSDA+U}}{\delta \rho_{ij}^\sigma} = \frac{\delta E^{LSDA}}{\delta \rho_{ij}^\sigma} + (U - J) \left[\frac{1}{2} \delta_{ij} - \rho_{ij}^\sigma \right], \quad (11)$$

где ρ_{ij}^σ – матрица плотности d-электронов, диагональный элемент которой совпадает с электронной плотностью $\rho_{m\sigma}$ орбитали $m\sigma$. Отличительной особенностью LSDA+U приближения является возможность использования только эффективного параметра $U_{eff} = U - J$ в поправке для потенциала (11), обусловленной корреляционным взаимодействием.

Результаты и обсуждение

В настоящей работе проведен последовательный самосогласованный расчет зонной структуры мультиферроика BiFeO_3 – типичного изолятора Мотта-Хаббарда с сильнокоррелированной электронной подсистемой 3d- электронов железа. На рисунке 1 изображена ромбоэдрически искаженная перовскитная структура феррита висмута в гексагональном представлении.

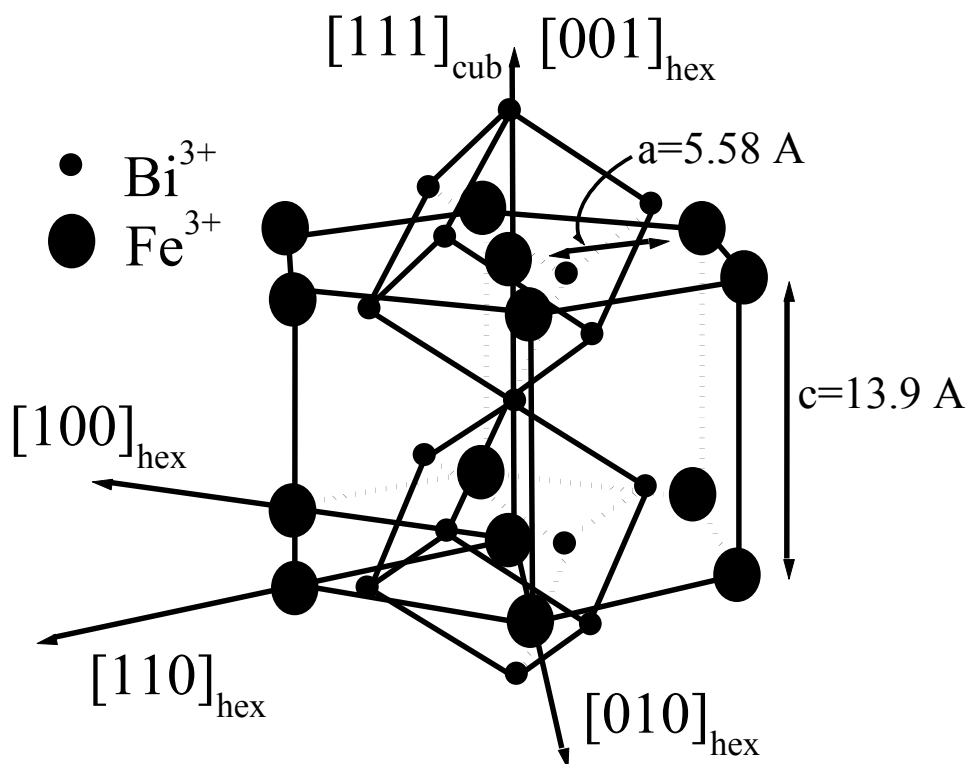


Рисунок 1 – Кристаллическая структура BiFeO_3

Возможные типы спиновых упорядочений в «железной» подрешетке феррита висмута представлены на рисунке 2.

Пространственная группа $R\bar{3}c$ допускает существование антиферромагнитного упорядочения G-типа, что подтверждается экспериментальными данными [10; 11]. Самосогласованные расчеты проводили ab-initio методом линейных маффин-тин орбиталей с учетом межэлектронных корреляций в рамках формализма LSDA+U (пакет Wien 2k [14]). В качестве валентных электронов учитывали электроны соответствующих оболочек Bi ($5d^{10}6s^26p^3$), Fe ($3p^63d^64s^2$), O ($2s^22p^6$). Расчеты проводили для антиферромагнитной структуры G-типа.

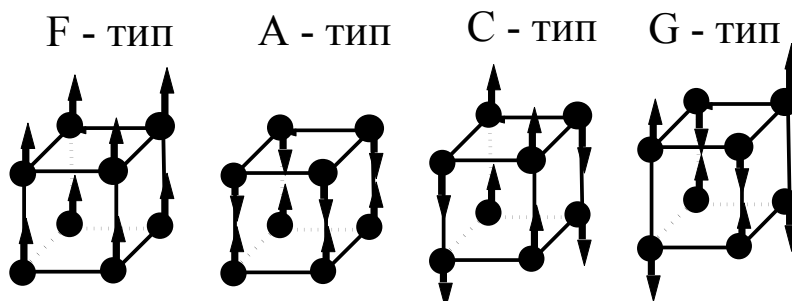


Рисунок 2 – Типы коллинеарных спиновых упорядочений в подрешетке железа феррита висмута: ферромагнитное (F) и антиферромагнитные (A, C, G)

На рисунке 3 представлена зонная структура BiFeO_3 , рассчитанная в рамках стандартной зонной теории без учета сильных корреляций во втором слагаемом потенциала (11). Как для энергетического спектра «спин вверх», так и для спектра «спин вниз» наблюдается ширина запрещенной зоны $E_g^{theor} = 0,50 \text{ эВ}$, что существенно меньше экспериментального значения $E_g^{exp} = 2,25 \text{ эВ}$ [15]. Полученное расхождение свидетельствует о недостаточности локального приближения для расчета зонной структуры изоляторов типа Мотта-Хаббарда. Зонная структура BiFeO_3 , рассчитанная с учетом сильных корреляций, $E_{eff} = 4,0 \text{ эВ}$ представлена на рисунке 4. Следует отметить, что в литературе отсутствует строгая методика расчета параметров U и J применительно к кристаллам. Оценочные расчеты при помощи интегралов Слетера дают для атома железа $U_{eff}^{Fe} = 5,4 \text{ эВ}$ [16]. Как видно на рисунке 4, учет сильных корреляций 3d-электронов железа приводит к резкому увеличению ширины энергетического зазора. В нашем случае $E_g^{theor} = 2,10 \text{ эВ}$, что находится в хорошем согласии с опытными данными.

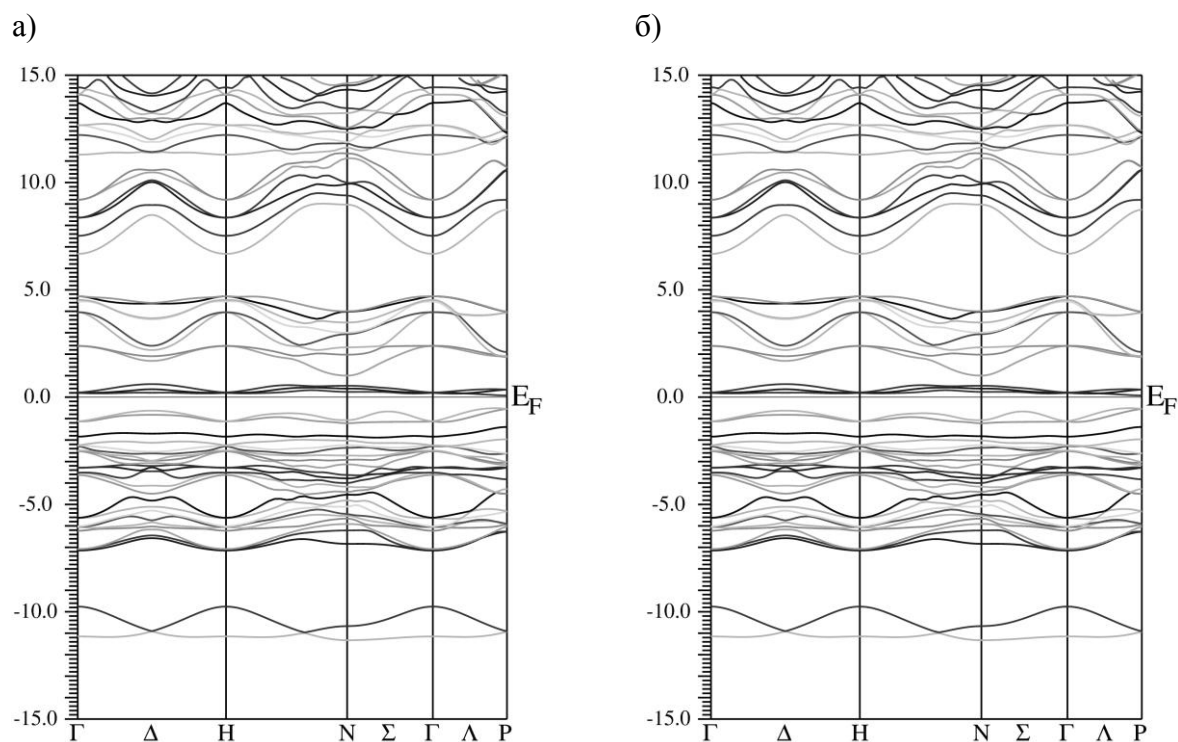


Рисунок 3 – зонная структура феррита висмута для пространственной группы $R3c$ с учетом антиферромагнитного упорядочения (а – для спина «вверх», б – для спина «вниз»; LSDA приближение)

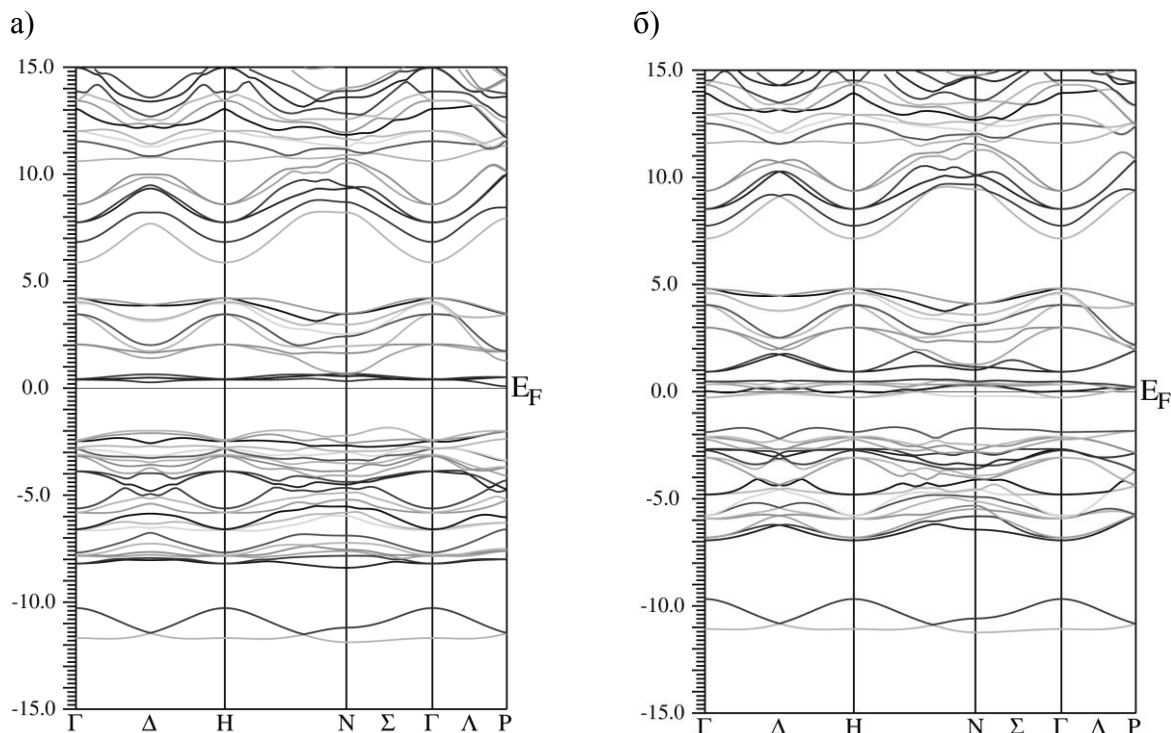


Рисунок 4 – зонная структура феррита висмута для пространственной группы R3c с учетом антиферромагнитного упорядочения (а – для спина «вверх», б – для спина «вниз»; LSDA+U приближение, $U_{eff} = 4$ эВ)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изюмов, Ю.А. Материалы с сильными электронными корреляциями / Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев // УФН. – 2008. – Т. 178, № 1. – С. 25–60.
2. Теория неоднородного электронного газа / под ред. С. Лундквиста, и Н. Марча. – М. : Мир, 1987. – 400 с.
3. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L.G. Sham // Phys. Rev. – 1965. – Vol. 140, № 4. – P. A133–A138.
4. Кацнельсон, А.А. Электронная теория конденсированных сред / А.А. Кацнельсон // М. : Изд.-во МГУ, 1990. – 238 с.
5. Ravinski, A.F. Ab initio calculations of the charge density distribution in superconductivity $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ / A.F. Ravinski // J. Phys. Chem. Sol. – 2004. – Vol. 62. – P. 2153–2159.
6. Ревинский, А.Ф. О приближении функционала локальной плотности для расчета комптоновских профилей / А.Ф. Ревинский // Изв. вузов. Физика. – 1996. – № 1. – С. 76–79.
7. Реймс, С. Теория многоэлектронных систем / С. Реймс. – М. : Мир, 1976. – 333 с.
8. Anisimov, V.I. Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I / V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen // Phys. Rev. – 1991. – Vol. B-44, № 3. – P. 943–954.
9. Dudarev, S.L. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study / S.L. Dudarev [et al.] // Phys. Rev. – 1998. – Vol. B-59, № 3. – P. 1505–1509.
10. Ravinski, A.F. Magnetic Properties and Electron Density Distribution of $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ / A.F. Ravinski [et al.] // Inorganic Materials. – 2007. – Vol. 43, № 8. – P. 860–865.
11. Демиденко, О.Ф. Слабый ферромагнетизм тонкопленочного сегнетоэлектрика $BiFeO_3$ / О.Ф. Демиденко [и др.] // Современные научные проблемы и вопросы

преподавания теорет. и математ. физики, физики конденсированных сред и астрономии : материалы Республ. науч.-методической конференции Брест, 19–20 апр. 2007 г. / Брест. гос. ун-т. им. А.С. Пушкина ; редкол. : В.А. Плетюхов [и др.]. – Брест, 2007. – С. 28–31.

12. Кадомцева, А.М. Нарушенная четность относительно инверсии пространства и времени и магнитоэлектрические взаимодействия в антиферромагнетиках. / А.М. Кадомцева [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т. 79, вып. 11. – С. 705–716.

13. Веневцев, Ю.Н. Сегнетомагнетики / Ю.Н. Веневцев [и др.]. – М. : Наука, 1982. – 224 с.

14. Blaha, P. WIEN2k : an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties / P. Blaha [et al.] // Vienna University of Technology. – 2001. – 180 p.

15. Ревинский, А.Ф. О корреляции электрических и магнитных свойств феррита висмута / А. Ф. Ревинский [и др.] // К 80-летию со дня рождения А.Д. Сахарова : сборник науч. работ. – Брест : БрГУ им. А.С. Пушкина, 2001. – С. 24–27.

16. Шеин, И.Н. Зонная структура, магнитные и упругие свойства SrFeO_3 и LaFeO_3 / И.Н. Шеин [и др.] // ФТТ. – 2005. – Т. 47, вып. 11. – С. 1998–2003.

A.F. Ravinski, I.I. Makoed, V.V. Triguk. Band Structure of strong correlate Systems

We discuss a general approach to a realistic theory of the electronic structure in materials containing correlated d- or f- electrons. For BiFeO_3 band structure calculations were performed by using LMTO method, within LSDA+U approach. The LSDA+U scheme is based on the Anderson impurity model in mean field (Hartree-Fock) approximation and gives a quantitative improvement compared with LDA, for ground state properties, such as magnetic moments and band gap value.