

УДК 538.116

©1995

О ПЕРЕХОДЕ СЛЭТЕРОВСКИЙ ИЗОЛЯТОР-МЕТАЛЛ

Ю.Б.Кудасов

Арзамас-16, Россия

(Поступила в Редакцию 7 декабря 1994 г.)

В модели перехода слэтеровского изолятора в металлическую фазу учтена поправка на «округление поверхности Ферми» при ненулевой температуре. Расчетные температуры перехода для NiS качественно согласуются с экспериментальными значениями. Исследован переход в металлическую фазу в магнитном поле.

В соединениях переходных металлов (оксиды, сульфиды и т.д.) с узкой полузаполненной d -зоной может возникнуть диэлектрическая щель. До сих пор во многих веществах природа щели остается спорной (как, например, в NiS [1]). Обычно рассматривают два возможных варианта. В изоляторах Мотта-Хаббарда щель связана с сильным кулоновским взаимодействием электронов [2], а антиферромагнитный (АФМ) порядок — это уже следствие диэлектрического состояния, когда на узел решетки приходится один электрон. В слэтеровских изоляторах АФМ-состояние является причиной диэлектрической щели [2]. В них разрушение АФМ-порядка (магнитным полем, температурой и т.д.) должно приводить к переходу в металлическое состояние.

В [3,4] предложен метод расчета перехода слэтеровский АФМ-металл, в котором зависимость диэлектрической щели от температуры описывается формулой типа БКШ (для параметра порядка сверхпроводника) [4]

$$\frac{W}{U} = \int_0^W \frac{\text{th} \left(\frac{1}{4k_B T} \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_0^2} \right)}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_0^2}} d\varepsilon, \quad (1)$$

где W — ширина зоны, U — энергия корреляции электронов, Δ_0 — ширина АФМ-щели.

Согласно этой модели, при нулевой температуре переход должен происходить при сколько угодно малой энергии корреляции электронов. Однако, оказалось, что этот вывод справедлив только для одномерного случая, а для двумерных и трехмерных систем диэлектрическая щель должна быть уменьшена на энергию «округления поверхности Ферми» δ [5,6].

В данной работе предлагается простая модель, учитывающая энергию «округления поверхности Ферми» при ненулевых температурах. Показано, что в этом случае (в отличие от [3,4,6]) температурный переход металл-изолятор является переходом первого рода, как это наблюдается в эксперименте. Выполнены расчеты для перехода АФМ-металл в NiS в магнитном поле при ненулевых температурах.

1. Модель

Запишем гамильтониан системы электронов в кристаллической решетке, состоящей из одинаковых ионов, как [4]

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} E_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}, \sigma}^+ C_{\mathbf{k}, \sigma} + \frac{1}{2N} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{u}, \mathbf{q}, \sigma, \sigma' \\ \mathbf{q} \neq 0}} UC_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^+ C_{\mathbf{u}-\mathbf{q}, \sigma'}^+ C_{\mathbf{u}, \sigma'} C_{\mathbf{k}, \sigma}, \quad (2)$$

где $C_{\mathbf{k}, \sigma}^+$ — оператор рождения электрона со спином σ и волновым вектором \mathbf{k} , N — число узлов решетки. Число электронов также равно N . Предполагается, что прямоугольная исходная зона, т.е. плотность состояний, имеет вид

$$\rho(\varepsilon) = \begin{cases} 1/W, & -W/2 \leq \varepsilon \leq W/2, \\ 0, & |\varepsilon| > W/2. \end{cases}$$

Следуя [4], разобьем решетку АМФ на две подрешетки A и B . Каждой из подрешеток соответствуют блоховские функции с волновыми векторами \mathbf{k} , лежащими в уменьшенной зоне Бриллюэна, т.е. в зоне, соответствующей подрешетке. Обозначим операторы рождения блоховского электрона со спином σ в подрешетке $A(B)$ как $A_{\mathbf{k}\sigma}^+ (B_{\mathbf{k}\sigma}^+)$. Тогда оператор рождения блоховского электрона в решетке, составленной из подрешеток A и B , можно записать в виде

$$C_{\mathbf{k}, \sigma}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{\mathbf{k}, \sigma}^+ - B_{\mathbf{k}, \sigma}^+),$$

$$C_{\mathbf{k}+\mathbf{P}, \sigma}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{\mathbf{k}, \sigma}^+ + B_{\mathbf{k}, \sigma}^+), \quad (3)$$

где \mathbf{P} — вектор обратной решетки для уменьшения зоны Бриллюэна. Однако можно построить волновую функцию более общего вида, которая включает в себя также случай с пониженной трансляционной симметрией, отвечающей удвоению периода [4],

$$C_{\mathbf{k}, \sigma}^+ = \cos \varphi_{\mathbf{k}, \sigma} A_{\mathbf{k}, \sigma}^+ - \sin \varphi_{\mathbf{k}, \sigma} B_{\mathbf{k}, \sigma}^+,$$

$$C_{\mathbf{k}+\mathbf{P}\sigma}^+ = \sin \varphi_{\mathbf{k}\sigma} A_{\mathbf{k}\sigma}^+ + \cos \varphi_{\mathbf{k}\sigma} B_{\mathbf{k}\sigma}^+, \quad (4)$$

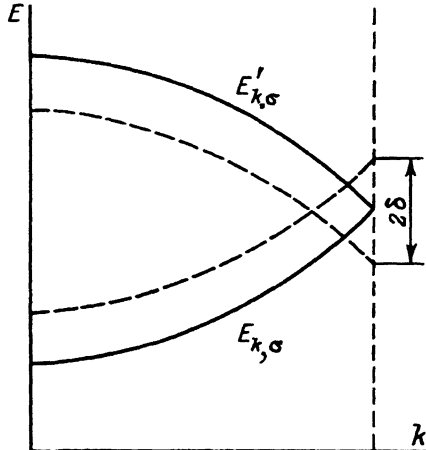


Рис. 1. Верхняя и нижняя подзоны в уменьшенной зоне Бриллюэна. Штриховые линии — подзоны, смещенные на δ .

где $\varphi_{k\uparrow} = \varphi_k$, $\varphi_{k\downarrow} = \pi/2 - \varphi_k$, $0 \leq \varphi_k \leq \pi/4$. Таким образом, исходная зона сводится к двум подзонам в уменьшенной зоне Бриллюэна (рис. 1). Энергию электронов в верхней подзоне будем обозначать $E'_{k,\sigma}$, а в нижней — $E_{k,\sigma}$. Мы будем считать, что зоны симметричны, т.е. $(E'_{k,\sigma} + E_{k,\sigma})/2 = \text{const}$. В [4] была найдена полная энергия системы электронов (2) для волновых функций вида (4). Для ненулевой температуры она имеет вид

$$W = \sum'_{k,\sigma} \left[f_{k,\sigma} (E_{k,\sigma} \cos^2 \varphi_{k,\sigma} + E'_{k,\sigma} \sin^2 \varphi_{k,\sigma}) + \right.$$

$$\left. + g_{k,\sigma} (E_{k,\sigma} \sin^2 \varphi_{k,\sigma} + E'_{k,\sigma} \cos^2 \varphi_{k,\sigma}) + \frac{\Delta_0}{2} (f_{k,\sigma} - g_{k,\sigma}) \sin 2\varphi'_{k,\sigma} \right] - 2U, \quad (5)$$

где \sum' обозначает суммирование по векторам уменьшенной зоны Бриллюэна, $\Delta_0 = \left(\frac{2U}{N}\right) \sum' (f_{k,\sigma} - g_{k,\sigma}) \sin 2\varphi_{k,\sigma}$ — АФМ-диэлектрическая щель, вероятности заполнения соответственно нижней и верхней зоны равны

$$f_{k,\sigma} = \left[1 + \exp \left\{ -\frac{\sqrt{\Delta_0^2 + (E'_{k,\sigma} - E_{k,\sigma})^2}}{2k_B T} \right\} \right],$$

$$g_{k,\sigma} = \left[1 + \exp \frac{\sqrt{\Delta_0^2 + (E'_{k,\sigma} - E_{k,\sigma})^2}}{2k_B T} \right]. \quad (6)$$

Энтропия системы имеет вид

$$S = -k_B \sum'_{k,\sigma} \left[f_{k,\sigma} \ln f_{k,\sigma} + (1 - f_{k,\sigma}) \ln(1 - f_{k,\sigma}) + \right.$$

$$\left. + g_{k,\sigma} \ln g_{k,\sigma} + (1 - g_{k,\sigma}) \ln(1 - g_{k,\sigma}) \right]. \quad (7)$$

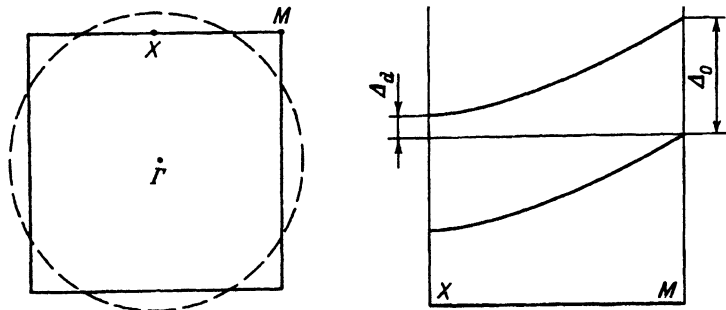


Рис. 2. Поверхность Ферми в металлической фазе (штриховая линия) и в АФМ-фазе (сплошная линия) и АФМ-зоны вдоль линии $M-X$.

Отсюда, минимизируя свободную энергию $F = W - TS$, получаем уравнение (1). В двумерных и трехмерных кристаллах энергия АФМ-состояния повышается за счет того, что электроны в АФМ-состоянии занимают в импульсном пространстве полиэдрическую область (уменьшенную зону Бриллюэна), а не сферу, как в случае свободных электронов (рис. 2). Поэтому в [6] предполагалось, что при $T = 0$ исчезновение АФМ-порядка происходит при выполнении приближенного условия $\Delta_0 \approx \delta$. Из простых оценок [6] δ составляет примерно $0.1W$.

Рассмотрим более подробно этот эффект. На рис. 2 показано изменение энергии верхней и нижней зон вдоль границы уменьшенной зоны Бриллюэна (линия $M-X$). Видно, что переход изолятор-металл происходит при обращении в нуль не прямой диэлектрической щели Δ_d . Более того, исходные АФМ-зоны (при $\Delta_0 = 0$) перекрываются, т.е. энергия электрона в верхней зоне в точке X ниже, чем в нижней в точке M . Чтобы учесть это обстоятельство в одномерной модели необходимо поднять нижнюю исходную зону для АФМ-состояния на величину δ и на столько же опустить верхнюю, как показано на рис. 1. Заметим, что δ , по определению, равна увеличению средней энергии электрона в нижней зоне (и уменьшению в верхней) в АФМ-состоянии. Тогда перепишем (5), (6) как

$$W = \sum'_{\mathbf{k},\sigma} \left[f_{\mathbf{k},\sigma} (E_{\mathbf{k},\sigma} \cos^2 \varphi_{\mathbf{k},\sigma} + E'_{\mathbf{k},\sigma} \sin^2 \varphi_{\mathbf{k},\sigma} + \delta) + \right.$$

$$\left. + g_{\mathbf{k},\sigma} (E_{\mathbf{k},\sigma} \sin^2 \varphi_{\mathbf{k},\sigma} + E'_{\mathbf{k},\sigma} \cos^2 \varphi_{\mathbf{k},\sigma} - \delta) + \frac{\Delta_0}{2} (f_{\mathbf{k},\sigma} - g_{\mathbf{k},\sigma}) \sin 2\varphi_{\mathbf{k},\sigma} \right] - 2U, \quad (8)$$

$$f_{\mathbf{k},\sigma} = \left[1 + \exp \left\{ -\frac{\sqrt{\Delta_0^2 + (E'_{\mathbf{k},\sigma} - E_{\mathbf{k},\sigma})^2} - 2\delta}{2k_B T} \right\} \right]^{-1},$$

$$g_{\mathbf{k},\sigma} = \left[1 + \exp \frac{\sqrt{\Delta_0^2 + (E'_{\mathbf{k},\sigma} - E_{\mathbf{k},\sigma})^2} - 2\delta}{2k_B T} \right]^{-1}. \quad (9)$$

Минимизация свободной энергии приводит в этом случае к уравнению для параметра порядка следующего вида:

$$\frac{W}{U} = \int_0^W \frac{\text{th} \left(\frac{1}{4k_B T} \left[\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_0^2} - 2\delta \right] \right)}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_0^2}} d\varepsilon. \quad (10)$$

Теперь переход в проводящее состояние будет определяться условием

$$\Delta_d = \Delta_0 - 2\delta = 0. \quad (11)$$

С другой стороны, переход из АФМ-фазы в парамагнитную происходит при равенстве свободных энергий АФМ-состояния и металлического парамагнитного, т.е. когда

$$F_{\text{AFM}} = F_{\text{M}}, \quad (12)$$

где F_{M} вычисляется из (5) при $\varphi_{\mathbf{k}} = 0$. Условия (11), (12) совпадают только в пределе больших U/W , поэтому в принципе возможны три типа решений: АФМ-изолятор ($\Delta_d > 0$, $F_{\text{AFM}} < F_{\text{M}}$), АФМ-металл ($\Delta_d < 0$, $F_{\text{AFM}} < F_{\text{M}}$) и парамагнитный металл ($\Delta_d < 0$, $F_{\text{AFM}} > F_{\text{M}}$).

В магнитном поле происходит смещение химического потенциала электрона на величину $\pm \mu_B B$, где μ_B — магнетон Бора, B — магнитное поле, знак зависит от направления спина. Отсюда получаем уравнение, аналогичное (10) в магнитном поле,

$$\frac{W}{U} = \int_0^W \frac{\text{sh} \left(\frac{1}{2k_B T} \left[\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_0^2} - 2\delta \right] \right) d\varepsilon}{\left(\text{ch} \left[\frac{\mu_B B}{k_B T} \right] + \text{sh} \left[\frac{1}{2k_B T} \left\{ \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_0^2} - 2\delta \right\} \right] \right) \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_0^2}}. \quad (13)$$

2. Результаты вычислений для NiS и обсуждение

Одним из веществ с полузаполненной d -зоной, которое претерпевает переход первого рода полупроводник-металл, является гексагональный NiS. Этот переход при температуре 260 К хотя и сопровождается значительным изменением объема, но не изменяет кристаллической структуры вещества. Считается, что электронная система играет основную роль в этом переходе [7].

Существуют две прямо противоположные точки зрения на природу АФМ-щели в NiS. С одной стороны, его считают чистым слэтеровским изолятором [6]. Согласно модели, предложенной в [8] и хорошо описывающей оптический спектр NiS [9], переход происходит в результате перестройки узкой расщепленной d -зоны, которая частично перекрывается с широкой p -зоной. В целом, эта модель подтверждается зонными расчетами NiS [10], в результате которых были получены следующие параметры: $W \approx 3/\text{eV}$, $U \approx 1.5 \text{ eV}$. Отношение $W/U \approx 2$ как раз и позволяет говорить о низко-температурной фазе NiS как о слэтеровском АФМ.

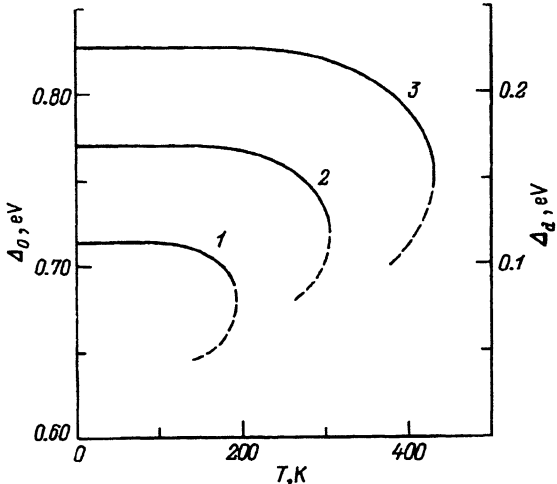


Рис. 3. АФМ-щель (Δ_0) и диэлектрическая щель (Δ_d при $W = 3$ eV, $\delta = 0.3$ eV).

U (eV): 1 — 1.4, 2 — 1.45, 3 — 1.5.

С другой стороны, существует точка зрения, согласно которой NiS-изолятор Мотта-Хаббарда [11]. В пользу этого предположения говорят выполненные недавно исследования фотоэмиссионных спектров NiS [1]. Было показано, что ширина d -зоны (около 3 eV) практически не изменяется при переходе из АФМ- в металлическую фазу, что противоречит зонным расчетам. Величина U оценивается как 4 eV.

В настоящей статье расчеты выполнены в предположении, что NiS — это слэтеровский АФМ-изолятор. На рис. 3 представлены графики зависимости величины АФМ-щели при различных U и T , вычисленных из уравнения (10). Обращает на себя внимание следующая особенность. Имеются две ветви решения (нижняя, имеющая более высокую свободную энергию, показана штриховой линией). Выше некоторой температуры решения отсутствуют. Иначе говоря, при этой температуре происходит переход первого рода в металлическое состояние. С другой стороны, это приводит к тому, что критическая температура не зависит от свободной энергии в металлической фазе. Тогда смещение энергии металлической фазы (например, за счет более корректного, чем в (2), учета корреляций электронов в металлической

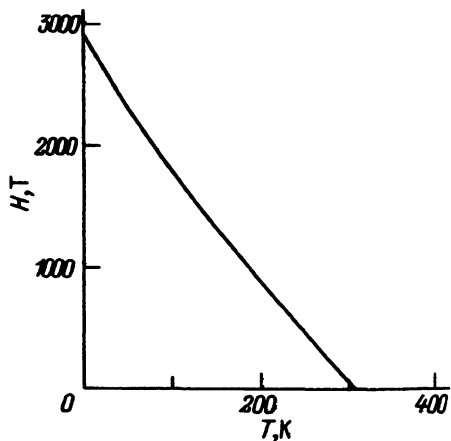


Рис. 4. Магнитное поле H перехода слэтеровский АФМ-изолятор-металл, вычисленное из уравнения (13), для $W = 3$ eV, $\delta = 0.3$ eV, $U = 1.45$ eV.

фазе) не должно приводить к изменению критической температуры. Расчетные критические температуры качественно соответствуют экспериментальным.

Различие оптических спектров в металлической и АФМ-фазах связано в первую очередь с возникновением АФМ-щели. В АФМ-состоянии край поглощения размыт от 0.14 до 0.4 eV [9]. В рамках нашей модели начало поглощения связано с непрямой щелью, которая при $W = 3$ eV, $U = 1.45$ eV (расчетная критическая температура $T_c = 308$ K) составляет 0.175 eV (при $T = 0$). Этот вывод согласуется с зонными расчетами [11]. В области от 0.4 до 1.2 eV поглощение в АФМ-фазе заметно больше, чем в металлической, что можно связать с прямой щелью 0.775 eV.

Переход АФМ-изолятор-металл в магнитном поле (или его отсутствие) является одним из способов понять природу АФМ-щели, потому что, как отмечалось выше, в слэтеровском АФМ разрушение АФМ-состояния магнитным полем должно приводить к переходу в металлическое состояние, что невозможно в случае мотт-хаббардовского изолятора. Критическое магнитное поле H_c , при котором происходит переход АФМ-фазы в металлическую, можно вычислить из (13). Расчетная зависимость $H_c(T)$ для NiS представлена на рис. 4. Наклон кривой при критической температуре равен $(\frac{dH_c}{dT})_{T_c} = -8$ Т/К.

Список литературы

- [1] Fujimori A., Terakura K. Phys. Rev. B37, 6, 3109 (1988).
- [2] Мотт Н.Ф. Переходы металл-изолятор. М. (1979). С. 164, 180.
- [3] Matsubara T., Yokota T. Proc. Int. Conf. Theor. Phys. Kyoto-Tokyo (1953); Tokyo, Sci. Council Japan (1954). P. 693.
- [4] Des Cloizeaux J.J. Phys. Rad. 20, 606 (1959).
- [5] Larson E.G., Thorson W.R. J. Chem. Phys. 45, 4, 1539 (1966).
- [6] Brandow B.H. Adv. Phys. 26, 5, 651 (1977).
- [7] Бугаев А.Ф., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л. (1979). С. 75.
- [8] Koehler R.F., White R.L. J. Appl. Phys. 44, 4, 1682 (1973).
- [9] Barker A.S., Remeika J.P. Phys. Rev. B10, 3, 987 (1974).
- [10] Mattheiss L.F. Phys. Rev. B10, 3, 995 (1974).
- [11] White R.M., Mott N.F. Phil. Mag. 24, 190, 845 (1971).