

Обменные и корреляционные взаимодействия и зонная структура неплотнупакованных твердых тел

© Г.В. Грушевская, Л.И. Гурский*, Л.И. Комаров

Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия

*Физико-технический институт Академии наук Белоруссии,
Минск, Белоруссия

E-mail: Grushevskaja@phys.bsu.unibel.by

(Поступила в Редакцию 19 ноября 1997 г.
В окончательной редакции 7 апреля 1998 г.)

С помощью метода функций Грина проведен расчет электронных свойств твердых тел с учетом деформации кристаллическим полем атомных сфер до атомных эллипсоидов. Показано, что на характер зонной структуры неплотнупакованных твердых тел влияет соотношение корреляционного и обменного взаимодействия в кристалле.

Моделирование электрофизических свойств твердых тел является актуальной задачей в связи с появлением и использованием новых материалов с высокой структурной анизотропией (например, графитовые композиты [1]). Однако корректное описание корреляций, обусловленных кристаллическим полем, приводящим к понижению сферической симметрии атомного потенциала, отсутствует. В то же время обмен в таких материалах также носит высокоанизотропный характер.

В приближении Хартри–Фока обменный потенциал можно интерпретировать как появление ”дырки” в гало положительного заряда электрона, взаимодействующего с электроном, направление спина которого совпадает со спином первого электрона. Корреляционный потенциал, который не учитывается в приближении Хартри–Фока, можно интерпретировать как появление ”дырки” в гало положительного заряда электрона, взаимодействующего с электроном, имеющим антипараллельный спин [2].

Для полной обменной энергии используется рассмотрение с гамильтонианом Гейзенберга. Известно, что конкуренция обмена и корреляций играет существенную роль в теории магнитных свойств материалов [2]. С другой стороны, поляризационные эффекты, обусловленные корреляциями между электронами, определяют диэлектрические свойства и условия поглощения электромагнитного излучения в твердом теле, при этом комплексную диэлектрическую проницаемость ϵ можно записать в виде

$$\epsilon(p, z) = 1 - V(p)\Pi(p, z),$$

где V — Фурье-образ кулоновского потенциала, Π — поляризационный оператор, p — импульс, z — комплексная частота. Это позволяет предположить, что электрофизические свойства также должны существенным образом определяться конкуренцией обмена и корреляций.

Таким образом, характер зонной структуры зависит от особенностей корреляционного потенциала. Однако знание корреляционного потенциала оказывается недостаточным для описания электрофизических свойств твер-

дого тела в целом. Цель данной работы показать, каким образом обменные и корреляционные взаимодействия влияют на характеристики зонной структуры.

1. Метод функций Грина

Для достижения поставленной цели нами использован метод функций Грина [3]. При этом расчет электронных свойств твердых тел осуществляется с учетом несферичности распределения электронной плотности в атоме. Несферичность распределения электронной плотности в твердом теле обусловлена кристаллическим полем, которое деформирует атомные сферы до атомных эллипсоидов.

Особенности рассеяния электронов рассматривались с учетом несферичности распределения электронной плотности в кристалле. Самосогласованный корреляционный потенциал определяется значением собственной корреляционной энергии, обусловленной поляризационными эффектами, в том числе и с учетом эллипсоидальной формы атомов, и находится методом функций Грина [3]. Возмущенная функция Грина $G_1(1, 2)$ находилась из уравнения Дайсона

$$G_1(1, 2) = G_1^0(1, 2) + \int d\bar{1}d\bar{2}G_1^0(1, \bar{1})\Sigma(\bar{1}, \bar{2})G_1(\bar{2}, 2),$$

где $G_1^0(1, 2)$ — свободная (невозмущенная) функция Грина; $\Sigma(\bar{1}, \bar{2})$ — оператор собственной энергии.

Фурье–Лаплас-образ собственной энергии Σ^{HFSP} электрона, являющийся корреляционной частью гамильтониана в самосогласованном приближении Хартри–Фока, есть

$$\Sigma^{\text{HFSP}}(p, z) = \iint \frac{V(p-k)G_1(z-\omega)dkd\omega}{1-V(p-k)\Pi(p-k, \omega)}.$$

Здесь V — Фурье-образ кулоновского потенциала, Π — поляризационный оператор, k, p — импульсы, z, ω — комплексные частоты.

Поляризационный оператор описывает вклад поляризационных эффектов, рассчитываемых с учетом несферичности потенциала и электронной плотности оболочек атомов кристалла, деформированных кристаллическим полем, и в приближении случайных фаз имеет вид [4]

$$\begin{aligned} \Pi^{\text{ARPH}}(q, z) = & \int dp \frac{f(E_n, p) - f(E_n, p + q)}{-\hbar z + E_n(p) - E_n(p + q)} \\ & - (C_{20,20}^{20})^2 \sum_{n''} \frac{4b_0}{3e^2\epsilon_0} e_c |d_{n'',n}|^2 \cos^2(\Theta_{qr}) \\ & \times \int dp_1 \frac{f(E_n, p) - f(E_{n''}, p_1 + q)}{-\hbar z + E_n(p) - E_{n''}(p_1 + q)} \quad (1) \end{aligned}$$

Здесь $E_n (E_{n''})$ — собственные значения гамильтониана задачи, n — зонный индекс, $f(E_n, p)$ — функция распределения Ферми электронов по энергиям и импульсам, e — заряд электрона, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, b_0 — полуось эллипсоида, с помощью которого моделируются атомы кластеров твердого тела в вычислениях из первых принципов, e_c — эксцентриситет эллипсоида, $C_{20,20}^{20}$ — коэффициент Клебша–Гордана, $\mathbf{d}_{n'',n}$ — дипольный момент, Θ_{qr} — угол между дипольным моментом $\mathbf{d}_{n'',n}$ и волновым вектором \mathbf{q} . Первое слагаемое в (1) описывает локальный поляризационный вклад блоховских электронов. Второе слагаемое в (1) описывает поляризационные эффекты, появляющиеся из-за несферичности межатомного потенциала и обусловленные дипольными моментами электрических зарядов.

Собственная энергия является Фурье-образом корреляционного потенциала межатомного взаимодействия, получаемого из разложения в ряд по периодическим функциям Блоха $u_n(q)$. Поэтому корреляционный потенциал межатомного взаимодействия находится по формуле

$$V_c(r) = \frac{1}{V_{\text{BZ}}(2\pi)^3} \sum_n \int |u_n(q)|^2 \Sigma_n^{\text{HFSP}}(q, z) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{q}. \quad (2)$$

Основной вклад в интеграл внесут плазменные частоты, при которых имеет место резонанс. Плазменные частоты численно находились из выражения

$$1 - (2s + 1)V(q)\Pi_n^{\text{ARPH}}(q, z) = 0,$$

где s — спин электрона. В дальнейшем в качестве дисперсионного соотношения используется зависимость частоты плазмона от волнового числа q : $z = z(q)$.

Таким образом, поправка на несферичность потенциала межатомного взаимодействия изменяет в приближении случайных фаз самосогласованный потенциал электронов ячейки Вигнера–Зейтца. Изменение потенциала электронов ячейки Вигнера–Зейтца непосредственно связано с явлениями, обуславливающими изменение ширины зоны, а также появление щели.

2. Численное моделирование

При проведении самосогласованных расчетов зонной структуры твердого тела в настоящее время наиболее широко используется теория Кона–Шема функционала плотности (см., например [5–7]). В принципе точная теория нуждается в аппроксимациях обменно-корреляционной энергии. Однако известные приближения, такие как приближение локальной спиновой плотности и градиентные аппроксимации [8], не учитывают отклонения от сферичности распределения электронной плотности атома, деформированного кристаллическим полем. С учетом задаваемых выражением (2) корреляций электронов атомов кристалла, моделируемых атомными эллипсоидами, мы находили собственные функции уравнений Кона–Шема для функционала плотности в виде разложения в ряд по линейным muffin-tin-орбиталиам. Гамильтониан H системы представлялся в виде

$$H = H_0 + \varphi_{\text{sc}} + V_x + V_c, \quad (3)$$

где H_0 — гамильтониан свободных валентных электронов и атомных островов, φ_{sc} — самосогласованный потенциал, рассчитываемый с помощью уравнения Пуассона, V_x — обменный потенциал, V_c — корреляционная энергия (2). Расчеты проводились с $X\alpha$ -обменным потенциалом Слэтера для неполяризованных по спинам одноэлектронных состояний. Получены следующие результаты.

Спектр распределения по энергии плотности одноэлектронных состояний n в элементарной ячейке германия имеет энергетическую щель с зазором 0.0536 Ry (0.73 eV), что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными (рис. 1, *a*). Щель локализует систему из восьми электронов. В дальнейшем, чтобы исследовать в отдельности вклады обмена и корреляций в поведение электронной подсистемы на примере германия, корреляционный потенциал выбирался несамосогласованным, но с поправочным коэффициентом α_c . Для $\alpha_c = 1/(1600\pi)$ плотность распределения одноэлектронных состояний n показана на рис. 1, *b*. Имеется энергетическая щель в 0.065 Ry, и распределение зарядовой плотности остается качественно прежним. Константа обмена α_x в потенциале Слэтера равна 2/3. На рис. 1, *c* показан результат увеличения корреляционной энергии в 100 раз. Видно, что щель затягивается. Усиление обмена до единицы приводит к появлению щели, которая отделяет подсистему из четырех электронов (рис. 1, *d*). Следовательно, возрастание обменной энергии приводит к появлению щели в зонной структуре, причем место расположения этой щели определяется величиной корреляционной энергии. Эффективный обмен получается заниженным на величину корреляционной энергии, которую исходный обмен увеличивает локализацией. Можно сделать вывод о том, что электрофизические свойства твердых тел определяются соотношением корреляционного взаимодействия антипараллельных спинов и обменного взаимодействия нескомпенсированных спиновых

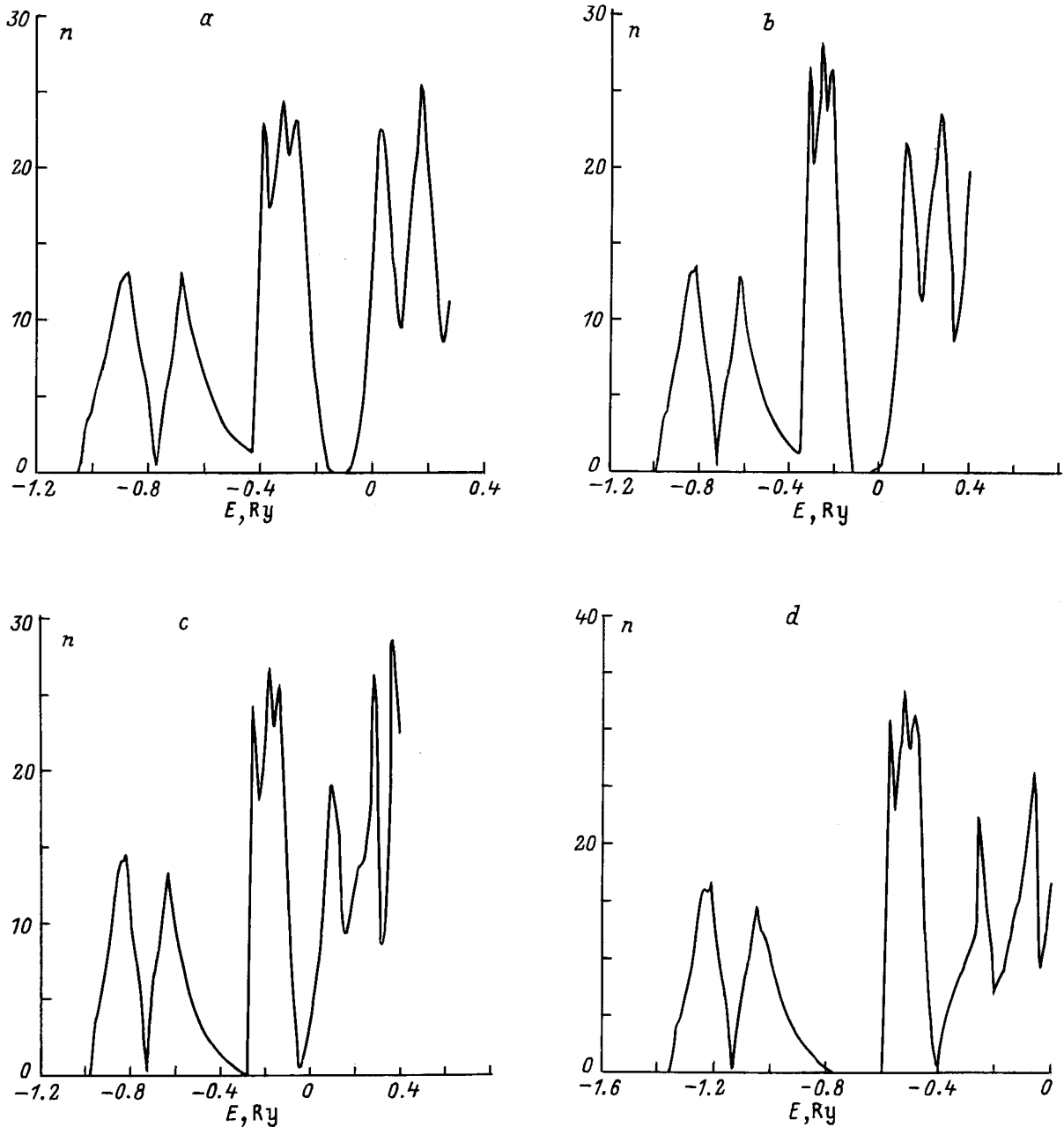


Рис. 1. Распределение по энергии плотности одноэлектронных состояний n в элементарной ячейке германия. a — самосогласованный корреляционный потенциал: $\alpha_x = 2/3$, $\alpha_c = 1$; $b-d$ — несамосогласованный корреляционный потенциал: b — $\alpha_x = 2/3$, $\alpha_c = 1/(1600\pi)$; c — $\alpha_x = 2/3$, $\alpha_c = 1/16\pi$; d — $\alpha_x = 1$, $\alpha_c = 1/16\pi$.

магнитных моментов электронов атомов кристалла. Причем слабый обмен стремится локализовать подсистему из электронов атома.

В качестве реальной неплотнупакованной структуры, где важен учет несферического распределения электронной плотности в атомах, рассмотрим графит. Поскольку графит является слоистой структурой, обменное взаимодействие между слоями мало. В пренебрежении корреляционным взаимодействием между слоями можно рассматривать графит в двумерном приближении. Численно это реализовалось в виде расчета структуры графита с

неповернутыми слоями. Для трехмерного графита затем необходимо решить двумерное уравнение Дайсона для функций Грина электрона в графите со слоями, повернутыми на $\pm 60^\circ$ относительно друг друга, рассматривая найденный корреляционный потенциал в качестве внешнего. Расчет проводился для s - и p -электронов. Результаты расчета показывают, что двумерный графит является диэлектриком (рис. 2). Наивысшая валентная зона отделена от низшей зоны проводимости энергетическим зазором шириной 0.063 Ry (0.85 eV). Интересно, что обмен настолько силен, что кроме локализации всей

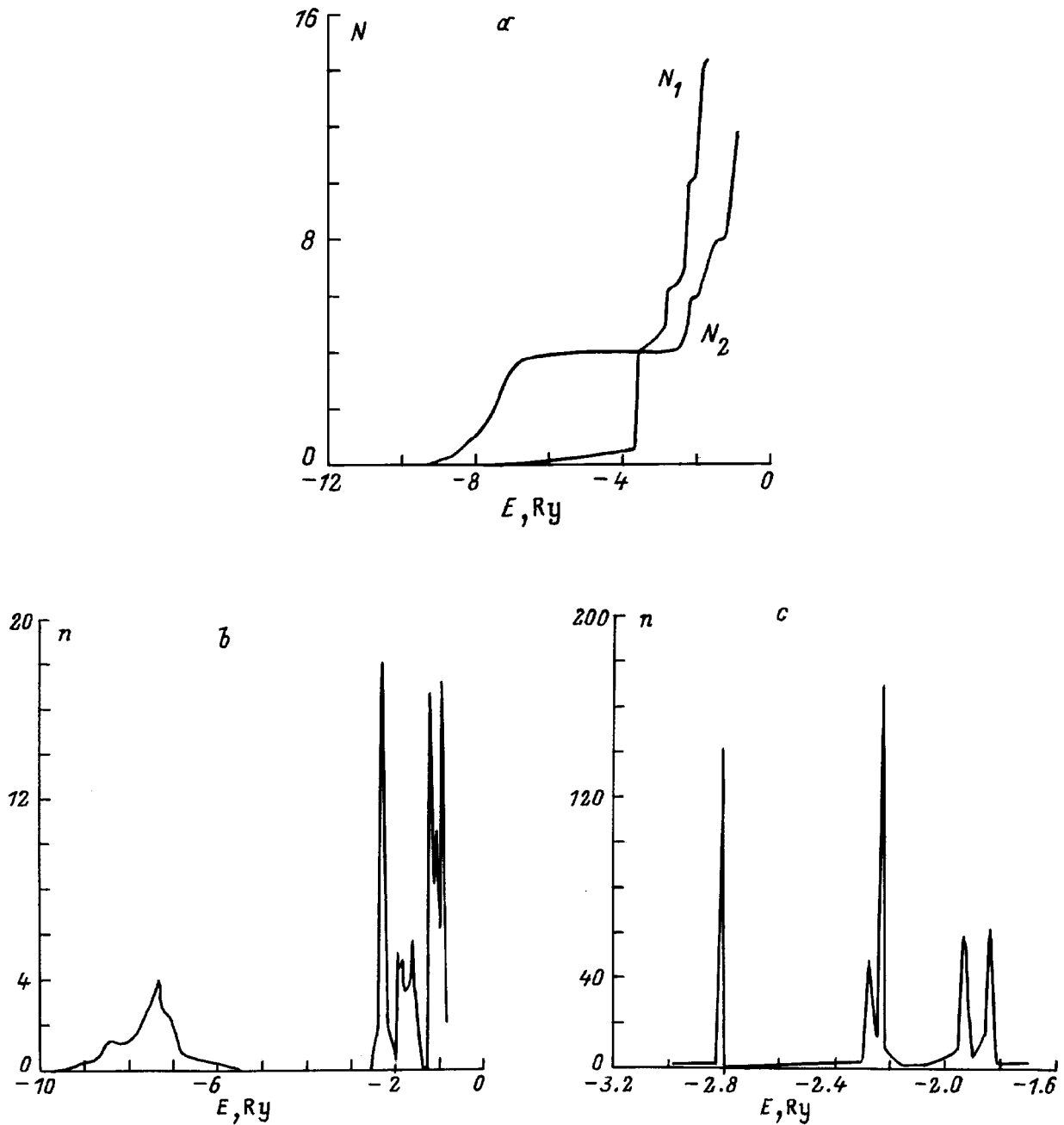


Рис. 2. Зависимости числа N_1 , N_2 и плотности n одноэлектронных состояний графита от энергии E с учетом корреляционных взаимодействий повернутых и неповернутых слоев. *a)* N_1 — для графита с учетом корреляций, задаваемых повернутыми слоями, N_2 — энергетическая зависимость числа одноэлектронных состояний для двумерного графита; *b)* плотность одноэлектронных состояний n для графита без учета корреляций; *c)* плотность одноэлектронных состояний n для графита с учетом корреляций, задаваемых повернутыми слоями.

электронной системы из восьми электронов кристаллической ячейки графита также имеет место локализация электронной подсистемы из четырех электронов. У трехмерного графита слои с одинаковой ориентацией разделяются слоями, повернутыми на 60° . Из расчета числа одноэлектронных состояний N (рис. 2, *a*) следует, что корреляции в противовес обменным взаимодействиям приводят к затягиванию щели в зонной структу-

ре и перекрытию энергетических зон. Для двумерного графита пики плотности одноэлектронных состояний n формируют две группы (рис. 2, *b*), а учет взаимодействия с повернутыми слоями приводит к формированию в трех группах пиков (рис. 2, *c*).

Таким образом, снятые вырождения для $p_{x,y}$ -электронов, заключающееся в удвоении соответствующего пика в распределении плотности электронных состояний по

энергии, является результатом сужения вплоть до исчезновения обменной энергетической щели, обуловленного корреляционным взаимодействием электронов атомов, принадлежащих различным слоям кристаллической структуры графита. Последнее формирует полуметаллические свойства графита.

Итак, предложенный метод численного моделирования электрофизических свойств неплотнупакованных систем может быть применен для исследования соотношения корреляционного взаимодействия для антипараллельных спинов и обменного взаимодействия нескомпенсированных спиновых моментов электронов и их влияния на характер зонной структуры.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Белоруссии (проект № Ф94-096).

Список литературы

- [1] D. Fristot, A. Charlier, M.F. Charlier, L. Lang, S. Doyen-Lang. *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 5323 (1991).
- [2] А. Анималу. Квантовая теория кристаллических твердых тел. Мир, М. (1981). 574 с.
- [3] Г.В. Грушевская, Л.И. Гурский, Л.И. Комаров, Г.Г. Крылов. *ДАН Белоруссии* **40**, 5, 58 (1996).
- [4] Г.В. Грушевская, Л.И. Гурский, Л.И. Комаров, Г.Г. Крылов. *ДАН Белоруссии* **40**, 6, 49 (1996).
- [5] H.L. Skriver. *The LMTO method: Muffin-tin orbitals and electronic structure*. Springer-Verlag, Berlin (1984). 279 p.
- [6] M. Sprinborg. *Physica* **B172**, 225 (1991).
- [7] B.V. Novysh, N.N. Dorozhkin, E.M. Gololobov, V.M. Anishchik. *Physica* **B195**, 209 (1996).
- [8] J.P. Perdew, J.A. Chavary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Rederson, D.J. Singh. *Phys. Rev.* **B46**, 11, 6671 (1992).