

УДК 537.9, 538.956

Олександр Крамар, Юрій Скоренький, Юрій Довгоп'ятий**ПЕРЕХІД МЕТАЛ-ДІЕЛЕКТРИК У МОДЕЛІ ДВОКРАТНО
ОРБІТАЛЬНО ВИРОДЖЕНОЇ ЗОНИ ПРИ ВРАХУВАННІ
ОСОБЛИВОСТЕЙ НЕЗБУРЕНОЇ ГУСТИНИ ЕЛЕКТРОННИХ
СТАНІВ**

В роботі досліджено вузьку начверть заповнену (концентрація електронів на вузол $n=1$) двократно орбітально вироджену зону у випадку сильної кулонівської кореляції та сильного гундівського зв'язку. З використанням методів числового розрахунку для випадку різних незбурених густин електронних станів отримано концентрацію полярних станів (діркових та двійкових) при різних значеннях енергетичних параметрів моделі та температурах. Показано, що зміна форми густини станів дещо модифікує значення критичного параметра, при якому відбувається перехід з металічної фази у діелектричну при фіксованій температурі.

Ключові слова: модель Габбарда, орбітальне виродження, перехід метал-діелектрик, концентрація полярних станів, енергетична щілина

Орбітально вироджена модель Габбарда [1-3], яку, зокрема, необхідно застосовувати для реалістичного теоретичного опису електричних та магнітних властивостей сульфідів та селенідів 3d-металів – матеріалів з сильними електронними кореляціями [4], в минулому активно досліджувалась з використанням методу допоміжних бозонів [5-7], варіаційного методу [8], в границі нескінченної розмірності простору [9], у формалізмі Х-операторів [10]. Результати цих робіт вказують на можливість переходу метал-діелектрик у двократно виродженій моделі Габбарда. Разом з тим, отримані в цих роботах умови переходу дещо різняться. Нещодавно в підході динамічного середнього поля було досліджено орбітально-селективний перехід Мотта-Габбарда [11], зокрема, у випадку трикратного орбітального виродження при концентрації $n=2$ в рамках теорії динамічного середнього поля застосовано напівеліптичну ГС для дослідження переходу метал-

діелектрик. Також орбітальне та феромагнітне впорядкування і перехід метал-діелектрик у випадку виродженої зони досліджувалося в роботі [12]. У роботах [13-16] було показано, що форма незбуреної густини електронних станів (ГС) визначає критичну концентрацію, при якій виникає спонтанне феромагнітне впорядкування. Таким чином об'єктивно існує необхідність розширити такий підхід для опису умов переходу метал-діелектрик, оскільки особливості ГС прямо впливатимуть на поведінку хімічного потенціалу та концентрації полярних станів.

У попередніх роботах авторів [17,18] з використанням варіанту узагальненого наближення Гартрі-Фока в границі сильної кулонівської кореляції $U \gg t$ та сильної обмінної взаємодії $U \gg (U - J_H)$ (ці умови дозволяють знехтувати станами вузлів із заповненням, більшими за двійкові, та так-званими негундівськими двійковими станами) було знайдено одноелектронну запізнюючу функцію Гріна $G_{ij}^{\gamma\sigma}(E) = \langle \langle a_{i\gamma\sigma} | a_{j\gamma\sigma}^+ \rangle \rangle$ та енергетичний спектр системи. Енергетичний спектр у парамагнітному стані при концентрації електронів на вузол $n = 1$ має вигляд:

$$E_{1,2} = -\mu + \frac{(U - J_H)}{2} + 3t(\bar{k}) \left(d - \frac{1}{4} \right) \mp \frac{1}{2} \sqrt{\left[(U - J_H) - \frac{t(\bar{k})}{2} \right]^2 + 32d^2 t(\bar{k})^2}, \quad (1)$$

тут μ – хімічний потенціал, $t(\bar{k})$ – фур'є-образ інтегралу переносу t_{ij} електронів з вузла i на вузол j , U – величина кулонівського відштовхування двох електронів на різних орбіталях вузла, J_H – енергія внутрішньоатомної (гундівської) обмінної взаємодії, d – концентрація подвійно зайнятих вузлів (двійок). Критерієм переходу діелектрик-метал виступає енергетична щілина, визначена як різниця енергій між нижнім краєм верхньої зони та верхнім краєм нижньої, яка визначається виразом:

$$\Delta E = 3w \left(2d - \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\left[(U - J_H) + \frac{w}{2} \right]^2 + 32d^2 w^2} + \frac{1}{2} \sqrt{\left[(U - J_H) - \frac{w}{2} \right]^2 + 32d^2 w^2}, \quad (2)$$

Відзначимо, що енергетична щілина (2) залежить від ширини w квазічастинкових підзон (аналогів габбардівських підзон), інтегралу переносу $t(\bar{k})$ та концентрації полярних станів, яка визначається формою ГС. При заданих U та $t(\bar{k})$ (постійний зовнішній тиск) залежність ΔE від концентрації двійкових станів дозволяє вивчати перехід метал-діелектрик під дією зовнішніх впливів (температури, освітлення, магнітного поля тощо) в сполуках перехідних металів, для яких характерне орбітальне

виродження зони провідності. Для прикладу, перехід зі стану металічного парамагнетика до стану мотт-габбардівського парамагнітного діелектрика відбувається у сполуках NiS_2 та в $NiS_{2-x}Se_x$ [19,20,4].

Важливою особливістю виразу для енергетичної щільності (2) є його залежність від концентрацій полярних станів. Концентрація двократно зайнятих електронами вузлів ґратки (двійок) визначається співвідношенням:

$$d = \frac{1}{8} \int_{-w}^w \rho(\varepsilon) \left\{ \frac{1 + A(\varepsilon)}{\exp\left(-\frac{E_1(\varepsilon)}{kT}\right) + 1} + \frac{1 - A(\varepsilon)}{\exp\left(-\frac{E_2(\varepsilon)}{kT}\right) + 1} \right\} d\varepsilon \quad (3)$$

$$A(\varepsilon) = \frac{U - J_H - \frac{\varepsilon}{2}}{\sqrt{(U - J_H)^2 - (U - J_H)\varepsilon + \varepsilon^2 \left(32d^2 + \frac{1}{4}\right)}} \quad (4)$$

де $\rho(\varepsilon)$ - незбурена густина електронних станів, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура, $E_1(\varepsilon), E_2(\varepsilon)$ отримуються заміною $t(\vec{k}) \rightarrow \varepsilon$, де $\varepsilon \in [-w, w]$.

Хімічний потенціал знаходився шляхом розв'язування рівняння $c=2d$, де концентрація діркових станів c визначається з рівняння:

$$c = \left(\frac{c}{2} + \frac{1}{8}\right) \int_{-w}^w \rho(\varepsilon) \left\{ \frac{1 - A(\varepsilon)}{\exp\left(\frac{E_1(\varepsilon)}{kT}\right) + 1} + \frac{1 + A(\varepsilon)}{\exp\left(\frac{E_2(\varepsilon)}{kT}\right) + 1} \right\} d\varepsilon \quad (5)$$

Розрахунки проводилися для простих форм незбуреної густини електронних станів: часто застосовуваних - прямокутної

$\rho(\varepsilon) = \theta(w^2 - \varepsilon^2)/(2w)$ та напівеліптичної $\rho(\varepsilon) = \frac{2}{\pi w} \sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon}{w}\right)^2}$ (суцільна крива

на рис. 1), а також для деяких реалістичних густини станів. Зокрема розглядалася густина станів з асиметрією [21] (див. рис. 1)

$$\rho(\varepsilon) = c \frac{\sqrt{w^2 - \varepsilon^2}}{w + a\varepsilon}, \quad (6)$$

з вільним параметром $c = (1 + \sqrt{1 - a^2})/(w\pi)$. Змінюючи параметр асиметрії a , можна плавно змінювати форму розподілу густини станів від симетричної

напівеліптичної густини станів ґратки Бете ($a=0$) до густини станів, що розходиться на краю нижньої зони як обернений корінь квадратний.

Також розглядалася ГС, що відповідає простій кубічній (див. рис. 2) ґратці [22]:

$$\rho(\varepsilon) = A\sqrt{9 - \varepsilon^2} - C(1 - \varepsilon^2), \quad |\varepsilon| < 1 \tag{7}$$

$$= A\sqrt{9 - \varepsilon^2} - B\sqrt{1 - (|\varepsilon| - 2)^2}, \quad 1 \leq |\varepsilon| \leq 3,$$

де $A=0,10108$; $B=0,12807$; $C=0,02$.

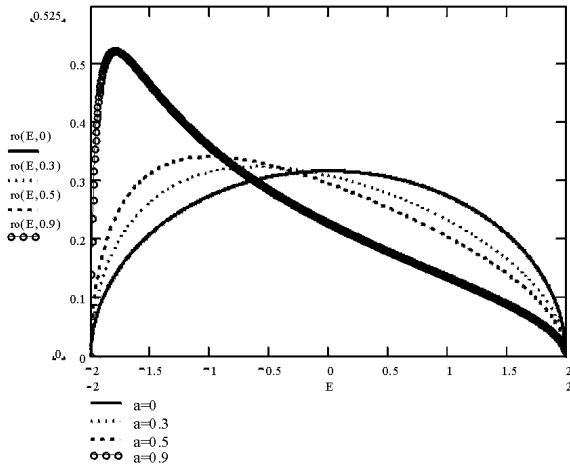


Рисунок 1. ГС з асиметрією на краю зони.

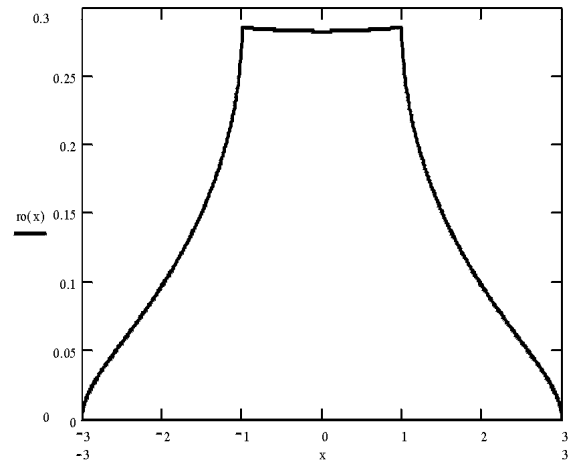


Рисунок 2. ГС простої кубічної (sc) ґратки

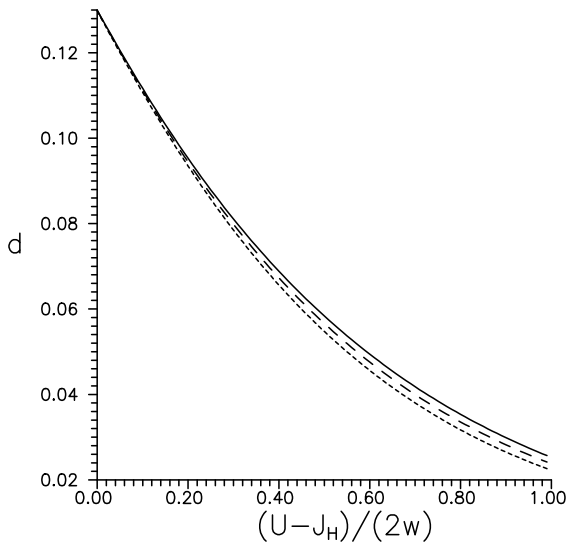


Рисунок 3. Залежність концентрації двійкових станів від енергетичного параметра $(U - J_H)/2w$ для різних ГС при температурі $k_B T/2w = 0,2$: прямокутна ГС – суцільна крива, напівеліптична ГС – крива з довгим штрихом, ГС простої кубічної ґратки – крива з коротким штрихом.

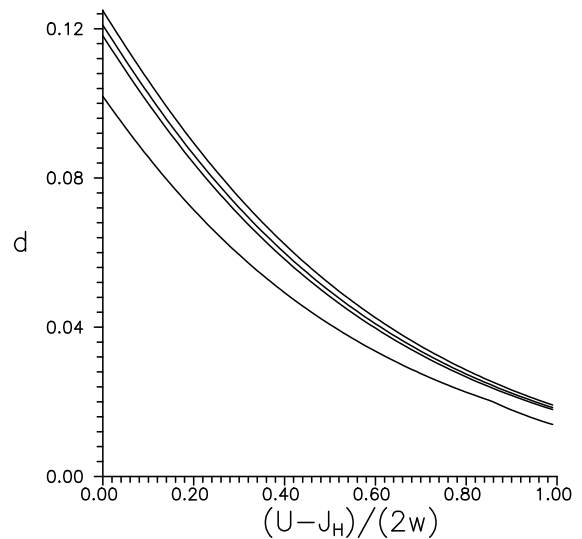
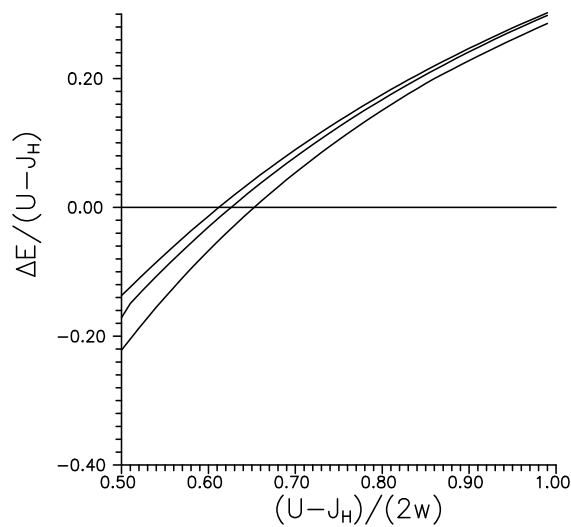


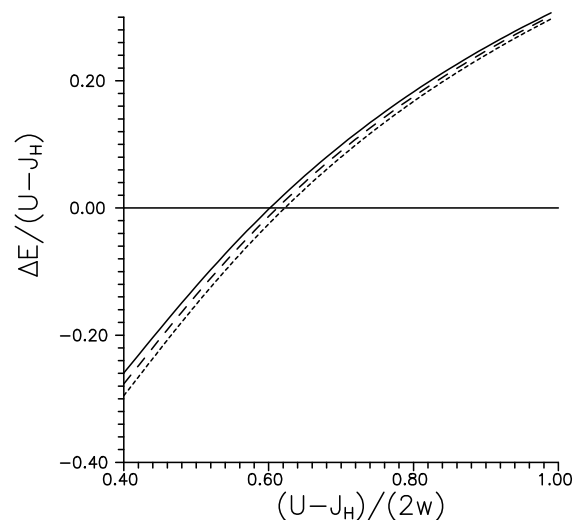
Рисунок 4. Залежність концентрації двійкових станів при температурі $k_B T/2w = 0,2$ від енергетичного параметра $(U - J_H)/2w$ для ГС з асиметрією на краю зони при різних значення параметра асиметрії a – криві зверху вниз – $a=0, 0,3, 0,5$ та $0,99$ відповідно.

З використанням методів чисельного розрахунку на основі взаємоузгодженого розв'язування рівнянь (3) та (5) отримано концентрації двійок d при різних значеннях енергетичних параметрів моделі та температурах для випадку різних незбурених густин електронних станів. З рис. 3 видно, що форма ГС дещо модифікує число двійок, причому сильніше цей ефект проявляється при значній кулонівській взаємодії електронів на вузлі. Наявність в ГС асиметрії на краю зони суттєво впливає (див. рис. 4) на кількість двійкових станів при фіксованій температурі.

Відзначимо також, що лише при низьких температурах критерій переходу (зокрема, $(U - J_H) / 2w = 0,75$ при $T=0$) у двократно орбітально виродженій моделі Габбарда слабо залежить від форми ГС, тоді як при високих температурах вплив форми незбуреної густини електронних станів (залежної від типу ґраткової структури) вже є помітним (див. рис. 5), а у випадку асиметричної ГС – досить значним (рис. 6).



РРисунок 5. Залежність нормованої ширини енергетичної щілини від енергетичного параметра $(U - J_H) / 2w$ для різних ГС при температурі $k_B T / 2w = 0,2$: прямокутна ГС – суцільна крива, напівеліптична ГС – крива з довгим штрихом, ГС простої кубічної ґратки - крива з коротким штрихом.



РРисунок 6. Залежність нормованої ширини енергетичної щілини при температурі $k_B T / 2w = 0,2$ від енергетичного параметра $(U - J_H) / 2w$ для ГС з асиметрією на краю зони при різних значення параметра асиметрії a – криві зверху вниз – $a=0, 0,5$ та $0,99$ відповідно.

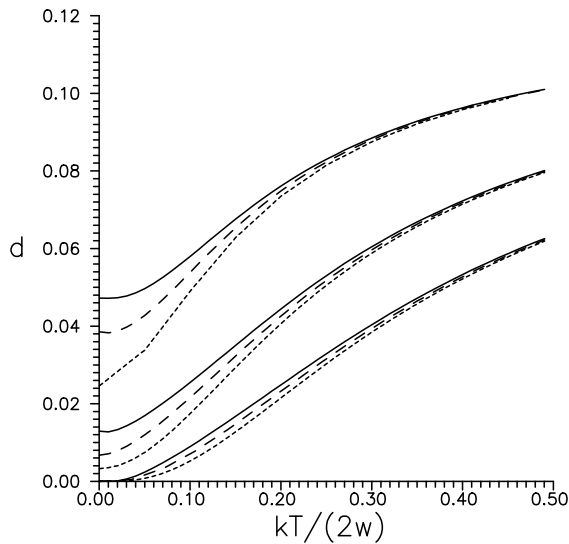


Рисунок 7. Залежність концентрації двійкових станів від температури при фіксованих значеннях енергетичного параметра $(U - J_H)/2w$, що становлять 0,3 (верхнє сімейство графіків), 0,6 (середнє сімейство графіків) та 0,9 (нижнє сімейство графіків) для різних ГС: прямокутна ГС – суцільна крива, напівеліптична ГС – крива з довгим штрихом, ГС простої кубічної ґратки – крива з коротким штрихом.

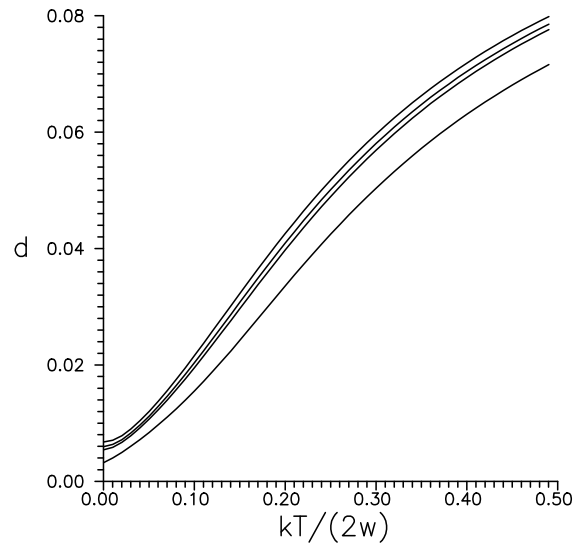


Рисунок 8. Залежність концентрації двійкових станів від температури при $(U - J_H)/2w = 0,6$ для ГС з асиметрією на краю зони при різних значеннях параметра асиметрії a – криві зверху вниз – $a=0, 0,3, 0,5$ та $0,99$ відповідно.

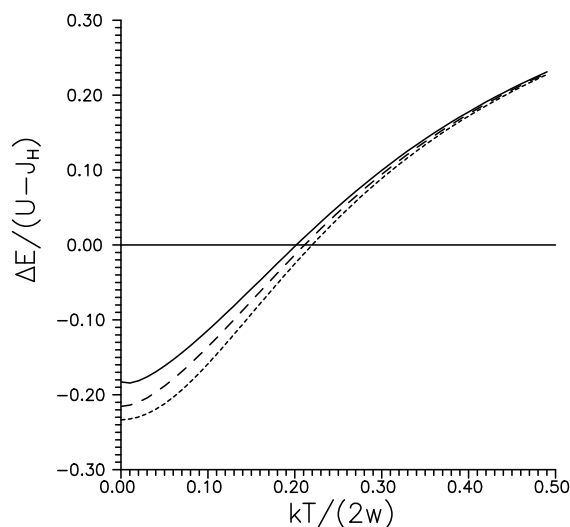


Рисунок 9. Залежність нормованої ширини енергетичної щілини від температури при $(U - J_H)/2w = 0,6$ для різних ГС: прямокутна ГС – суцільна крива, напівеліптична ГС – крива з довгим штрихом, ГС простої кубічної ґратки – крива з коротким штрихом.

В даній роботі також здійснено чисельний розрахунок температурної залежності кількості двійок при фіксованих енергетичних параметрах електронної системи (див. рис. 7 та 8), який доводить важливість врахування форми ГС. Отримана для типових ГС на рис. 9 залежність ширини енергетичної щілини від нормованої температури дозволяє більш послідовно вивчати температурно-індукований перехід з металічного у діелектричний стан вузькозонних систем з двократним орбітальним виродженням (типу дихалькогенідів перехідних металів).

Література.

1. Roth L.M. Simple narrow-band model of ferromagnetism due to intraatomic exchange / L.M. Roth // Phys. Rev.— 1966. — vol. 149, № 1.— pp. 306-308.
2. Кугель К.И. Кристаллическая структура и магнитные свойства веществ с орбитальным вырождением / К.И. Кугель, Д.И. Хомский // Журн. эксп. и теор. физ.— 1973.— Т.64, № 4.— С. 1429-1439.
3. Lyon-Caen C. High-temperature expansion in the degenerate Hubbard model / C. Lyon-Caen, M. Cyrot // J. Phys. C.— 1975.— V. 8.— P.2091-2094.
4. Изюмов Ю.А. Модель Хаббарда в режиме сильных корреляций / Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев // Успехи физ. наук.- 2008.- Т. 178, № 1.- С. 25-60.
5. Kiejnberg A. Simple treatment of the metal-insulator transition: effects of degeneracy, temperature and applied magnetic field / A. Kiejnberg, J. Spalek // Phys. Rev. B.— 1998.— V. 57, No. 19.— P.12041-12055.
6. Hasegawa H. Slave-boson functional-integral approach to the Hubbard model with orbital degeneracy / H. Hasegawa // Phys. Rev. B.— 1997.— V. 56, No. — P. 1391-1397; Hasegawa H. The metal-insulator transition in the doubly degenerate Hubbard model / H. Hasegawa // J. Phys. Soc. Jap.— 1997.— V. 66, No. 5.— P. 3522-3527.
7. Fresard R. Interplay of Mott transition and ferromagnetism in the orbitally degenerate Hubbard model / R. Fresard, G. Kotliar // Phys. Rev. B.— 1997.— V. 56, No. 20.— P. 12909-12915.
8. Bunemann J. Generalization Gutzwiller method in $n \geq 2$ correlated bands. First order metal-insulator transition / J. Bunemann, W. Weber // Phys. Rev. B. —1997. — V. 55, No. 7.— P. R4011-R4014.

9. Rozenberg M. Integer filling metal-insulator transition in degenerate Hubbard model / M. Rozenberg // *Phys. Rev. B.*– 1997.– V. 55, No. 8.– P. R4855-R4858.

10. Ivanov V.A. Band structure, insulator-metal transition and superconducting characteristics of two-dimensional BEDT-TTF-based systems / V.A. Ivanov, M.Ye. Zhuravlev, E.A. Ugolkova // *Physica B.*– 1999.– V. 265.– P. 170-175.

11. Kita T. Mott transitions in three-orbital Hubbard model at fractional band filling / T. Kita, T. Ohashi, N. Kawakami // *Journal of Physics: Conference Series.*– 2012.– Vol. 391.– P. 012157.

12. Peters R. Orbital order, metal insulator transition, and magnetoresistance-effect in the two-orbital Hubbard model / R. Peters, N. Kawakami, T. Pruschke // *Phys. Rev. B.* – 2011. – vol. 83.– P. 125110-125117.

13. Wahle J. Microscopic conditions favoring itinerant ferromagnetism / J. Wahle, N.Blumer, J. Schlipf, K. Held, and D. Vollhardt // *Phys. Rev. B.* – 1998. – vol. 58, No. 19 , P. 12749-12757.

14. Meyer D. Influence of spin-flip scattering on the stability of ferromagnetism in a two-band Hubbard model / D. Meyer, W. Nolting // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1999. – vol. 11. – P. 5811-5828.

15. Didukh L. Metallic ferromagnetism in the systems with strongly correlated electrons / L. Didukh, O. Kramar // *Condens. Matter Phys.* – 2005. – vol. 8, No. 3 (43). – P. 547-564.

16. Didukh L. Metallic ferromagnetism in an orbitally degenerate system of strongly correlated electrons / L. Didukh, O. Kramar and Yu. Skorenkyy // *Physica B: Condensed Matter.* – 2005. – vol. 359-361. – P. 681-683.

17. Didukh L. Energy spectrum in the doubly degenerate Hubbard model with strong intra-atomic exchange interaction / L. Didukh, Yu. Dovhopyaty, Yu. Skorenkyy // *Український Фізичний Журнал.* – 2000. – Т. 45, No. 10. – С. 1207-1210.

18. Didukh L. Energy spectrum of a doubly orbitally degenerate model with non-equivalent subbands / L. Didukh, Yu. Skorenkyy, Yu. Dovhopyaty // *Condens. Matter Phys.* – 2001. – vol. 4, No. 3 (27). – P. 491-498.

19. Wilson J.A. *The Metallic and Nonmetallic States of Matter.* – London: Taylor & Francis, 1985.

20. Honig J.M. Electronic properties of $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ single crystals: from magnetic Mott-Hubbard insulator to normal metals / J.M. Honig // Chem. Mater. – 1998. – vol. 10, № 10. – P. 2910-2929.

21. Vollhardt D. Non-perturbative approaches to magnetism in strongly correlated electron systems / D. Vollhardt, N. Blümer, K. Held, M. Kollar, J. Schlipf, M. Ulmke // Z. Phys. B. – 1997. – vol. 103. – P. 283–292.

22. Tonegava T. An Application of the Coherent Potential Approximation to Substitutionally Disordered Heisenberg Antiferromagnets / T. Tonegava // Progr. Theor. Phys. – 1974. – vol. 56, №. 5. – P. 1293–1311.

Oleksandr Kramar, Yuriy Skorenkyy, Yuriy Dovhopyaty

METAL-INSULATOR TRANSITION IN THE DOUBLY ORBITALLY DEGENERATED BAND WITH THE DENSITY OF STATES PECULIARITIES

In the present paper we investigate a quarter-filled (at site electron concentration $n=1$) doubly orbitally degenerate narrow band in the case of strong intra-atomic Coulomb interaction and the strong Hund's coupling. At various forms of non-perturbed density of states of electrons by numerical calculations the concentration of polar states (holes and doublons) as a function of model energy parameters and temperature has been obtained. It has been shown that changing the form of the density of states slightly modifies the critical parameter at which the phase transition from metallic to insulating ones at a fixed temperature occurs.

Key words: *Hubbard model, orbital degeneracy, metal-insulator transition, concentration of polar states, energy gap*