



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-96-20U

Л. Дідух\*

МОДЕЛЬ ВУЗЬКОЗОННОГО МАТЕРІАЛУ З  
ЕЛЕКТРОН-ДІРКОВОЮ АСИМЕТРІЄЮ

\*Тернопільський приладобудівний інститут імені І. Пулюя,  
282001, Тернопіль, вул. Руська, 56

УДК: 538.1

PACS: 71.10.Fd

Модель вузькозонного матеріалу з електрон-дірковою асиметрією

Л. Дідух

**Анотація.** В роботі обґрунтована принципова необхідність узагальнення моделі Габбарда для опису особливостей фізичних властивостей матеріалів з вузькими енергетичними зонами і запропонована модель вузькозонного матеріалу, особливістю якої є врахування двох типів кореляційного переносу електронів. Для випадків слабких і сильних внутрішньоатомних взаємодій гамільтоніан моделі представлений у формі ефективних гамільтоніана, який узагальнює відомі форми ефективних гамільтоніанів. Досліджений перехід діелектрик-метал. Показано, що специфіка моделі може привести до наслідків, які принципово відрізняються як від результатів зонної теорії, так і стандартних результатів моделі Габбарда. Отримані результати порівнюються з експериментальними даними для вузькозонних матеріалів. Розглянуті деякі специфічні вузькозонні ефекти.

**A model of the narrow-band material with the electron-hole asymmetry**

L. Didukh

**Abstract.** The model for description of materials with narrow energy bands is proposed. The absence of the electron-hole symmetry in narrow-band materials is shown in contrast to the Hubbard model. The transition from an insulating to a metallic state is studied. The results obtained are compared with some experimental data for narrow-band materials. Some specific narrow-band effects are discussed.

Подается до Журнал фізичних досліджень  
Submitted to Journal of Physical Studies

## 1. Вступ

На даний час немає сумнівів, що особливості фізичних властивостей систем з вузькими енергетичними зонами викликані міжелектронними взаємодіями, важливість яких була обґрунтована в класичних працях С. Шубіна і С. Вонсовського [1], М. Боголюбова [2], Н. Мотта [3]. Сучасний етап досліджень пов'язаний, насамперед, з роботами Дж. Габбарда [4] і П. Андерсона [5], в яких було показано, що внутрішньоатомна кулонівська взаємодія кардинально модифікує енергетичний спектр систем з локалізованими магнітними моментами. Разом з тим, незважаючи на величезну кількість робіт по дослідженню систем з вузькими енергетичними зонами, завдання побудови послідовної теорії електричних і магнітних властивостей вузькозонних матеріалів залишається одним із центральних у фізиці твердого тіла.

Нижче запропонована модель вузькозонного матеріалу, особливістю якої є послідовне врахування електрон-електронних взаємодій в системі орбітально невідроджених електронів і розглянуто ряд наслідків з цієї моделі (деякі з них суттєво відрізняються від наслідків з моделі Габбарда).

## 2. Узагальнений вузькозонний гамільтоніан

Гамільтоніан системи  $s$ -електронів у Ваньє-представленні має вигляд

$$H = -\mu \sum_{i\sigma} \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{i\sigma} + \sum'_{ij\sigma} t(ij) \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum'_{\substack{ijkl \\ \sigma, \sigma'}} J(ijkl) \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma'} \alpha_{l\sigma'} \alpha_{k\sigma}, \quad (2.1)$$

де  $\alpha_{i\sigma}^+$ ,  $\alpha_{i\sigma}$  – електронні оператори народження і знищення на  $i$ -тому центрі,  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ,  $\mu$  – хімпотенціал,  $n_{i\sigma} = \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{i\sigma}$ ,

$$t(ij) = \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \sum_n V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r}, \quad (2.2)$$

$$J(ijkl) = \int \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \phi^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) \phi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_l) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (2.3)$$

– матричні елементи, які описують відповідно електронні переходи між вузлами кристалічної ґратки за рахунок електрон-іонної взаємодії ( $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  – потенціальна енергія електрона в полі іона в  $i$ -тому вузлі ґратки) та електрон-електронної взаємодії. Штрих біля другої суми у виразі (2.1) означає, що  $i \neq j$ .

Специфіка вузьких енергетичних зон дозволяє спростити гамільтоніан (2.1). Тут хвильові функції близькі до атомних 3d-функцій, перекриття яких швидко зменшується із збільшенням міжатомної віддалі, тому матричні елементи  $t(ij)$  і  $J(ijkl)$  можна оцінювати за ступенем перекриття. У відповідності до цього вирази  $J(iiii)$  і  $J(ikik)$  будуть величинами нульового порядку малості,  $J(iiii)$ ,  $J(ijkj)$  – першого порядку малості (як і  $t(ij)$ ),  $J(ijkl)$  при  $i \neq k$ ,  $j \neq l$  – другого (пряма оцінка  $J(ijkl)$  приведена в роботі [4]). У згоді з цим обмежимося в гамільтоніані (2.1) матричними елементами  $J(iiii) = U$ ,  $J(ijij) = V(ij)$  (тут і надалі беруться найближчі сусіди),  $J(iiii) = T(ij)$ ,  $J(ijkj)$  ( $k \neq i$ ,  $k \neq j$ ),  $J(ijji) = J(ij)$ ; врахування  $J(ij)$ , величини другого порядку малості, є принципово необхідним для опису феромагнетизму в розглядуваній моделі в стані мотт-габбардівського діелектрика [9]. Тоді

$$H = -\mu \sum_{i\sigma} \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{i\sigma} + \sum'_{ij\sigma} \alpha_{i\sigma}^+ (t(ij) + \sum_k J(ikjk) n_k) \alpha_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum'_{ij\sigma\sigma'} J(ij) \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma'} \alpha_{i\sigma'} \alpha_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum'_{ij\sigma\sigma'} V(ij) n_{i\sigma} n_{j\sigma'}, \quad (2.4)$$

де  $n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$  і взято до уваги, що вузли  $i$  і  $j$  – найближчі.

Виділимо із (2.4) доданок

$$\sum'_{ij\sigma k} J(ikjk) \alpha_{i\sigma}^+ n_k \alpha_{j\sigma},$$

і представимо його у вигляді ( $\bar{\sigma}$  означає проєкцію спіна, протилежну до  $\sigma$ )

$$\sum'_{ij\sigma} \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}} J(ikjk) \alpha_{i\sigma}^+ n_k \alpha_{j\sigma} + \sum'_{ij\sigma} (J(iiii) \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma} n_{i\bar{\sigma}} + e.c.) \quad (2.5)$$

(узагальнення гамільтоніана Габбарда шляхом введення оператора кореляційного переходу загального типу (2.5) було зроблено в ро-

боті [7]). Операторна структура (2.5) описує перенос електрона з вузла  $j$  на вузол  $i$ , викликаний електрон-електронною взаємодією - кореляційний перенос (в додаток до "зонного" переносу  $t(ij)\alpha_{i\sigma}^+\alpha_{j\sigma}$ ). Кореляційний перенос можна представити, як видно із (2.5), у вигляді двох доданків: кореляційний перенос першого типу - перший доданок у виразі (2.5) і кореляційний перенос другого типу - другий доданок у (2.5).

Характерна властивість переходів другого типу та, що вони відбуваються за участю двократно зайнятих вузлів (як буде показано далі, це приводить до відсутності електрон-діркової симетрії у вузьких зонах провідності та ряду важливих відмінностей даної моделі від запропонованих раніше).

Кореляційний перенос електронів першого типу, на відміну від другого, не корельований двократно зайнятими вузлами, між якими здійснюється перенос, а лише заселеністю інших вузлів. Врахувати останнє можна, прийнявши наявність цієї заселеності як своєрідне середнє поле, яке корелює перенос електронів. У відповідності із цим видно, що першу суму в (2.5) можна представити у формі "стандартного" переносу з ефективним інтегралом переносу, залежним від концентрації електронів у зоні:

$$\sum_{ij\sigma} T_1(ij)\alpha_{i\sigma}^+\alpha_{j\sigma}, \quad (2.6)$$

де

$$T_1(ij) = n \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}} J(ikjk), \quad (2.7)$$

а  $n = \langle n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} \rangle$ . Важливо відмітити, що цей перехід є точним в гомеоплярній границі, коли  $n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} = 1$ . Зауважимо, що наближене врахування кореляційного переносу другого типу по аналогії із наближенням (2.6) можна провести лише для випадку слабких кореляцій.

Таким чином, гамільтоніан (2.4) набуває остаточної форми

$$\begin{aligned} H = & -\mu \sum_{i\sigma} \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{i\sigma} + \sum'_{ij\sigma} t_{ij}(n) \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma} + \\ & + \sum'_{ij\sigma} (T(ij)\alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma} n_{i\bar{\sigma}} + e.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \\ & + \frac{1}{2} \sum'_{ij\sigma\sigma'} J(ij)\alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma'}^+ \alpha_{i\sigma'} \alpha_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum'_{ij\sigma\sigma'} V(ij)n_{i\sigma} n_{j\sigma'}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

де

$$t_{ij}(n) = t(ij) + n \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}} J(ikjk) \quad (2.9)$$

- ефективний інтеграл переносу між найближчими сусідами у розглядуваній моделі.

Якщо у виразі (2.8) знехтувати всіма матричними елементами, за виключенням  $t(ij)$  і  $J(iiii)$ , то отримується гамільтоніан Габбарда.

Перехід від загальної форми гамільтоніана (2.8) до гамільтоніана Габбарда, тобто врахування лише внутрішньоатомного відштовхування, звичайно аргументується малістю величин  $J(iijj)$ ,  $J(ikjk)$ ,  $J(ijji)$  і  $J(ijij)$  в порівнянні із  $J(iiii)$ . Проте, врахування цих матричних елементів може виявитися принципово важливим як з точки зору побудови послідовної теорії кореляційних ефектів в матеріалах з вузькими зонами провідності (ВЗП), так і для інтерпретації спостережуваних особливостей фізичних властивостей цих матеріалів [7-10].

Нехтування міжатомною обмінною взаємодією виправдується, з однієї сторони малістю  $J(ij)$  не тільки у порівнянні з  $U$ , але і з інтегралом переносу  $t(ij)$ , з іншої - можливістю стабілізації феромагнітного впорядкування у ВЗП за рахунок "трансляційного" механізму обміну. Не торкаючись тут проблемного питання про можливість реалізації феромагнетизму в однозонній моделі Габбарда, відзначимо, проте, що у ВЗП (незважаючи на те, що  $|t(ij)| \gg J(ij)$ ) внесок в енергію системи від трансляційної частини енергії може виявитися меншим, ніж внесок від енергії міжатомної обмінної взаємодії. Дійсно, в частково заповненій ВЗП (при  $U \gg |t(ij)|$ ) внесок в "трансляційну" частину енергії основного стану  $\sim n\delta w$  ( $\delta$  - ступінь відхилення від половинного заповнення ВЗП,  $n$  - середнє число електронів на вузол,  $w$  - напівширина зони провідності) [9], а внесок в енергію основного стану від обмінної взаємодії  $\sim zn^2 J$  ( $J$  - обмінний інтеграл між найближчими сусідами,  $z$  - число найближчих сусідів). Видно, що у ВЗП, близькій до половинного заповнення ( $\delta \rightarrow 0$ ), внесок у енергію системи від міжатомної обмінної взаємодії буде визначальним. Зокрема, в нелегованих мотт-габбардівських ферромагнетиках магнітне впорядкування стабілізується виключно міжатомною обмінною взаємодією.

Врахування міжатомної кулонівської взаємодії є принципово важливим для розуміння природи зарядового впорядкування у матеріалах із ВЗП.

Нарешті, нехтування кореляційним переносом (2.5) викликано

оцінкою матричних елементів [4]. При цьому, проте, випускається з поля зору та обставина, що (2.5) описує міжвузлові переходи, тобто матричні елементи  $J(ikjk)$  мають зміст інтегралів переносу. Тому врахування (2.5) приводить до перенормування трансляційних процесів, описуваних зонною частиною гамільтоніана (2.1). При цьому  $t(ij)$ ,  $T(ij)$ ,  $T_1(ij)$  ( $t(ij) < 0$ ,  $T(ij) > 0$ ,  $T_1(ij) > 0$ ) – величини одного порядку.

Якщо виконуються умови, при яких пряму обмінну взаємодію і міжатомне кулонівське відштовхування можна врахувати відповідним перенормуванням хімпотенціалу (ферромагнітне та зарядове впорядкування відсутнє), то гамільтоніан (2.8) набуде вигляду

$$H = -\mu \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} + \sum'_{ij\sigma} t_{ij}(n) \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma} + \sum'_{ij\sigma} (T(ij) \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma} n_{i\bar{\sigma}} + e.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}; \quad (2.10)$$

(Якщо у виразі (2.10) знехтувати кореляційним переносом другого типу, то отримується гамільтоніан моделі вузькозонного матеріалу, який для випадку сильних внутрішньоатомних кореляцій детально розглянутий у роботах [10-11]).

Як відмічалось, особливістю моделі матеріалу із вузькою зоною провідності, описуваною гамільтоніаном (2.8), є врахування (як принципово важливих) міжвузельних переходів електронів, зумовлених електрон-електронною взаємодією, а також міжатомних кулонівської та обмінних взаємодій. У цьому зв'язку доречно вказати на наступне. Формально кореляційний перенос вводився в ряді робіт, починаючи з піонерської роботи С. Шубіна і С. Вонсовського [1]; на можливе перенормування "зонного" переносу за рахунок кореляційного переносу було вказано в роботах [2, 15, 16]. Вперше на важливу роль кореляційного переносу у вузьких зонах провідності, коли адекватним є опис за допомогою аналогів габбардівських підзон, було вказано в роботі [8], де, зокрема, показано, що для вузьких енергетичних зон властива електрон-діркова асиметрія та можливе суттєве перенормування ширин дозволених зон, пов'язаних із переносом у "підзонах дірок і двійок". Цей підхід розвивався далі в роботах [9-11], де було показано, що ряд властивостей вузькозонних матеріалів можна інтерпретувати саме використовуючи представлення про кореляційний перенос та викликану ним електрон-діркову асиметрію у вузьких енергетичних зонах.

В ряді робіт останнього часу [17-19] кореляційний перенос (другого типу - за прийнятою тут термінологією) розглядається як

взаємодія, за рахунок якої реалізується нефононний механізм надпровідності у матеріалах з вузькими зонами провідності. При цьому отримується ефективний концентраційно залежний перенос (формально аналогічний до ефективного переносу першого типу (2.6)), на основі чого інтерпретується, зокрема, "виділеність" діркових надпровідників з високою температурою надпровідного переходу. Проте такий підхід до врахування кореляційного переносу (2-го типу) виправданий лише для слабких внутрішньоатомних кореляцій. Для випадку ж сильних внутрішньоатомних взаємодій використання наближення середнього поля приводить до невірних якісних результатів. Так, наприклад, для випадку  $n < 1$  при виконанні умови сильної кореляції кореляційний перенос 2-го типу взагалі не дає внеску у трансляційну енергію систему, і інтеграл переходу у "підзоні дірок" повністю визначається ефективним інтегралом переносу,  $t_{ij}(n)$ , тоді як наближення Гартрі-Фока приводить до перенормування, позбавленого фізичного сенсу:

$$t_{ij}(n) \rightarrow t_{ij}(n) + nT(ij). \quad (2.11)$$

### 3. Ефективні гамільтоніани моделі. Випадки слабкої і сильної взаємодії

#### 3.1. Слабка внутрішньоатомна взаємодія

Для скорочення викладу скористуємося гамільтоніаном моделі (2.10). Якщо внутрішньоатомна взаємодія порівняно слабка ( $U < |t_{ij}(n)|$ ), то електрон-електронні взаємодії можна врахувати в наближенні Гартрі-Фока

$$n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} = n_{\uparrow} n_{i\downarrow} + n_{\downarrow} n_{i\uparrow}, \quad (3.1)$$

$$\alpha_{i\sigma}^+ n_{i\bar{\sigma}} \alpha_{j\sigma} = n_{\bar{\sigma}} \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma} + \langle \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma} \rangle n_{i\bar{\sigma}},$$

де середні  $\langle n_{i\sigma} \rangle = n_{\sigma}$  вважаємо незалежними від номера вузла, що означає обмеження просторово-однорідним розподілом заряду і магнітного моменту електронів. Із врахуванням (3.1) гамільтоніан (2.10) набуде вигляду

$$H = \sum'_{ij\sigma} \epsilon_{\sigma}(ij) \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma}, \quad (3.2)$$

де

$$\epsilon_{\sigma}(ij) = -\mu + \beta_{\sigma} + \frac{n_{\bar{\sigma}} U}{2} + t_{ij}(n\sigma); \quad (3.3)$$

$$\beta_\sigma = \frac{2}{N} \sum_{ij} T(ij) \langle \alpha_{i\bar{\sigma}}^+ \alpha_{j\bar{\sigma}} \rangle, \quad (3.4)$$

$$t_{ij}(n\sigma) = t_{ij}(n) + 2n_{\bar{\sigma}} T(ij). \quad (3.5)$$

Суттєва відмінність одночастинкового енергетичного спектру електронів, описуваних (3.2), від спектру в моделі Габбарда (для слабкої взаємодії) полягає в залежності ефективного інтеграла переносу від концентрації електронів і намагніченості, а також в наявності спін-залежного зсуву центра зони, зумовленого кореляційним переносом другого типу. Останнє може суттєво модифікувати теорію ферромагнетизму в моделі колективізованих електронів. Використання (3.2) дозволяє пояснити особливості залежності енергії зв'язку від атомного номера в перехідних металах (п.5).

### 3.2. Сильна внутрішньоатомна взаємодія.

Для типових вузькозонних матеріалів типу антиферромагнітних металооксидів виконується умова  $U \gg t(ij)$ . В цьому випадку гамільтоніан (2.5) можна представити у вигляді, зручному для подальшого математичного дослідження, користуючись модифікованою формою полярної моделі, запропонованою в роботі [12]. У згоді з цим перейдемо в (2.5) від електронних операторів до їх "конфігураційного" представлення за формулами [12, 13]:<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} a_{i\uparrow}^+ &= X_i^{\uparrow 0} - X_i^{2\downarrow}, & a_{i\uparrow} &= X_i^{0\uparrow} - X_i^{\downarrow 2}, \\ a_{i\downarrow}^+ &= X_i^{\downarrow 0} + X_i^{2\uparrow}, & a_{i\downarrow} &= X_i^{0\downarrow} + X_i^{\uparrow 2}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

де  $X_i^{kl}$  – оператори переходу вузла із стану  $|l\rangle$  в стан  $|k\rangle$  (в "представленні Габбарда"  $X_i^{kl}$  – оператори Габбарда [14], в "представленні Шубіна-Вонсовського" – це відповідні пари операторів Шубіна-Вонсовського [12]); в стані  $|0\rangle$  на вузлі відсутній електрон (дірка), в стані  $|2\rangle \equiv |\uparrow\downarrow\rangle$  на вузлі знаходяться два електрони з протилежними спінами (двійка), стан  $|\sigma\rangle$  відповідає однократно зайнятим вузлам. Маємо

$$H = H_0 + H_1 + H'_1 + H_{ex}, \quad (3.7)$$

<sup>1</sup>Початково в роботах [12, 13] вводилися позначення для операторів переходу вузла  $B_{kl}^i$ . Тут використовуються загальноприйняті тепер позначення  $X_i^{kl}$ , а також більш зручне позначення станів  $|ik\rangle$ .

де

$$H_0 = -\mu \sum_i \left( X_i^\uparrow + X_i^\downarrow + 2X_i^2 \right) + U \sum_i X_i^2 + \quad (3.8)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{ij} V(ij) (1 - X_i^0 + X_i^2) (1 - X_j^0 + X_j^2),$$

$$H_1 = \sum'_{ij\sigma} t_{ij}(n) X_i^{\sigma 0} X_j^{0\sigma} + \sum'_{ij\sigma} \tilde{t}_{ij}(n) X_i^{2\sigma} X_j^{\sigma 2}, \quad (3.9)$$

$$H'_1 = \sum'_{ij\sigma} \left( t'_{ij}(n) \left( X_i^{\downarrow 0} X_j^{\uparrow 2} - X_i^{\uparrow 0} X_j^{\downarrow 2} \right) + e.c. \right), \quad (3.10)$$

$$H_{ex} = -\frac{1}{2} \sum'_{ij\sigma} J(ij) \left( (X_i^\sigma + X_i^2) (X_j^\sigma + X_j^2) + X_i^{\sigma\bar{\sigma}} X_j^{\sigma\bar{\sigma}} \right); \quad (3.11)$$

$X_i^k$  – оператор числа  $|k\rangle$ -станів на вузлі,

$$\tilde{t}_{ij}(n) = t_{ij}(n) + 2T(ij), \quad (3.12)$$

$$t'_{ij}(n) = t_{ij}(n) + T(ij). \quad (3.13)$$

Доцільність конфігураційного представлення зумовлена, зокрема, тим, що взаємодія на одному центрі задана в діагональній формі, а ефекти внутрішньоатомної взаємодії, які корелюють міжвузельний перенос електронів, враховується операторною структурою  $H_1$  і  $H'_1$ .

$H_1$  описує перехід  $|j\sigma\rangle$ -конфігурацій у  $|i0\rangle$ -конфігурації і  $|j\uparrow\downarrow\rangle$ -конфігурацій у  $|j\sigma\rangle$ -конфігурації (сусідніх вузлів), які формують відповідно  $\sigma - 0$ -підзону ("підзона дірок") і  $\uparrow\downarrow - \sigma$ -підзону – "підзону двійок" (аналоги "нижньої" і "верхньої" габбардівських підзон).

$H'_1$  описує переходи між  $\sigma - 0$ - і  $\uparrow\downarrow - \sigma$ -підзонами (процеси парного народження і знищення дірок і двійок). Ці переходи на відміну від "трансляційних", описуваних  $H_1$ , – "активаційні".

Якщо в гамільтоніані (3.7) знехтувати міжатомними кулонівською і обмінною взаємодіями, то приходимо до гамільтоніана, операторний вираз якого має таку ж операторну структуру, що і гамільтоніан Габбарда, проте, на відміну від останнього, де інтеграли переносу в  $\sigma - 0$ - і  $\uparrow\downarrow - \sigma$ -підзонах і "міжзонні" інтеграли переходу – одна і та ж величина, в розглядуваній моделі ці величини по-перше – концентраційно залежні, а по-друге – відрізняються один від одного. В цьому випадку маємо своєрідну "несиметричну" модель Габбарда, властивості якої можуть суттєво відрізнятися від властивостей моделі Габбарда. Тут можна бачити формальну аналогію між моделлю, описаною гамільтоніаном (3.7) і "двохконфігураційною моделлю" Ірхіна [20].

Врахуємо  $H'_1$  за допомогою форми теорії збурень, запропонованої у роботі [12]. У згоді з цим здійснимо канонічне перетворення

$$\tilde{H} = e^s H e^{-s}, \quad (3.14)$$

де

$$S = \sum_{ij} \left( L(ij) \left( X_i^{\uparrow 0} X_j^{\downarrow 2} - X_j^{\downarrow 0} X_i^{\uparrow 2} \right) - e.c. \right). \quad (3.15)$$

Якщо обмежитися у виразі (3.14) величинами другого порядку малості ( $S$  – величина першого порядку малості), то

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & H_0 + H_1 + H'_1 + [SH_0] + \\ & + [SH_1] + [SH'_1] + \frac{1}{2} [S[SH_0]]. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Приймемо умову виключення ”активаційних” процесів

$$H'_1 + [SH_0] = 0. \quad (3.17)$$

Якщо врахувати міжатомну кулонівську взаємодію в наближенні середнього поля, то

$$L(ij) = t'_{ij}(n)/\Delta, \quad (3.18)$$

де

$$\Delta = U - V + zV (\langle X_i^0 \rangle + \langle X_i^2 \rangle) \quad (3.19)$$

– енергія активації пари дірка-двійка ( $V$  величина кулонівської взаємодії між найближчими сусідами).

Складові комутатора  $[SH_1]$  мають операторну структуру подібну до структури  $H'$ , але з ”інтегралами переносу” другого порядку малості; в розглядуваному наближенні вони не дають внеску в  $\tilde{H}$ . Таким чином, для випадку, коли  $\sigma$ -0- і  $\uparrow\downarrow$ - $\sigma$ -підзони розділені енергетичної щільною і  $t'_{ij}(n) \ll \Delta$  вихідний гамільтоніан (2.5) можна представити у вигляді

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & H_0 + \sum'_{ij} t_{ij}(n) X_i^{\sigma 0} X_j^{0\sigma} + \\ & + \sum'_{ij\sigma} \tilde{t}_{ij}(n) X_i^{2\sigma} X_j^{\sigma 2} + H_{ex} + \tilde{H}_{ex} + \tilde{H}_t, \end{aligned} \quad (3.20)$$

де

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{ex} = & -\frac{1}{2} \sum'_{ij\sigma} \tilde{J}(ij) (X_i^{\sigma} X_j^{\bar{\sigma}} - \\ & - X_i^{\sigma \bar{\sigma}} X_j^{\bar{\sigma} \sigma} - X_i^2 X_j^0), \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_t = & -\frac{1}{2} \sum'_{ijk\sigma} J(ijk) (X_i^{\sigma 0} X_j^{\bar{\sigma}} X_k^{0\sigma} - X_i^{\sigma 0} X_j^{\bar{\sigma} \sigma} X_k^{0\bar{\sigma}}) \\ & -\frac{1}{2} \sum'_{ijk\sigma} J(ijk) (X_i^{2\sigma} X_j^{\sigma \bar{\sigma}} X_k^{\bar{\sigma} 2} - X_i^{2\sigma} X_j^{\bar{\sigma}} X_k^{\sigma 2}); \end{aligned} \quad (3.22)$$

тут

$$\tilde{J}(ij) = 2t'_{ij}(n)t'_{ij}(n)/\Delta \quad (3.23)$$

– інтеграл непрямого (через полярні стани) обміну,

$$J(ijk) = 2t'_{ij}(n)t'_{jk}(n)/\Delta \quad (3.24)$$

– інтеграл непрямого переносу заряду в  $\sigma$ -0-  $\uparrow\downarrow$ - $\sigma$ -підзонах; в сумах (3.22) вузли  $i$  та  $k$  – найближчі до вузла  $j$ .

Виключення процесів парного народження і знищення дірок і двійок (у першому порядку по інтегралу переносу  $t'_{ij}(n)$ ) приводить до появи у виразі для ефективного гамільтоніана (ЕГ) двох доданків, один з яких  $\tilde{H}_{ex}$  описує непряму обмінну взаємодію (надобмін), другий –  $\tilde{H}_t$  – непрямий перенос електронів (який по аналогії з надобміном можна класифікувати як надперенос). ЕГ (3.20) узагальнює ЕГ, отриманий в [12] для моделі Габбарда. Відмінність ЕГ (3.20) від узагальнених форм  $t$  –  $J$ -моделей ([12], [21], [22]) зумовлена 1) концентраційною залежністю інтегралів переносу в  $\sigma$ -0-і  $\uparrow\downarrow$ -0-підзонах, 2) відмінністю між собою вказаних інтегралів переносу (відсутність електрон-діркової симетрії, див. п. 4), 3) нестандартною формою інтегралів надобміну і надпереносу (наявність концентраційної залежності в інтегралах переносу, вираз (3.19) для  $\Delta$ ). Відмічені особливості ЕГ моделі виявляється корисними для інтерпретації особливостей фізичних властивостей вузькозонних матеріалів (див. п.5).

#### 4. Перехід діелектрик–метал

Поза рамками наближень, розглянутих в п.2, залишається область параметрів, для яких ширина ”незбуреної зони”  $2w = 2z|t(ij)|$  і величина кулонівського відштовхування близькі. З фізичних міркувань тут слід очікувати перехід діелектрик-метал (мається на увазі, що  $n = 1$ ). Хоча вирішенню проблеми енергетичної щільності в одночастинковому енергетичному спектрі і присвячена велика кількість робіт, питання коректного опису переходу діелектрик-метал залишається в центрі уваги дослідників (див., напр. огляд [6]).

Наявність енергетичної щільності в трьохмірному випадку при будь-яких співвідношеннях між  $w$  і  $U$  – одна з найсерйозніших

вад наближення Габбард-1 [4]. Вважається, що проблема енергетичної щільності знімається покращенням наближенням Габбарда [23] (Габбард-3), яке приводить до переходу діелектрик-метал. Проте і це наближення має суттєві [6, 24] недоліки.

Нижче пропонується новий підхід до розгляду одночастинкового енергетичного спектру вузькозонних систем, який приводить до коректного опису переходу діелектрик-метал. Підхід ґрунтується на використанні варіанту методу наближеного вторинного квантування в узагальненому наближенні Гартрі-Фока [25].

Будемо виходити із гамільтоніана (2.5), записаного в "конфігураційній" формі (3.7). Прийmemo, що будь-який тип електронного впорядкування відсутній (в цьому випадку врахування міжатомних взаємодій в наближенні середнього поля приводить до перенормування хімпотенціалу).

Введемо одноелектронну функцію Гріна

$$G_{pp'}^\sigma(E) = \ll \alpha_{p\sigma} | \alpha_{p'\sigma}^\dagger \gg \quad (4.1)$$

і перейдемо від електронних операторів до конфігураційного представлення за формулами (3.6). Тоді замість (4.1) матимемо чотири (для заданого значення  $\sigma$ ) функції Гріна, записані за допомогою  $X_i^{kl}$ -операторів.

Рівняння для функції Гріна  $\ll X_p^{0\sigma} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg \epsilon$

$$(E + \mu) \ll X_p^{0\sigma} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg = \frac{\delta_{pp'}}{2\pi} \langle X_p^\sigma + X_p^0 \rangle + \ll [X_p^{0\sigma}, H_1] | X_{p'}^{\sigma 0} \gg + \ll [X_p^{0\uparrow}, H_1'] | X_{p'}^{\sigma 0} \gg. \quad (4.2)$$

Для отримання замкнутої системи рівнянь прийmemo, у згоді із узагальненим наближенням Гартрі-Фока, що

$$[X_p^{0\sigma}, H_1] = \sum_j \epsilon^\sigma(pj) X_j^{0\sigma}, \quad (4.3)$$

$$[X_p^{0\uparrow}, H_1'] = \sum_j \epsilon_1^\sigma(pj) X_j^{\bar{\sigma} 2}, \quad (4.4)$$

де  $\epsilon^\sigma(pj)$  і  $\epsilon_1^\sigma(pj)$  – неоператорні вирази. Вибір представлення комутаторів у формі (4.3) і (4.4) підказує операторна структура цих комутаторів, яка відображає енергетичну нееквівалентність процесів переносу, заданих виразами  $H_1$  і  $H_1'$ . Із врахуванням (4.3) і (4.4) рівняння (4.2) набуде форми

$$(E + \mu) \ll X_p^{0\sigma} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg = \frac{\delta_{pp'}}{2\pi} \langle X_p^\sigma + X_p^0 \rangle + \quad (4.5)$$

$$\sum_j \epsilon^\sigma(pj) \ll X_j^{0\sigma} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg + \sum_j \epsilon_1^\sigma(pj) \ll X_j^{\bar{\sigma} 2} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg$$

$\epsilon^\sigma(pj)$  і  $\epsilon_1^\sigma(pj)$  знайдемо із виразів (4.3) і (4.4) антикомутуючи їх відповідно із  $X_k^{\sigma 0}$  і  $X_k^{2\bar{\sigma}}$ . Маємо:

$$\begin{aligned} \epsilon^\sigma(pk) [X_k^\sigma + X_k^0] &= [X_p^\sigma + X_p^0] [X_k^\sigma + X_k^0] t_{pk}(n) + \\ &+ X_k^{\bar{\sigma}\sigma} X_p^{\bar{\sigma}\sigma} t_{pk}(n) - \delta_{pk} \sum_j t_{kj}(n) X_k^{\bar{\sigma} 0} X_j^{0\bar{\sigma}} + \\ &+ \delta_{pk} \sum_j \tilde{t}_{jp}(n) X_j^{2\sigma} X_k^{\sigma 2} - X_k^{20} X_p^{02} \tilde{t}_{kp}(n), \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_1^\sigma(pk) [X_k^{\bar{\sigma}} + X_k^2] &= - [X_p^{\bar{\sigma}} + X_p^2] [X_k^{\bar{\sigma}} + X_k^2] t'_{pk}(n) + \\ &+ X_p^{\bar{\sigma}\sigma} X_k^{\bar{\sigma}\sigma} t'_{pk}(n) - \delta_{pk} \sum_j t'_{jk}(n) X_j^{\bar{\sigma} 0} X_k^{0\bar{\sigma}} + \\ &+ \delta_{pk} \sum_j t'_{pj}(n) X_k^{2\sigma} X_j^{\sigma 2} - X_k^{20} X_p^{02} t'_{pk}(n). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Подібно до цього рівняння для функції Гріна  $\ll X_p^{\bar{\sigma} 2} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg$  можна подати як

$$(E + \mu - U) \ll X_p^{\bar{\sigma} 2} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg = \sum_j \tilde{\epsilon}^\sigma(pj) \ll X_j^{\bar{\sigma} 2} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg + \sum_j \tilde{\epsilon}_2^\sigma(pj) \ll X_j^{0\sigma} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg, \quad (4.8)$$

де  $\tilde{\epsilon}^\sigma(pj)$  і  $\tilde{\epsilon}_2^\sigma(pj)$  визначаються за допомогою виразів, аналогічних до (4.3) і (4.4).

У такий спосіб отримується замкнута система рівнянь для функцій Гріна  $\ll X_p^{0\sigma} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg$  і  $\ll X_p^{\bar{\sigma} 2} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg$ . Задача зводиться в результаті до знаходження величин  $\epsilon(pj)$ ,  $\tilde{\epsilon}(pj)$ ,  $\epsilon_1(pj)$  і  $\epsilon_2(pj)$  (індекси  $\sigma$  опущені, оскільки магнітне впорядкування відсутнє). Стандартний спосіб визначення цих величин полягає в усередненні виразів типу (4.6) і (4.7). Це приводить до широко вживаних наближень Габбарда [4], Гарріса-Ланга [21], Рот [26]. Проте вказані наближення для добре визначеного стану мотт-габбардівського діелектрика ( $n = 1$ ,  $U \rightarrow \infty$ ) не приводять до закону Кюрі для магнітної сприйнятливості (як і наближення Габбарда-3) [24]. Тут пропонується наступний спосіб визначення неоператорних величин  $\epsilon(pj)$ , в основі якого лежить варіант методу наближеного вторинного квантування, що поєднує ідею квазікласичного опису у традиційній формі полярної

моделі та метод середнього поля, використовуваний в останній час при розгляді "нефононої" надпровідності [27].

Реалізація запропонованого підходу для визначення величин  $\epsilon(pj)$  наступна. Як показано в роботі [12], представлення вузькозонного гамільтоніана за допомогою операторів Габбарда і операторів Шубіна-Вонсовського еквівалентні. При цьому

$$X_i^{kl} = \alpha_{ik}^+ \alpha_{il}, \quad (4.9)$$

де  $\alpha_{ik}^+$ ,  $\alpha_{il}$  – оператори Шубіна-Вонсовського (оператори народження і знищення відповідно  $|k\rangle$ -стану і  $|l\rangle$ -стану на вузлі  $i$ . Для немагнітного випадку і  $n = 1$

$$\begin{aligned} \langle \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{i\sigma} \rangle &= \frac{1-2c}{2}, \\ \langle \alpha_{i0}^+ \alpha_{i0} \rangle &= \langle \alpha_{i2}^+ \alpha_{i2} \rangle = c. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Фізична ідея, на якій ґрунтується запропоноване наближення, полягає в тому, що як у стані мотт-габбардівського діелектрика при  $T \neq 0$ , так і для випадку мотт-габбардівського напівметалу (коли підзони "дірок" і "двійок" слабо перекриваються)  $|\sigma\rangle$  стани (гомеополярна підсистема) можуть розглядатися як своєрідне класичне поле, в цьому ж наближенні оператори народження і знищення  $|0\rangle$  і  $|\uparrow\downarrow\rangle$ -станів також представляються відповідними квазікласичними виразами. Важливим моментом реалізації цієї ідеї у запропонованому підході є те, що, на відміну від традиційного підходу в полярній моделі (в якій у вихідному гамільтоніані певні оператори Шубіна-Вонсовського замінялися  $c$ -числами) тут квазікласичне наближення використовується, фактично, лише у кінцевому виразі для одночастинкового спектру, отриманому методом узагальненого наближення Гартрі-Фока.

Заміна у виразах (4.6) і (4.7) представлення Габбарда представленням Шубіна-Вонсовського з використанням

$$\begin{aligned} \alpha_{i\sigma}^+ &= \alpha_{i\sigma} = \left( \frac{1-2c}{2} \right)^{1/2}, \\ \alpha_{i0}^+ &= \alpha_{i0} = \alpha_{i2}^+ = \alpha_{i2} = c^{1/2} \end{aligned} \quad (4.11)$$

стверджує неоператорний характер  $\epsilon(pj)$  і  $\epsilon_1(pj)$ .

Особливості отриманого енергетичного спектру електронів зручно проілюструвати порівнянням його з габбардівським, тому обмежимося в (4.6) і (4.7) випадком, коли  $t_{ij}(n) = \tilde{t}_{ij}(n) = t'_{ij}(n)$  (це означає нехтування кореляційним переносом другого типу). За цієї

умови для фур'є-компонент  $\epsilon(pk)$  і  $\epsilon_1(pk)$  маємо:

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k}) &= (1-2c)t(\mathbf{k}), \\ \epsilon_1(\mathbf{k}) &= -2ct(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (4.12)$$

де  $t(\mathbf{k})$  – фур'є компонента інтеграла переносу  $t_{ij}(n)$  (при  $n = 1$ ). Фур'є-компонента функції Гріна  $\ll X_p^{0\sigma} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg$  визначається тепер із системи рівнянь (4.5) і (4.8)

$$\ll X_p^{0\sigma} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg_{\mathbf{k}} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{E + \mu - (1-2c)t(\mathbf{k})}{(E - E_1(\mathbf{k}))(E - E_2(\mathbf{k}))}, \quad (4.13)$$

де

$$\begin{aligned} E_{i,2}(\mathbf{k}) &= -\mu + \frac{U}{2} + (1-2c)t(\mathbf{k}) \mp \\ &\mp \frac{1}{2} (U^2 + (4ct(\mathbf{k}))^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Подібно до цього визначаються і три інші складові одноелектронної функції Гріна (4.1). В підсумку одноелектронна функція Гріна

$$G_{\mathbf{k}}(E) = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{A_{\mathbf{k}}}{E - E_1(\mathbf{k})} + \frac{B_{\mathbf{k}}}{E - E_2(\mathbf{k})} \right],$$

де

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{2} - \frac{2ct(\mathbf{k})}{(U^2 + (4ct(\mathbf{k}))^2)^{1/2}}, \\ B_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{2} + \frac{2ct(\mathbf{k})}{(U^2 + (4ct(\mathbf{k}))^2)^{1/2}}, \end{aligned} \quad (4.15)$$

причому при  $T = 0$  для концентрації дірок (двійок) отримується (за допомогою функції Гріна  $\ll X_p^{\sigma 2} | X_{p'}^{2\sigma} \gg$ ):

$$c = \frac{1}{4} + \frac{U}{32cw} \ln(1-4c), \quad (4.16)$$

(для  $2w > U$ ).

Видно, що функція Гріна (4.15) дає коректний перехід до зонної і атомної границь: якщо  $U = 0$ , то  $c = 1/4$  і  $G_{\mathbf{k}}(E)$  набуває зонної форми, якщо ж  $t(\mathbf{k}) \rightarrow 0$ , то отримується точна атомна границя.

Із виразів (4.14) видно, що енергетична щільність

$$\Delta E = -2w(1-2c) + (U^2 + (4cw)^2)^{1/2}. \quad (4.17)$$

Енергетична щільність зникає за умови  $2w \geq U$ . При заданих  $w$  і  $U$  щільність зникає за умови, що  $c < c_0$ , де

$$c_0 = \frac{1 - (U/2w)^2}{4} \quad (2w > U); \quad (4.18)$$



якщо ж  $c > c_0$  – реалізується діелектричний стан. Таким чином, запропонований підхід дозволяє описати перехід діелектрик-метал.

## 5. Відсутність електрон-діркової симетрії у вузьких енергетичних зонах

Розглянемо вузькозонну систему, в якій число плектронів  $n < 1$  і енергетичні підзони  $\sigma$ -0 і  $\uparrow\downarrow$ - $\sigma$  розділені щільною  $\Delta E$ . Тоді при температурах  $kT \ll \Delta E$  можна обмежитися розглядом лише нижньої,  $\sigma$ -0-підзони. Стан такої системи (легований мотт-габбардівський діелектрик - ЛМХД) буде описуватися тоді ЕГ (2.20), в якому потрібно покласти рівними нулю вирази, які описують перенос  $|\uparrow\downarrow\rangle$ -станів.

Нехай вузькозонна система знаходиться в стані ЛМХД з  $n > 1$ . З точки зору моделі Габбарда фізичні властивості обох систем ЛМХД, з  $n < 1$  і ЛМХД з  $n > 1$ , – однакові за умови  $\langle X_i^0 \rangle = \langle X_i^2 \rangle$ . Вказана особливість моделі Габбарда (двійкова-діркова, або електрон-діркова симетрія) є наслідком рівності інтегралів переходу в  $\sigma$ -0- і  $\uparrow\downarrow$ - $\sigma$ -підзонах. В запропонованій моделі інтеграли переносу в обох підзонах,  $t_{ij}(n)$  і  $\tilde{t}_{ij}(n)$ , можуть суттєво відрізнитися, причому при переході системи із стану ЛМХД з  $n < 1$  в стан ЛМХД з  $n > 1$  інтеграл переходу стрибкоподібно зменшується на величину  $2z|T(ij)|$  (і надалі зменшується із зростанням  $n$  за рахунок кореляційного переносу першого типу). Таким чином, властивості вузькозонних систем із сильною внутрішньоатомною взаємодією можуть сильно відрізнитися для випадків, коли  $n < 1$  і  $n > 1$  за рахунок суттєвої відмінності в ширинах підзон (двійкова-діркова, або електрон-діркова асиметрія).

Вказана нееквівалентність буде проявлятися, зокрема, в залежності провідності від ступеня заповнення підзон. В роботі [11] показано, що для ЛМХД провідність при  $n < 1$   $\sigma \sim cnw/(2-n)$ , а для  $n > 1$   $\tilde{\sigma} \sim d\tilde{w}(2-n)/n$ , ( $c = \langle X_i^0 \rangle$ ,  $d = \langle X_i^2 \rangle$ ). В області концентрацій електронів, для яких  $\partial\sigma/\partial n > 0$  ( $n < 1$ ) і  $\partial\tilde{\sigma}/\partial n > 0$  ( $n > 1$ ) маємо провідність  $n$ -типу, для  $\partial\sigma/\partial n < 0$ ,  $\partial\tilde{\sigma}/\partial n < 0$  – провідність  $p$ -типу. Видно, що  $n-p$ -тип провідності вузькозонної системи в режимі легovanого мотт-габбардівського діелектрика при зміні концентрації електронів від 0 до 2 змінюється тричі: в області першого та другого максимумів (якщо знехтувати кореляційним переносом, то це відповідно  $n_1 \simeq 0,6$  і  $n_2 \simeq 1,4$ ) та при  $n = 1$ . В області певного типу провідності вирази для провідності можуть бути представлені у вигляді формул Друде-Лоренца з ефективними масами, залежними від концентрації електронів [11].

Нееквівалентність  $n < 1$  і  $n > 1$  – випадків в концентраційній залежності  $\sigma(n)$  має експериментальне підтвердження. В роботі [28] показано, що в металооксидах, в яких  $3d$ -оболонка заповнена менше, ніж наполовину ( $Mn_2O$ ) провідність набагато вища, ніж у сполуках, в яких  $3d$ -оболонка заповнена наполовину і більше ( $MnO$ ,  $NiO$ ).

## 6. Застосування моделі до розгляду деяких властивостей вузькозонних матеріалів

Зупинимося коротко на можливості застосування отриманих вище результатів для пояснення деяких особливостей систем з вузькими енергетичними зонами.

1. Енергія зв'язку  $3d$ -металів. Енергію зв'язку в розглядуваній моделі можна означити виразом (випадок слабких та помірних внутрішньоатомних взаємодій)

$$E_z = - \sum_{k\sigma} \epsilon_{k\sigma} \langle \alpha_{k\sigma}^+ \alpha_{k\sigma} \rangle - \nu U, \quad (6.1)$$

де  $\epsilon_{k\sigma}$  – фур'є компонента  $\epsilon_\sigma(ij)$  виразу (3.3) (з якого потрібно вилучити доданок  $n_\sigma - U/2$ ), а  $\nu = n^2/4$  для  $n < 1$  і  $\nu = 1 - n + n^2/4$  для  $n > 1$ . Залежність енергії зв'язку від концентрації  $d$ -електронів в  $3d$ -системах можна знайти узагальненням (6.1) на випадок 5-ти еквівалентних  $d$ -підзон. Отриманий результат пояснює особливості залежності енергії зв'язку від атомного номера – мінімум для Mn і наявність двох нееквівалентних максимумів (V, Co) (наслідок врахування кореляційного переносу).

2. Перехід метал-діелектрик під дією зовнішніх впливів. Із виразу (4.20) видно, що енергетична щільність зростає при заданих  $U$  і  $w$  (сталій тиск) із зростанням концентрації носіїв струму. Таке зростання може бути викликано, зокрема, і за рахунок збільшення температури; умова металічності  $c < c_0$  при цьому може перестати виконуватися. Отримана температурна залежність  $\Delta E$  може пояснити спостережувані [29, с.228] переходи у  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  і  $NiS_2$  із стану парамагнітного металу до стану мотт-габбардівського діелектрика з підвищенням температури.

Концентраційна залежність  $\Delta E$  вказує на можливість наступних "вузькозонних ефектів", які дозволяють керувати переходом діелектрик-метал за допомогою магнітного поля та через фотоефект. Так, сильне магнітне поле може привести до зменшення  $c$  [11], що ініціюватиме перехід із стану парамагнітного діелектрика до металічного парамагнетика. Навпаки, збільшення  $c$  за рахунок

фотоэффекту стимулюватиме зворотний перехід – метал-діелектрик аналогічно температурному впливу.

3. Зміна  $n$ - $p$  типу провідності. Відмічена в п.4 зміна типу провідності поблизу половинного заповнення вихідної зони узгоджується із спостережуваною для ряду сполук, наприклад у  $\text{VO}_x$ ; в рамках використовуваної в цій роботі моделі стан мотт-габбардівського діелектрика тут при  $x = 0$  відповідає концентрації  $n = 1$  (що моделює наполовину заповнену  $t_{2q}$ -зону). При  $x > 1$  у  $\text{VO}_x$  проявляються "дірки" ( $\text{V}^{3+}$ ), а при  $x < 1$  – "двійки" ( $\text{V}^+$ ). У згоді із викладеним у п.4 експеримент [29, с.286] вказує на перехід при  $x \simeq 1$  від провідності  $p$ -типу (при  $x > 1$ ) до провідності  $n$ -типу (при  $x < 1$ ). Аналогічно зміна типу провідності спостерігається і в сполуці  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_3$  [30, с.416].

4. Концентраційна залежність енергії активації. За рахунок концентраційної залежності параметрів енергетичного спектру в  $\sigma$ -0 і  $\uparrow\downarrow$ - $\sigma$  -підзонах при переході системи із стану з  $n < 1$  до стану  $n > 1$  енергія активації повинна різко змінюватися поблизу  $n = 1$ . При цьому в залежності від взаємного розміщення  $\sigma$ -0 і  $\uparrow\downarrow$ - $\sigma$ -підзон відносно інших актуальних зон можливе як зростання енергії активації, так і зменшення. Така різка зміна енергії активації дійсно спостерігається у сполуках  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  [30, с.485] та  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  [28].

## Література

- [1] S.Schubin, S.Wonsowsky, Proc.Roy.Soc. **A145**, 159 (1934).
- [2] М.М.Боголюбов. Лекції з квантової статистики (Радянська школа, Київ, 1948).
- [3] N.F.Mott. Proc.Phys.Soc. **62**, 416 (1949).
- [4] J.Hubbard. Proc.Roy.Soc. **A281**, 238 (1963).
- [5] P.W.Anderson. Phys.Rev. **124**, 41 (1963).
- [6] Ю. А. Изюмов. Успехи физ. наук. **165**, 403 (1995).
- [7] L.Didukh. Ukrainian-French Symposium "Condensed Matter: Science and Industry". Abstracts, p. 275 (Lviv, 1993).
- [8] Л. Д. Дидух. Физ. тв. тела. **13**, 1217 (1977).
- [9] Л. Д. Дидух, В. Д. Дидух. Упорядоченные состояния в материалах с узкими зонами проводимости (Вища школа, Львів, 1980).
- [10] Л. Д. Дидух. В кн.: Механизмы двухэлектронной динамики электронов в неорганических материалах. с.166–185 (Москва, 1990).
- [11] Л. Д. Дидух. Корреляционные эффекты в материалах с неэквивалентными хаббардовскими подзонами (Препринт Инст. физ.

- конд. сист. АН України, Львів, ИФКС-92-9Р, 1992).
- [12] Л. Д. Дидух, И. В. Стасюк. Укр.физ. журн. **13**, 899 (1968).
  - [13] Л. Д. Дидух, И. В. Стасюк. Физ. металлов и металловед. **26**, 582 (1968).
  - [14] J.Hubbard. Proc. Roy. Soc. **A285**, 542 (1965).
  - [15] С. В. Вонсовский, М. С. Свирский. Журн. эксп. и теор. физ. **35**, 1447 (1958).
  - [16] L.G.Caron, Pratt. G.W. Rev.Mod.Phys. **40**, 802 (1968).
  - [17] J.E.Hirsch. Phys. Rev. B. **39**, 11515 (1984).
  - [18] J.E.Hirsch. Physica B. **163**, 291 (1990).
  - [19] Л. Д. Дидух. Сверхпроводящие электронные корреляции в узких зонах проводимости (Препринт Инст. теор. физ. АН Украины, ИТФ-89-22р, Киев, 1989).
  - [20] Ю. П. Ирхин. Физ. тв. тела. **35**, 1432 (1993).
  - [21] A.V.Harris and V.Lange. Phys.Rev. **157**, 295 (1967).
  - [22] K.A.Chao, J.Spalek, A.Oles. J.Phys.C. **10**, L271 (1977).
  - [23] J.Hubbard. Proc.Roy.Soc. **A281**, 401 (1964).
  - [24] A.Kawabata. Progr.Theor.Phys. **48**, 1793 (1972).
  - [25] Д. Н. Зубарев, Ю. Г. Рудой. Успехи физ. наук. **163**, 103 (1993).
  - [26] L.Roth. Phys.Rev. **184**, 451 (1969).
  - [27] A.Ruckenstein, F.J.Hirschfeld and J.Happel. Phys. Rev. B. **38**, 5142 (1988).
  - [28] G.H.Jonker. Journ.Phys.Chem.Solids. **9**, 165 (1959).
  - [29] Н. Ф. Мотт. Переходы метал-изолятор (Наука, Москва, 1979).
  - [30] С. Крупицка. Физика ферритов. т.2. (Мир, Москва, 1976).

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Леонід Дмитрович Дідух

МОДЕЛЬ ВУЗЬКОЗОННОГО МАТЕРІАЛУ З ЕЛЕКТРОН-ДІРКОВОЮ АСИМЕТРІЄЮ

Роботу отримано 25 жовтня 1996 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені