

УДК 54.123

КВАНТОВО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СОСТОЯНИЯ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ПЕРОВСКИТОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Л.И. ГУРСКИЙ, Г.В. КРЫЛОВА

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
П. Бровки 6, Минск 220013, Беларусь

Белорусский государственный университет,
Независимости 4, Минск 220030, Беларусь

Поступила в редакцию 30 января 2014

Предложены квантово-статистическое описание когерентных дипольно-активных состояний и квантово-кинетическая теория состояния смешанной валентности металлических центров перовскитовых сегнетоэлектриков. Для слоистых перовскитов с линейным электронным спектром это позволило установить квадратичную зависимость распределения зарядовой плотности от импульса и объяснить стабилизацию вектора дипольной поляризации резонанса между $d(f)$ - и $s(p)$ -электронными состояниями.

Ключевые слова: квантовые процессы, перовскитовые сегнетоэлектрики, когерентное состояние, поляризация.

Введение

Одной из особенностей строения перовскитовых керамик является гексагональная симметрия плоскостей и магнитоупорядочение в слоях. Транспорт электрического заряда в сложных перовскитовых оксидах происходит в слоях толщиной 100–200 нм. Сверхтонкие пленки с перовскитовой структурой и с толщиной $L \leq 10$ нм и нанотрубки из твердых растворов $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) и других диаметром 3,2 нм, как правило, обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Перовскитовая ферроэлектрическая пленка имеет критическую толщину, уменьшение которой вызывает исчезновение спонтанно-поляризованных областей с взаимно антипараллельной конфигурацией доменов (рефлексы на дифракционных картинах для пленок PbTiO_3 появляются, начиная с толщин в 4 элементарные ячейки) [1]. Было показано [2], что описание электрических и упругих свойств можно проводить независимо, например, для тонких пленок и нанотрубок $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ и BaTiO_3 . Для перовскитового сегнетоэлектрика $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$ (PLZT) различают три различные фазы в процессе охлаждения/нагрева в широком интервале температур: 1 – параэлектрическая фаза, представляющая собой полностью неполярный слой, выше температуры Бернса (Burns) T_B ($T > T_B$), 2 – ферроэлектрическая фаза, представляющая собой полностью полярный слой с макро- или наномасштабной спонтанно поляризованной доменной структурой, ниже так называемой «температуры замораживания» T_f ($T < T_f$), и 3 – фаза релаксации (релаксаторное состояние (relaxor state), существующая в диапазоне температур, выше «температуры замораживания» и ниже температуры Бернса ($T_f < T < T_B$) [3]. Релаксаторное состояние PLZT-керамики представляет собой гетерофазную структуру, состоящую из полярных нанобластей с диаметром порядка 10 нм, которые погружены в неполярную фазу [4]. Критические температуры T_f и T_B сегнетоэлектрической керамики типа $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$ (PLZT $x/65/35$ и других) зависят и от концентрации La. Ферроэлектрическая фаза PLZT $x/65/35$ -керамики при комнатной температуре наблюдается для

значений концентрации La в пределах $0,6 < x < 0,8$, а при $0,9 < x < 1$ имеет место релаксаторная фаза [5].

Аномально высокие значения поляризации ($0,6 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$), на порядок превышающие значения поляризации для объемных образцов ($0,061 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$), наблюдаются в тонких пленках феррита висмута BiFeO_3 , соединениях $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ феррита висмута с редкоземельными элементами ряда Ln [6]. BiFeO_3 , $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ имеют гексагональную базисную плоскость кристаллической решетки. Нейтронографические исследования показали, что в BiFeO_3 существует антиферромагнитное упорядочение G -типа, при котором каждый атом окружен 6-ю атомами с противоположными ориентациями спинов. Магнитные моменты ионов железа, сохраняя взаимную антиферромагнитную ориентацию G -типа, ориентируются вдоль направления пространственно модулированной волны в плоскости, перпендикулярной гексагональной базисной плоскости. При отсутствии внешних полей пространственно-модулированная спиновая структура препятствует появлению спонтанной поляризации на макроскопическом уровне. Введение редкоземельных примесей в BiFeO_3 позволяет увеличить константу анизотропии материала настолько, что существование пространственно-модулированной спиновой структуры становится энергетически невыгодно.

Оксиды германия и свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ претерпевают ферроэлектрический фазовый переход при температуре 450 K [7–9]. При температуре перехода плоскость отражения, перпендикулярная оси симметрии, исчезает ($C3h \rightarrow C3$). Спонтанно-поляризованные нанодомены антипараллельны по отношению к поляризующему электрическому полю (180° – домены). Оксиды бария и титана BaTiO_3 , гадолиния и молибдена $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ претерпевают фазовые переходы из параэлектрической тетрагональной фазы в ферроэлектрическую орторомбическую фазу ($D_2d^5 \rightarrow C_2v^8$) при температуре 436 K [10, 11].

Переход атомов металла с f -электронами из двухвалентного состояния в состояние, получаемое при возбуждении электрона из внутренней $4f$ -оболочки на внешние $6s(p)$, $5d$ -уровни зоны проводимости с повышением валентности до (+3), может быть энергетически выгоден. В этом случае квазичастичное возбуждение представляет собой резонанс между двумя энергетически близкими состояниями $4f^n$ и $4f^{n-1} + e$ атома, определяемыми начальным и конечным состояниями электрона, и называется состоянием смешанной или промежуточной валентности. Например, спонтанно-поляризованные нанодомены $\text{Zr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ имеют электроны на f -оболочках. Поэтому при его описании можно предположить, что стабилизация вектора дипольной поляризации нанодоменов может быть обеспечена резонансом f -состояний металла, например, Pb и s -электронных состояний в зоне проводимости сегнетоэлектрика.

Классическая теория транспорта электрона в перовскитовых манганитах с фазовым расслоением была предложена и развита в работах Зинера, Андерсона, Хасегавы, де Жена [12]. Квантовая кинетическая теория автолокализованных (поляронных) решений была предложена Нагаевым для перовскитовых манганитов типа $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ [12]. В этой теории делается предположение, что электрону в антиферромагнитном окружении выгодно образовывать вокруг себя ферромагнитную область и локализоваться в ней. Такие квазичастичные состояния получили название магнитных поляронов. Однако в рамках данного подхода отсутствует теоретическая интерпретация явления расслоения на полярную и неполярную фазу, играющая решающую роль в возникновении спонтанной диэлектрической поляризации.

Расчеты перовскитового манганита HoMn_2O_5 методом градиентной аппроксимации спиновой плотности (SGGA) с учетом хаббардовского U -вклада (SGGA+ U) d -электронов Mn, при $U = 4$ и $U = 8$ эВ, и постоянной обмена J_H для этих электронов по правилу Хунда ($J_H = 0,88$ эВ), показали, что экспериментально наблюдаемое значение поляризации P получается только при значительной компенсации ионного вклада P_{ion} вкладом P_{ele} от электронных корреляций [13]. Однако это расчетное значение P коррелирует с экспериментом для структуры с пониженной симметрией $Pb21m$. Такой корреляции не наблюдается для кристаллической структуры с симметрией $Pbam$, обладающей центром симметрии. Снятие вырождения структуры $Pbam$ до сих пор не подтверждено кристаллографическими структурными исследованиями. Выполненные расчеты по перовскитовым манганитам по схеме SGGA + U не учитывают возможность существования смешанной валентности.

Чтобы описать возникновение спиновозависимой диэлектрической поляризации,

поляризацию атомного остова, как за счет внешних валентных, так за счет возбуждения его локализованных состояний, представляют как квазичастичное возбуждение типа электронно-дырочная пары и находят соответствующую одночастичную функцию Грина [14]. Выше рассмотренные соединения относятся к системам типа III – V или IV – VI. Когерентный транспорт носителей заряда в них возможен из-за локализации электронных состояний и возникновения электрон-дырочных пар. Сильные корреляции между электронами и электрон-дырочными парами приводят к формированию отрицательно заряженных экситонов в виде трехчастичных состояний. Известное квазиклассическое описание ограничивается введением запрещенных мнимых членов в уравнение фон Неймана для матрицы плотности [15, 16]. Оно не объясняет явления декогерентности «одетых» электронных состояний в магнитном поле [17]. Для понимания природы явления декогерентности необходимо учитывать корреляционное взаимодействие. Однако в настоящее время отсутствуют методы расчета когерентных состояний сильно коррелированных многочастичных систем.

Цель работы заключается в квантово-статистическом описании когерентных электрон-дырочных состояний, обеспечивающих стабилизацию вектора дипольной поляризации резонанса между $d(f)$ - и $s(p)$ -электронными состояниями в перовскитовых сегнетоэлектриках, и оценке их валентности.

Функция Грина когерентных дипольно-активных состояний

Двухчастичная операторная функция Грина может быть выражена через операторы рождения (уничтожения) $\phi^{+(-)}(i)$, одночастичные операторы $\phi_1^{+(-)}(i)$ и операторы $\exp(\zeta\hat{\Phi}^+ - \bar{\zeta}\hat{\Phi}^-)$, описывающие процессы рождения (уничтожения) пар [20]:

$$\langle 0 | (\tilde{G}_2)^{ns'n's} | 0 \rangle = \langle 0 | \phi_1^+(n) e^{\zeta_n \hat{\Phi}^+} \phi_1^+(s') e^{\zeta_{s'} \hat{\Phi}^+} \phi_1^-(n') e^{-\bar{\zeta}_{n'} \hat{\Phi}^-} \phi_1^-(s) e^{-\bar{\zeta}_s \hat{\Phi}^-} | 0 \rangle. \quad (1)$$

Полагая $|0\rangle = |0\uparrow\rangle |0\downarrow\rangle$ и используя формулу перемножения операторных экспонент:

$$e^{\zeta_{s'} \hat{\Phi}^+} e^{\bar{\zeta}_s \hat{\Phi}^-} = e^{\frac{1}{2} \zeta_{s'} \bar{\zeta}_s [\hat{\Phi}^+, \hat{\Phi}^-]} e^{\zeta_{s'} \hat{\Phi}^+ - \bar{\zeta}_s \hat{\Phi}^-} = e^{\zeta_{s'} \bar{\zeta}_s \Phi_0} e^{\zeta_{s'} \hat{\Phi}^+ - \bar{\zeta}_s \hat{\Phi}^-}, \text{ выражение (1) представим в виде:}$$

$$\begin{aligned} & \langle 0\uparrow | \langle 0\downarrow | (\tilde{G}_2)^{ns'n's} | 0\downarrow \rangle | 0\uparrow \rangle = \\ & = \langle 0\uparrow | \phi_1^+(n) \phi_1^+(s') \phi_1^-(n') \phi_1^-(s) | 0\uparrow \rangle \langle 0\downarrow | e^{(\zeta_{s'} \bar{\zeta}_n + \zeta_n \bar{\zeta}_{s'}) \Phi_0} e^{\zeta_n \hat{\Phi}^+ - \bar{\zeta}_s \hat{\Phi}^-} e^{\zeta_{s'} \hat{\Phi}^+ - \bar{\zeta}_n \hat{\Phi}^-} | 0\downarrow \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

Так как $\Phi_0^2 = I$, то полагая $\bar{\zeta}_{s'} = -\bar{\zeta}_s = \bar{\zeta}_{n'}$, $\zeta_n = -\zeta_{n'}$, имеем разложение: $\exp(2|\zeta|^2 \Phi_0) = \cos(2|\zeta|^2) + \Phi_0 \sin(2|\zeta|^2)$, где $2|\zeta|^2 = 2\zeta_{s'} \bar{\zeta}_{n'}$. Поэтому функция Грина (2) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} & (\tilde{G}_2)^{ns'n's} = \phi_1^+(n) \phi_1^+(s') \phi_1^-(n') \phi_1^-(s) [\cos(2|\zeta|^2) + \\ & + \Phi_0 \sin(2|\zeta|^2)] e^{(\zeta_{s'} \bar{\zeta}_n + \zeta_n \bar{\zeta}_{s'}) \Phi_0} e^{\zeta_n \hat{\Phi}^+ - \bar{\zeta}_s \hat{\Phi}^-} e^{\zeta_{s'} \hat{\Phi}^+ - \bar{\zeta}_n \hat{\Phi}^-}. \end{aligned} \quad (3)$$

Согласно коммутационным свойствам операторов $\hat{\Phi}^+$, $\hat{\Phi}^-$, состояние

$$N \exp(\zeta\hat{\Phi}^+ - \bar{\zeta}\hat{\Phi}^-) | 0\downarrow \rangle \equiv |\zeta\rangle = N \exp(\zeta\hat{\Phi}^+ - \bar{\zeta}\hat{\Phi}^-) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

разлагается по ортонормированному базису

$$\left| \frac{1}{2}, \sigma_z \right\rangle, \sigma_z = \pm 1/2: |\zeta\rangle = N \sum_{\sigma_z = -1/2}^{1/2} \zeta^{2+\sigma_z} \left| \frac{1}{2}, \sigma_z \right\rangle, N = \frac{1}{\sqrt{1+|\zeta|^2}}.$$

Релятивистски инвариантная функция Грина описывается покомпонентно выражением типа (2) с дополнительной операцией взятия следа Tr, чтобы просуммировать по промежуточным состояниям с разными спинами: $(\tilde{G}_2)_{\alpha\beta\kappa\rho}^{ns'ms} = \phi_\alpha^+(n) \phi_\beta^+(s') \phi_\kappa^-(m) \phi_\rho^-(s)$, которое

удовлетворяет уравнению Швингера–Дайсона.

Релятивистская волновая функция частицы с парой является 4-х компонентным биспинором:

$$\langle 0 \downarrow | \exp(\zeta_n \hat{\Phi}^+ - \bar{\zeta}_s \hat{\Phi}^-) \exp(\zeta_{s'} \hat{\Phi}^+ - \bar{\zeta}_n \hat{\Phi}^-) \begin{pmatrix} |\phi_\uparrow\rangle \\ |\phi_\downarrow\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle 0 \downarrow | 0 \uparrow \rangle \\ |\zeta|^2 \end{pmatrix} = \langle 0 \downarrow | \begin{pmatrix} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ |\zeta|^2 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Оператор Φ_0 переходит в оператор τ_0 : $\tau_0 = \gamma_5 \alpha_3 = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \Phi_0 \\ \Phi_0 & 0 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \Phi_0 \end{pmatrix}$, где

τ_0 – компонента релятивистского оператора спина вдоль оси Z. При $|\zeta|^2 = \zeta_s \bar{\zeta}_n \rightarrow 0$ имеем большие верхние компоненты биспинора (4). В нерелятивистском пределе при $\zeta \rightarrow 0$ поляризационная часть входит в функцию Грина (3) как поправка: $(\tilde{G}_2)^{ns'n's} = \phi_1^+(n)\phi_1^+(s')\phi_1^-(n')\phi_1^-(s) + 2|\zeta|^2 \phi_1^+(n)\phi_1^+(s')\phi_1^-(n')\phi_1^-(s)\tau_0$, $\zeta \rightarrow 0$; и мы имеем известную задачу с непарным дираковским гамильтонианом. Условие $\sin(2|\zeta|^2) \approx 1$ справедливо для сильно коррелированной системы, функция Грина которой имеет вид [19]:

$$\begin{aligned} (G_2)^{ns'n's} &= \tau_0 (\tilde{G}_2)^{ns'n's} = \\ &= (|\zeta|^{1/2} \tau_0 \phi_1^+(n) \tau_0) (|\zeta|^{1/2} \tau_0 \phi_1^+(s') \tau_0) (|\zeta|^{1/2} \tau_0 \phi_1^-(n') \tau_0) (|\zeta|^{1/2} \tau_0 \phi_1^-(s) \tau_0). \end{aligned} \quad (5)$$

Согласно (5) одночастичная, например, причинная функция Грина G^+ состоит из когерентного множителя $|\zeta|$ и произведения операторов рождения и уничтожения: $G^+ = \pm |\zeta| \phi_1^+(\vec{r}_2, t_2) \phi_1(\vec{r}_1, t_1) \equiv |\zeta| g^+, t_2 > t_1$.

Квантовая диффузия многочастичных возбуждений

Как известно [18], матрица функций Грина с опережающей $G^> = |\zeta| g^>$ и запаздывающей $G^< = |\zeta| g^<$ корреляционными функциями и причинной и хронологически антиупорядоченной функциями Грина в качестве элементов удовлетворяет уравнению Дайсона–Швингера. В [19] в представлении Вейля показано, что в градиентном приближении уравнение Дайсона – Швингера при $p = \{\vec{p}, E\} > 1$ сводится к следующему кинетическому уравнению, например, для $G^>$:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{1}{2} \left(\partial_T + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\partial}_R \right) G^<(p, R) - \frac{1}{2} i\hbar \{ \Re \Sigma^+(p, R), G^<(p, R) \} - \\ - \frac{1}{2} i\hbar \{ \Sigma^<(p, R), \Re G^+(p, R) \} = \Sigma^>(p, R) G^<(p, R) - \Sigma^<(p, R) G^>(p, R). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $\{, \}$ – скобка Пуассона, при условии:

$$\left(\Re \Sigma^+(p, R) + \frac{\vec{p}^2}{m} - \frac{\hbar^2}{8m} \vec{\partial}_R^2 \right) G^<(p, R) = 0, G^<(p, R) = |\zeta| (pR, T) g^<(\vec{R}). \quad (7)$$

Пусть в нулевом приближении действительная часть $\Re \Sigma^+(p, R)$ собственной энергии многочастичной системы с парой квазичастица – антиквазичастица равна действительной части $\Re \Sigma_1^+(\vec{R})$ собственной энергии одночастичного состояния за вычетом кинетической энергии пары:

$$\Re \Sigma^+(p, R) = \Re \Sigma_1^+(\vec{R}) - \frac{\vec{p}^2}{m}. \quad (8)$$

Согласно (8) причинная функция Грина

$$g^+ = \left[E - \frac{\vec{p}^2}{2(-m)} - \Sigma_1^+(\vec{R}) + i\varepsilon \right]^{-1} \quad (9)$$

является причинной функцией Грина g_{hole}^+ антиквазичастицы – дырки. Поскольку $g_{hole}^+ \approx \text{const}$, то уравнения (6, 7) преобразуются к виду:

$$i\hbar \frac{1}{2} \left(\partial_T + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\partial}_R \right) G^<(p, R) - \frac{1}{2} i\hbar \left\{ \Re \left(\Sigma_1^+(\vec{R}) - \vec{p}^2/m \right), G^<(p, R) \right\} = \quad (10)$$

$$= \Sigma^>(p, R) G^<(p, R) - \Sigma^<(p, R) G^>(p, R),$$

$$\left(\Re \Sigma_1^+(\vec{R}) - \frac{\hbar^2}{8m} \vec{\partial}_R^2 \right) G^<(p, R) = 0. \quad (11)$$

Для рассматриваемого случая большого вклада многочастичных эффектов корреляционная энергия дает основной вклад в собственную энергию: $\Sigma_1^{+(c)} \sim \Sigma_1^+$, так как обменное взаимодействие $\Sigma_1^{+(x)}$ мало. Так как корреляционная энергия носит ярко выраженный осцилляционный характер (осцилляции Фриделя) [20, 21], то производная имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial \vec{R}} g^<(\vec{R}) = \int \frac{8m}{\hbar^2} \Re \Sigma_1^{+(c)}(\vec{R}) d\vec{R} \approx 0.$$

Следовательно, в нулевом приближении мы получаем следующее кинетическое уравнение для когерентного параметра $|\zeta|$:

$$i\hbar \frac{1}{2} \left(\partial_T + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_R \right) |\zeta^0(\vec{p}, T)| - \frac{1}{2} i\hbar \vec{\nabla}_R \Re \Sigma_1^{+(c)}(\vec{R}) \cdot \vec{\nabla}_p |\zeta^0(\vec{p}, T)| = (\Sigma^>(p, R) - \Sigma^<(p, R) g^>(\vec{R}) / g^<(\vec{R})) |\zeta^0(\vec{p}, T)| \quad (12)$$

и волновое – для $g^<(\vec{R})$:

$$\left(\Re \Sigma_1^+(\vec{R}) - \frac{\hbar^2}{8m} \vec{\partial}_R^2 \right) g^<(\vec{R}) = 0. \quad (13)$$

Уравнение (12) для ζ^0 подобно классическому уравнению Больцмана, и является следствием того, что когерентные состояния наиболее близки к классическим состояниям. Уравнение (13) дает выражение для массы электронно-дырочной пары m_{e-h} в виде

$$m_{e-h} = \sqrt{8m \Re \Sigma_1^{+(c)}}. \quad (14)$$

Корреляционная функция отрицательно заряженного экситона

Вектор поляризации дается градиентом пространственной составляющей корреляционной функции, рассчитанной в первом приближении, когда производной $\frac{\partial}{\partial \vec{R}} g^<(\vec{R})$ не пренебрегается. Найдем $\Re \Sigma^+(p, R)$ в этом приближении:

$$\Re \Sigma^+(p, R) = \Re \Sigma_1^{+(c)}(\vec{R}) - \frac{\vec{p}^2}{m} + \Re \Sigma_1^{+(x)}(\vec{R}). \quad (15)$$

$\Re \Sigma_1^{+(c)}(\vec{R})$ является вращательной энергией экситона:

$$\Re \Sigma_1^{+(c)}(\vec{R}) \sim \frac{[\vec{R} \times \vec{p}]^2}{ma_{e-h}^2}, \quad (16)$$

где a_{e-h} – размер электронно-дырочной пары. Энергия, которую необходимо затратить на возникновение экситона, является энергией, приобретаемой за счет обменного взаимодействия со знаком «-»: $-\Re \Sigma_1^{+(x)}(\vec{R})$.

Так как параметр a_{e-h} мал в силу $\frac{\partial}{\partial \vec{R}} g^<(\vec{R}) \ll 1$, корреляционная функция для когерентного экситона может быть разложена в ряд:

$$G^<(\vec{p} \cdot \vec{R}, T) \equiv G^<(pR, T) = \left(|\zeta^{(0)}(\vec{p}, T)| + \frac{\partial |\zeta(pR, T)|}{\partial pR} pa_{e-h} \right) g^<(\vec{R}). \quad (17)$$

Подставляя (17) в (10), получаем:

$$\begin{aligned} & \frac{i\hbar}{2} \left(\partial_T + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_R \right) |\zeta^{(0)}(\vec{p}, T)| g^<(\vec{R}) + \frac{i\hbar}{2} pa_{e-h} \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_R \left(\frac{\partial |\zeta(pR, T)|}{\partial pR} g^<(\vec{R}) \right) - \\ & - \frac{1}{2} i\hbar \vec{\nabla}_R \Re \left(\Sigma_1^{+(c)}(\vec{R}) + \Sigma_1^{+(x)}(\vec{R}) \right) \cdot \vec{\nabla}_p |\zeta^{(0)}(\vec{p}, T)| g^<(\vec{R}) = \\ & = (\Sigma^>(p, R) g^<(\vec{R}) - \Sigma^<(p, R) g^>(\vec{R})) |\zeta^{(0)}(\vec{p}, T)|. \end{aligned} \quad (18)$$

Кинетическое уравнение для функции $|\zeta(pR)|$ должно быть подобно уравнению для невозмущенного когерентного параметра $|\zeta^{(0)}|$, поскольку $a_{e-h} \rightarrow 0$ при $m_{e-h} \rightarrow \infty$. Это справедливо при перенормировке

$$pa_{e-h} \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_R \frac{\partial |\zeta(pR, T)|}{\partial pR} - \vec{\nabla}_R \Re \Sigma_1^{+(x)}(\vec{R}) \cdot \vec{\nabla}_p |\zeta^{(0)}(\vec{p}, T)| = 0. \quad (19)$$

Условие (19) дает кинетическое уравнение с точностью до первого порядка по pa_{e-h} включительно:

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{1}{2} \left(\partial_T + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_R \right) |\zeta(pR, T)| - \frac{1}{2} i\hbar \vec{\nabla}_R \Re \Sigma_1^{+(c)}(\vec{R}) \cdot \vec{\nabla}_p |\zeta(pR, T)| \\ & = \left[(\Sigma^>(p, R) - \Sigma^<(p, R) g^>(\vec{R}) / g^<(\vec{R}) \right] |\zeta(pR, T)| \end{aligned} \quad (20)$$

и получаем уравнение, позволяющее найти параметр a_{e-h} :

$$a_{e-h} \frac{p_n^2}{m} \frac{\partial |\zeta(pR, T)|}{\partial pR} - \Re \Sigma_1^{+(x)}(\vec{R}) \left(\vec{\nabla}_p |\zeta^{(0)}(\vec{p}, T)| \right)_n = 0, \quad (21)$$

где n обозначает компоненту, направленную по градиенту $\vec{\nabla}_R$. Учитывая (16), из (21) находим:

$$a_{e-h} \sim \Re \Sigma_1^{+(x)} / \Re \Sigma_1^{+(c)}. \quad (22)$$

Подставляя (14) в (20), учитывая (16) и оставляя только большие квадратичные по $\Sigma_1^{+(c)} / \Sigma_1^{+(x)}$ члены, находим уравнение для корреляционной функции отрицательно заряженного экситона:

$$\frac{i\hbar}{2} \left(\partial_T + \frac{8\bar{v}}{a_{e-h}^2} \frac{|\vec{R} \times \vec{p}|^2}{m_{e-h}^2} \cdot \vec{\nabla}_R \right) G^<(pR, T) = \Sigma^> G^<(pR, T) - \Sigma^< G^>(pR, T). \quad (23)$$

Здесь $\vec{v} = \partial H / \partial \vec{p}$, H – гамильтониан.

Оценим спонтанную поляризацию элементарной ячейки сегнетоэлектрика. Спонтанная поляризация определяется дипольным моментом d_{fs} экситона:

$$d_{fs} \approx e \frac{\partial g^<(\vec{R})}{\partial R} a_{e-h}. \quad (24)$$

Подставляя (22) в (24), находим искомое выражение для дипольного момента d_{fs}

$$d_{fs} \approx e \frac{\partial g^<(\vec{R})}{\partial R} \frac{\Re \Sigma_1^{+(x)}}{\Re \Sigma_1^{+(c)}}. \quad (25)$$

Согласно зависимости (25), большое в сравнении с обменным взаимодействием корреляционное взаимодействие $\Re \Sigma_1^{+(c)} \gg \Re \Sigma_1^{+(x)}$ делает d_{fs} малым, а сильное в сравнении с корреляционным взаимодействием обменное взаимодействие увеличивает значение дипольного момента d_{fs} .

Энергия связи состояния смешанной валентности

Чтобы рассчитать энергию связи $\hbar\omega_g$, воспользуемся андерсоновской резонансной моделью связанной когерентной электрон-дырочной пары в приближении самосогласованного поля. В настоящее время приближение Андерсона, является наиболее общим подходом к описанию состояний смешанной валентности металлических центров в диамагнитной диэлектрической матрице [22] (см. также [23] и ссылки там). Гамильтониан Андерсона описывает оксиды металлов с $d(f)$ -электронами как совокупность примесных атомов с локализованными $d(f)$ -электронными состояниями. В гамильтониане Андерсона делокализованные s -электроны в зоне проводимости имеют импульс k , а локализованным $d(f)$ -электронам приписывается номер узла (приближение сильной связи для $d(f)$ -электронов):

$$H = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + E_0 \sum_{m,\sigma} c_{m\sigma}^+ c_{m\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{m,\sigma} c_{m\sigma}^+ c_{m\sigma} c_{m,-\sigma}^+ c_{m,-\sigma} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,m,\sigma} (V_{km} a_{k\sigma}^+ c_{m\sigma} + \bar{V}_{km} a_{k\sigma} c_{m\sigma}^+) + \frac{1}{N} \sum_{k,k',m,\sigma,\sigma'} G_{kk'm} a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma'} c_{m\sigma}^+ c_{m\sigma'}, \quad (26)$$

где σ обозначает значения спина электрона: $\sigma = \pm 1/2$; $a_{k\sigma}^+$ ($a_{k\sigma}$) – операторы рождения (уничтожения) s -электрона с импульсом k и спином σ ; $c_{m\sigma}^+$ ($c_{m\sigma}$) – операторы рождения (уничтожения) $d(f)$ -электрона со спином σ на узле m ; слагаемое с множителем U – хаббардовский член, учитывающий кулоновское взаимодействие электронов с разными значениями спина; V_{km} – матричный элемент гибридизации, периодически изменяющийся на решетке – $V_{km} = V_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$; $G_{kk'm}$ – матричный элемент для кулоновского взаимодействия $d(f)$ - и $s(p)$ -электронов. Гамильтониан Андерсона без учета вклада когерентных электрон-дырочных пар, хотя и предсказывает размытость в перовскитовой керамике фазового перехода 1-го рода из параэлектрической фазы в ферроэлектрическую фазу, не описывает спонтанную диэлектрическую поляризацию. Описание ферроэлектриков в андерсоновском приближении учитывает поляризацию f -оболочки в поле электромагнитного излучения перехода делокализованных s -электронов обратно в локализованное f -состояние, представляющее собой когерентную электрон-дырочную пару.

Так как в андерсоновской модели резонанс происходит между локализованным $d(f)$ -электронным состоянием и делокализованным $s(p)$ -электронным состоянием, система квантовых кинетических уравнений может быть записана в следующем приближении как

$$i\hbar \frac{1}{2} \left(\partial_T + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\partial}_R \right) G_A^<(p, R) - \frac{1}{2} i\hbar \left\{ \Re e \left(\Sigma_1^+(\vec{R}) - \vec{p}^2 / m \right), G_A^<(p, R) \right\} = \Sigma^>(p, R) G_A^<(p, R) - \Sigma^<(p, R) G_A^>(p, R), \quad (27.1)$$

$$\left(\frac{1}{\hbar} \Re e \Sigma_1^+(\vec{R}) - \frac{\hbar}{8m} \vec{\partial}_R^2 \right) G_A^<(p, R) = 0, \quad G_A^<(p, R) = |\zeta_{s(p)}(pR, T) \rangle |g_{d(f)}^<(\vec{R})\rangle. \quad (27.2)$$

Приближение (27.1) для когерентного параметра $\zeta_{s(p)}$ описывает перенос делокализованного заряда в зоне проводимости диамагнитной диэлектрической кислородной матрицы, а уравнение (27.2) является волновым уравнением для локализованных $d(f)$ -электронов атомов металла.

В длинноволновом приближении можно учесть малость волнового вектора $R\omega_g / c \ll 1$ и, используя уравнение (23), найти ток отрицательно заряженных экситонов, который создает вектор-потенциал \vec{A}_{fs} :

$$\vec{A}_{fs} = -\frac{1}{cR} e^{-i\omega_g R/c} \frac{e}{2m_{e-h}} \int \left[\left(\overline{\vec{p}\zeta(pR, T)} \right) \zeta(pR, T) + \overline{\zeta(pR, T)} \left(\vec{p}\zeta(pR, T) \right) \right] d\vec{R}. \quad (28)$$

Энергия связи $\hbar\omega_g$ квазичастиц в паре равна энергии кванта, излучаемого из-за появления щели $E_g = \hbar\omega_g$ в спектре диэлектрической кислородной матрицы. Процедура удлинения производной для (27.2) дает уравнение, описывающее запаздывающую корреляционную функцию $g_{f(d)}^<(\vec{R})$ локализованных $f(d)$ -электронов, находящихся в электромагнитном поле с вектор-потенциалом (28):

$$\left(\Re e \Sigma_1^+(\vec{R}) - \frac{\hbar^2}{8m} \left(\vec{\partial}_R + i \frac{e}{\hbar c} \vec{A}_{fs} \right)^2 \right) g_f^{1, <}(R, T) = 0. \quad (29)$$

Скалярный потенциал Φ_{fs} является кулоновским потенциалом электрического поля локализованных f -электронов и, следовательно, пропорционален дипольному моменту d_{fs} когерентного экситона:

$$\Phi_{fs} = -\frac{i\omega_g}{cR^2} e^{-i\omega_g R/c} \vec{R} \cdot \vec{d}_{fs}. \quad (30)$$

Из вышесказанного следует резонансное приближение для кинетического уравнения (27.1):

$$\frac{i\hbar}{2} \left(\partial_T + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\partial}_R \right) \zeta_{s(p)}^1(pR, T) - \frac{1}{2} i\hbar \left\{ \left[\vec{\partial}_R \Re e \Sigma_1^+(\vec{R}) \right] - \vec{\partial}_R \Phi_{fs} \right\} \cdot \vec{\partial}_p \zeta_{s(p)}^1(pR, T) = \left(\Sigma^>(p, R) - \Sigma^<(p, R) g_f^>(R) / g_f^<(R) \right) \zeta_{s(p)}^1(pR, T). \quad (31)$$

Теперь можем найти энергию связи E_g из уравнения

$$\vec{\nabla} \times \left\{ \frac{1}{cR} e^{-i\omega_g R/c} \frac{e}{2m_{e-h}} \int \left[\left(\overline{\vec{p}\zeta_{s(p)}^1} \right) \zeta_{s(p)}^1 + \overline{\zeta_{s(p)}^1} \left(\vec{p}\zeta_{s(p)}^1 \right) \right] d\vec{R} \right\} = \vec{\nabla} \left[\frac{i\omega_g}{cR^2} e^{-i\omega_g R/c} \vec{R} \cdot \vec{d}_{fs} \right] \times \vec{\nabla} R. \quad (32)$$

Выполняя дифференцирование в левой части (32) и учитывая равенства $\vec{\nabla} \times \vec{p} = 0$ и $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} = 0$, получаем выражение:

$$\left\{ \frac{1}{cR^2} e^{-i\omega_g R/c} \frac{e}{2m_{e-h}} \int \left[\left(\overline{\tilde{p}\zeta_{s(p)}^1} \right) \zeta_{s(p)}^1 + \overline{\zeta_{s(p)}^1} \left(\tilde{p}\zeta_{s(p)}^1 \right) \right] d\vec{R} \right\} \times \vec{\nabla} R = \left[\frac{i\omega_g}{cR^2} e^{-i\omega_g R/c} \vec{\nabla} \left(\vec{R} \cdot \vec{d}_{fs} \right) \right] \times \vec{\nabla} R, \quad (33)$$

которое легко преобразовать к виду:

$$\frac{i\hbar e}{2m_{e-h}} \int \vec{\nabla} \left| \zeta_{s(p)}^1 \right|^2 d\vec{R} = i\omega_g \vec{\nabla} \left(\vec{R} \cdot \vec{d}_{fs} \right). \quad (34)$$

Дифференцирование выражения (34) по $\frac{\partial}{\partial R}$ дает следующее

$$\frac{4\pi\hbar e}{2m_{e-h}} \vec{\nabla} \left| \zeta_{s(p)}^1 \right|^2 = \omega_g \vec{\nabla} \left(d_{fs} \right)_n. \quad (35)$$

Подставляя формулу (24) в (35), после очевидных преобразований находим:

$$\frac{2\pi\hbar e}{m_{e-h}} \left| \zeta_{s(p)}^1 \right|^2 = \omega_g e^{\frac{\partial g_f^{1,<}}{\partial R}(\vec{R})} \frac{\Re \Sigma_1^{+(c)}}{\Re \Sigma_1^{+(x)}}. \quad (36)$$

Отсюда следует выражение для энергии связи

$$\omega_g = \frac{\pi\hbar \left| \zeta_{fs}^{(1)} \right|^2}{\sqrt{2m}} \left(\frac{\partial g_f^{1,<}(R,T)}{\partial R} \right)^{-1} \frac{\sqrt{\Re \Sigma_1^{+(c)}}}{\Re \Sigma_1^{+(x)}}. \quad (37)$$

Последняя формула позволяет сформулировать условие большой энергии связи, обеспечивающей устойчивость когерентной электрон-дырочной пары. Из (37) следует, что энергия связи E_g может быть большой только в многочастичных системах из-за корня квадратного от корреляционного взаимодействия $\Re \Sigma_1^{+(c)}$ и из-за обратно-пропорциональной зависимости ω_g от обменного взаимодействия $\Re \Sigma_1^{+(x)}$. Поэтому условием устойчивости связанной электрон-дырочной пары будет существование сильных корреляций и слабого обмена. Уравнения (28 – 31, 37) образуют замкнутую систему уравнений, решение которой дает искомые параметры многочастичного возбуждения.

Теперь можем оценить промежуточную валентность $\langle m_v \rangle$ состояния в момент времени T . Физический смысл волнового уравнения (29) заключается в том, что квадрат его решения дает вероятность $\left| g_f^{1,<} \right|^2$ найти электрон в локализованном f -состоянии. Обозначим валентность иона металла с электроном, локализованным на f -орбитали, через m_{vf} , а валентность иона металла после делокализации электронного состояния при переходе электрона с f -орбитали в зону проводимости – через m_{vs} . Промежуточная валентность $\langle m_v \rangle$ принимает среднее значение между m_{vf} и m_{vs} , которое равно: $\langle m_v \rangle = m_{vf} \left| g_f^{1,<} \right|^2 + m_{vs} \left(1 - \left| g_f^{1,<} \right|^2 \right)$.

Заключение

Итак, предложено квантово-статистическое описание когерентных электронно-дырочных состояний, обеспечивающих стабилизацию вектора дипольной поляризации резонанса между $d(f)$ - и $s(p)$ -электронными состояниями в перовскитовых сегнетоэлектриках. Оценены валентность андерсоновского резонанса и энергия связи.

Для слоистых систем типа III–V или IV–VI с линейным электронным спектром модуль скорости $|v|$, входящий в качестве множителя в кинетическое уравнение (23), является скоростью Ферми [24]. Поэтому, согласно (23), перенормировка массы носителей заряда дает квадратичную зависимость распределения зарядовой плотности от импульса \vec{p} и,

соответственно, ненулевой дипольный момент отрицательно заряженного экситона $d_{ex} = e \frac{\partial g^<(\vec{R})}{\partial R} a_{e-h}$. Это согласуется с обсуждением экспериментальных данных [25] по спиновой динамике электронной жидкости, приводящей к квадратичной зависимости тока от \vec{p} в наносистемах.

Список литературы

1. Fong D.D. // Science. 2004. Vol. 304. P. 1650.
2. Shakmanov V.V., Yakunin S.I., Spivak G.V. et. al. // Krystallographiya. 1972. Vol. 17. P. 351.
3. Marssi M.E., Farhi R., Dellis J.L. et. al. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83. P. 5371.
4. Nikolaeva E.V., Shur V.Ya., Shishkin E.I. et. al. // Ferroelectrics. 2006. Vol. 340. P. 137–143.
5. Blinc R., Pirc R., Zalar B. et. al. // Ferroelectrics. 2004. Vol. 299. P.1.
6. Звездин А.К., Пятаков А.П. // УФН. 2004. Т. 174. С. 465–470.
7. Iwasaki H., Sugii K., Yamada T. et. al. // Appl. Phys. Lett. 1971. Vol. 18. P. 444.
8. Nanamatsu S., Sujama H., Doi K. et. al. // J. Phys. Soc. Jap. 1971. Vol. 31. P. 616.
9. Shur V. Ya., Baturin I.S., Rumyantsev E.L. et. al. // Ferroelectrics. 2006. Vol. 341. P. 67–74.
10. Aizu K., Kumada A., Yumoto H. et. al. // J. Phys. Soc. Jap. 1969. Vol. 27. P. 511.
11. Levanyuk A.P., Sannikov D.G. // Uspehi Fiz.Nauk. 1974. Vol. 112. P. 561.
12. Anderson P.W. // Phys.Rev. 1961. Vol. 124. P. 41.
13. Хомский Д.И. // УФН. 1979. Т. 129. С. 443–485.
14. Каган М.Ю., Клатцов А.В., Бродский И.В. и др. // УФН. 2003. Т. 173. С. 877–883.
15. Giovannetti G., J. van den Brink. // Phys.Rev.Lett. 2008. Vol. 100. P. 227603.
16. Grushevskaya G.V., Gursky L.I., Luskinovich P.N. et. al. // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. 2007. Vol. 34. P. 127.
17. Weng Yang. Microscopic theory.
18. Glazov M.M. // Phys. Solid State. 2012. Vol. 54. P. 3.
19. Xu X. // Science. 2007. Vol. 317. P. 929.
20. Крылова Г., Гурский Л. Спиновая поляризация в сильно-коррелированных наносистемах. Germany, 2013.
21. Grushevskaya H.V. // J. Nonlin. Phen. in Com. Sys. 2009. Vol. 12. P. 506–513.
22. Грушевская Г.В., Гурский Л.И., Дорожкин Н.Н. // ДАН Беларуси. 1998. Т. 42, № 2. С. 60–65.
23. Грушевская Г.В., Гурский Л.И., Дорожкин Н.Н. // Докл. АН РБ. 1998. Т. 42, № 1. С. 55–62.
24. Falkovsky L.A. // Physics – Uspekhi. 2008. Vol. 51 (9). P. 887–897.
25. Gurzhi R.N. // J. Nonlin. phen. in com. sys. 2007. Vol. 10. P. 238.

QUANTUM KINETIC THEORY OF MIXED-VALENCE STATE FOR METAL CENTERS OF PEROVSKITE FERROELECTRICS

L.I. HURSKI, H.V. KRYLOVA

Abstract

Quantum-statistical description of coherent dipole-active states and quantum kinetic theory of mixed-valence state for metal centers of perovskite ferroelectrics is introduced. For layered perovskites with linear electron spectrum it allowed to establish a quadratic dependence of charge density distribution on momentum. It has been shown that a dipole polarization vector of resonance between d (f)- and s (p)-electron states becomes stable due to this found dependence.