

05  
**Электронная структура спиральных магнитных фаз манганитов**

© С.М. Дунаевский

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,  
 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: dunaevsk@mail.pnpi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 31 мая 2010 г.)

В рамках методов сильной связи и гамильтониана двойного обмена сформулирован подход к расчету спектра  $E(\mathbf{k})$   $e_g$ -электронов в неколлинеарных (спиральных) магнитных структурах манганитов  $R_{1-x}A_xMnO_3$  ( $R = La, Pr, Nd, Sm$ ;  $A = Ca, Sr, Ba$ ). Для нелегированных манганитов ( $x = 0$ ) рассмотрена магнитная структура, имеющая форму плоской циклоиды, которая наблюдается в  $TbMnO_3$  ниже 28 К.

1. Одним из замечательных свойств легированных манганитов со структурой перовскита  $R_xA_{1-x}MnO_3$  ( $R = La, Pr, Nd, Sm$ ;  $A = Ca, Sr, Ba$ ) является богатое разнообразие их магнитных структур. В зависимости от химического состава и степени легирования эти соединения могут либо находиться в ферромагнитном (ФМ) состоянии, либо иметь различные типы антиферромагнитного (АФ) порядка. Наряду с простыми АФ-структурами типов  $G$ ,  $A$  и  $C$  могут возникать и более сложные структуры, состоящие из АФ-упорядоченных друг относительно друга ферромагнитных цепочек. Наиболее известными примерами такого рода структур являются структуры типа  $CE$  [1] и типа  $E$  [2]. В работе [3] методом сильной связи кроме известных спектров  $E(\mathbf{k})$   $e_g$ -электронов в цепочках типа  $(1 \times 1)$  ( $E$ -структура) и  $(2 \times 2)$  ( $CE$ -структура) был получен спектр  $E(\mathbf{k})$  симметричной зигзагообразной цепочки  $(3 \times 3)$ . Кроме того, в результате расчета фазовой диаграммы, полученной путем минимизации полной энергии манганитов при нулевой температуре, в работе [4] авторами была предсказана новая ферромагнитная  $H$ -фаза. Все упомянутые выше магнитные фазы являются коллинеарными. В эксперименте, однако, в нелегированных манганитах наблюдаются не только коллинеарные, но и спиральные магнитные структуры.

В работе показано, каким образом следует модифицировать метод сильной связи, чтобы с его помощью можно было рассчитать спектр  $E(\mathbf{k})$   $e_g$ -электронов и полную энергию спиральных (соизмеримых и несоизмеримых) магнитных структур манганитов. В этих соединениях магнитная структура образована  $t_{2g}$ -электронами марганца, которые считаются локализованными. Для диагонализации взаимодействия между  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -электронами с каждым атомом марганца  $i$  создается локальная система координат с осью  $Z_i$ , направленной вдоль локального спина  $S_i$ , и используются хорошо известные правила преобразования компонент спинора при вращении локальной системы координат.

2. В качестве эффективного гамильтониана, описывающего свойства манганитов, в работе используется стандартный модельный гамильтониан [5–7]

$$H = H_{DE} + H_{AF} + H_{el-ph}. \quad (1)$$

Гамильтониан двойного обмена для вырожденного  $e_g$ -уровня марганца

$$H_{DE} = - \sum_{\langle i,j \rangle \sigma \sigma'} t_{ij}^{c\beta} \left\{ d_{i\alpha\beta}^\dagger [(U^+(\theta_i, \varphi_i)U(\theta_j, \varphi_j))]_{\sigma\sigma'} d_{j\beta\sigma'} + \text{H.c.} \right\} - J_H S \sum_{i\alpha} (d_{i\alpha\uparrow}^\dagger d_{i\alpha\uparrow} - d_{i\alpha\downarrow}^\dagger d_{i\alpha\downarrow}), \quad (\sigma, \sigma' = \uparrow, \downarrow). \quad (2)$$

Здесь  $d_{i\alpha\sigma}^\dagger$  и  $d_{i\alpha\sigma}$  — операторы рождения и уничтожения  $e_g$ -электрона в состоянии  $\alpha$  или  $\beta$  в узле  $i$  со спином, направленным либо вдоль, либо против локального спина  $t_{2g}$ -электронов  $S_i$ , который считается классическим ( $|S_i| = |S_j| = S = 3/2$ );  $J_H$  — интеграл хундовского обмена  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -электронов;  $t_{ij}^{c\beta}$  — эффективный интеграл перескока  $e_g$ -электронов между локальными компонентами спиноров ближайших ионов марганца с номерами  $i$  и  $j$ ;  $U$  — матрица преобразования спинора. Состояния  $\alpha$  и  $\beta$  в узле  $i$  представляют собой орбитальные состояния  $e_g$ -электрона, которые в свою очередь являются линейной комбинацией базисных орбиталей  $|1\rangle \sim z^2$ ,  $|2\rangle \sim x^2 - y^2$

$$\begin{pmatrix} |\alpha\rangle_i \\ |\beta\rangle_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i^o}{2} & \sin \frac{\theta_i^o}{2} \\ -\sin \frac{\theta_i^o}{2} & \cos \frac{\theta_i^o}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1\rangle_i \\ |2\rangle_i \end{pmatrix}. \quad (3)$$

В (3)  $\theta_i^o$  — угол орбитального смешивания. Если заранее не накладывать никаких ограничений на возможные типы магнитных и орбитальных структур, то для каждого атома марганца в элементарной ячейке необходимо задать три угла  $\theta_i$ ,  $\varphi_i$  и  $\theta_i^o$ , которые определяют направление локального спина  $S_i$  относительно произвольно выделенной оси и тип орбитального состояния.

Гамильтониан Гейзенберга

$$H_{AF} = J_s \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j \quad (4)$$

описывает антиферромагнитный обмен между локальными спинами  $S_i$  и  $S_j$  соседних ионов,  $J_s$  — обменный параметр Гейзенберга. Гамильтониан электрон-фононного

взаимодействия в приближении среднего поля можно представить в виде

$$H_{\text{el-ph}} = -\sum_{i\sigma} \Delta_i (d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma} - d_{i\beta\sigma}^\dagger d_{i\beta\sigma}), \quad (5)$$

где  $\Delta_i$  — параметр, описывающий расщепление  $e_g$ -уровня в результате эффекта Яна–Теллера.

Преобразование компонент спинора

$$U(\theta_i, \varphi_i) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i}{2} e^{i\varphi_i/2} & \sin \frac{\theta_i}{2} e^{-i\varphi_i/2} \\ -\sin \frac{\theta_i}{2} e^{i\varphi_i/2} & \cos \frac{\theta_i}{2} e^{-i\varphi_i/2} \end{pmatrix} \quad (6)$$

возникает в результате вращения локальной системы координат на каждом из атомов марганца, которое сопровождается любой трансляцией на вектор прямой решетки. При этом трансляционная инвариантность решетки сохраняется (см. обзор [8]), что позволяет использовать теорему Блоха для построения волновой функции и расчета спектра неколлинеарных магнитных структур. Вид матрицы преобразования  $U$  зависит от того, каким образом происходит вращение. Формула (6) записана для случая, когда сначала выполняется вращение вокруг оси  $Z$  на угол  $\varphi$ , а затем вокруг оси  $Y$  на угол  $\theta$ . Легко написать это преобразование для произвольного вращения.

В рамках метода сильной связи матричный элемент гамильтониана неколлинеарной магнитной структуры между ближайшими спинорами  $\alpha$  ( $\beta$ ) на атомах с номерами  $i$  и  $j$  имеет вид

$$H_{ij\sigma\sigma'}^{\alpha\beta}(k) = \sum_j t_{ij}^{\alpha\beta} (U_j^\dagger U_i)_{\sigma\sigma'} e^{ik(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \quad (\sigma, \sigma' = \uparrow, \downarrow). \quad (7)$$

Таким образом, основным результатом преобразования (6) является появление недиагональных по спиновым индексам матричных элементов гамильтониана взаимодействия между ближайшими соседями.

3. Выражение (7) сразу же позволяет получить явные выражения матрицы гамильтониана  $H(\mathbf{k})$  неколлинеарных структур манганитов с волновым вектором  $\mathbf{q}$ , если задать  $\varphi_i(\mathbf{q})$  и  $\theta_i(\mathbf{q})$ . Для спирали  $\theta_i = \theta_j$ ,  $\varphi_j - \varphi_i = \mathbf{q}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)$ , для плоской циклоиды  $\theta_j - \theta_i = \mathbf{q}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)$ ,  $\varphi_j = \varphi_i$ . Если рассматривать спиральные структуры манганитов, то легко сразу же записать матрицу гамильтониана, воспользовавшись формулами работы [9] либо общими формулами, приведенными в [6]. Для этого надо подставить туда явные выражения (7)

$$H_{ij}^{\alpha\beta}(k, q) = \begin{pmatrix} \cos(\theta_i/2)\Sigma_1 + \sin(\theta_i/2)\Sigma_2 & -\sin(\theta_i/2)\Sigma_1 + \cos(\theta_i/2)\Sigma_2 \\ -\cos(\theta_i/2)\Sigma_3 + \sin(\theta_i/2)\Sigma_4 & \sin(\theta_i/2)\Sigma_3 + \cos(\theta_i/2)\Sigma_4 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

$$\Sigma_1 = \sum_j t_{ij}^{\alpha\beta} \cos(\theta_j/2) e^{-i(k - \frac{q}{2})(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)},$$

$$\Sigma_2 = \sum_j t_{ij}^{\alpha\beta} \sin(\theta_j/2) e^{-i(k + \frac{q}{2})(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)},$$

$$\Sigma_3 = \sum_j t_{ij}^{\alpha\beta} \sin(\theta_j/2) e^{-i(k - \frac{q}{2})(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)},$$

$$\Sigma_4 = \sum_j t_{ij}^{\alpha\beta} \cos(\theta_j/2) e^{-i(k + \frac{q}{2})(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)}.$$

1) Например, для плоской спиральной  $A$ -структуры с  $\mathbf{q} = (0, 0, q_z)$ , т.е. вращающихся вокруг оси  $Z$  ферромагнитных плоскостей, следует задать  $\theta_i = \theta_j = \pi/2$ . В этом случае для базиса  $|1\rangle \sim z^2$ ,  $|2\rangle \sim x^2 - y^2$  матрица гамильтониана имеет вид

$$H(k) = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix},$$

$$H_{ii} = \begin{pmatrix} E_d^{(1)} & 0 & 2t_{ii}f_1(q) & -2t_{ii}f_2(q) \\ 0 & E_d^{(2)} & -2t_{ii}f_2(q) & 2t_{ii}f_1(q) \\ 2t_{ii}f_1(q) & -2t_{ii}f_2(q) & E_d^{(1)} & 0 \\ -2t_{ii}f_2(q) & 2t_{ii}f_1(q) & 0 & E_d^{(2)} \end{pmatrix},$$

$$E_d^{(1)} = E_d + t_{ii}(k_\perp) - J_H S, \quad E_d^{(2)} = E_d + t_{ii}(k_\perp) + J_H(S + 1),$$

$$f_1(q) = \cos(k_z) \cos(q/2), \quad f_2(q) = \sin(k_z) \sin(q/2),$$

$$t_{11}(k_z) = t, \quad t_{11}(k_\perp) = \left(\frac{t}{2}\right) (\cos k_x + \cos k_y),$$

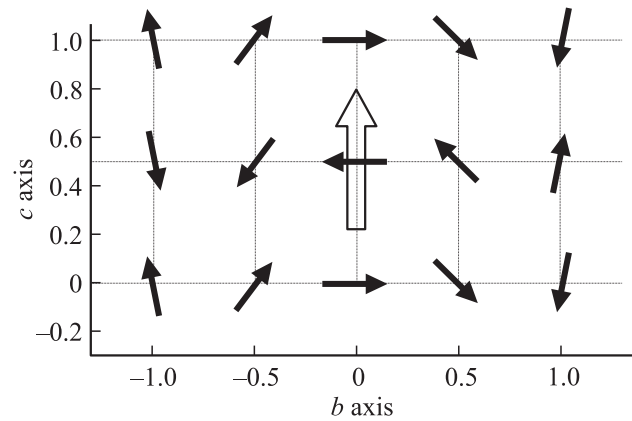
$$t_{22}(k_z) = 0, \quad t_{22}(k_\perp) = \left(\frac{3t}{2}\right) (\cos k_x + \cos k_y),$$

$$t_{12}(k_\perp) = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) t (\cos k_x - \cos k_y),$$

$$H_{12} = t_{12}(k_\perp) \delta_{mn}. \quad (9)$$

Здесь и далее расстояние между ближайшими атомами марганца полагается равным единице, поэтому все волновые векторы записываются в таком виде. Аналогичным образом легко получить спектр различных спиральных структур, которые являются обобщением  $C$  и  $G$  магнитных фаз манганитов.

2) Наибольший интерес представляет плоская магнитная структура с  $\mathbf{q} = (0, 0.27, 0)$  в установке  $Pbnm$ , которая наблюдается при низких температурах в  $\text{TbMnO}_3$  [10]. Ее можно представить в виде набора



Спиральная магнитная структура  $\text{TbMnO}_3$  ниже 28 К [10]. Большой стрелкой показан вектор спонтанной электрической поляризации. Числа вдоль осей даны в единицах постоянных решетки.

плоских спиральных цепочек, упорядоченных друг относительно друга антиферромагнитно. Эта спиральная  $C$ -структура подрешетки марганца с локальным атомным магнитным моментом  $\mathbf{m}^{\text{Mn}} = (0.0(5), 3.9, 0.0(7))$  схематически показана на рисунке. Для данной структуры  $\theta_j = \mathbf{q}\mathbf{R}_j$ ,  $\varphi_j = \varphi_i = 0$ , угол  $\theta$  отсчитывается от оси  $\mathbf{b}$ . В пределе очень большого хундовского взаимодействия перескоки электронов между цепочками запрещены и в первом приближении достаточно рассчитать спектр электронов одномерной спиральной цепочки. Без учета орбитального смешивания в приближении ближайших соседей перескоки вдоль цепочки возможны только между орбиталями типа  $y^2$ . Спектр, который теперь можно найти аналитически из решения секулярного уравнения

$$\det \begin{pmatrix} E_d - J_H S - 2t \cos k \cos(q/2) - E & i2t \sin k \sin(q/2) \\ i2t \sin k \sin(q/2) & E_d + J_H S - 2t \cos k \cos(q/2) - E \end{pmatrix} = 0, \quad (10)$$

имеет вид

$$E_{1,2}(k) = E_d - 2t \cos k \cos(q/2) \pm \sqrt{J_H^2 S^2 + (2t \sin k \sin(q/2))^2}. \quad (11)$$

Очевидно, что образование магнитной спирали за счет кинетической энергии носителей невыгодно, так как минимуму энергии отвечает значение  $q = 0$ . Спираль возникает только при учете антиферромагнитного обмена между локальными спинами, который пропорционален  $\cos(q)$ .

В соответствии с подходом [11] можно оценить равновесное значение  $q_0$  для цепочки

$$\cos(q_0/2) = \frac{xt}{4J_S S^2}. \quad (12)$$

Полученное выражение справедливо для  $x < 1$ . Для  $\text{TbMnO}_3$ ,  $x = 1/2$  и значение  $q_0$  следует определять численно, хотя при  $J_S = 0.1t$  выражение (12) даст для  $q_0$  результат, близкий к экспериментальному.

В общем случае для определения области существования спиральных структур необходимо минимизировать полную энергию системы с гамильтонианом (8) в соответствии с методикой работы [7], включив в рассмотрение различные спиральные структуры.

4. Основным результатом работы является выражение (8), позволяющее в приближении сильной связи аналитически записать матрицу гамильтониана  $H(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ , где  $\mathbf{q}$  — волновой вектор заданной спиральной структуры,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор рассматриваемой кристаллической решетки. Фактически здесь выполнено обобщение подхода работы [9], где методом сильной связи исходя из полного гамильтониана (1) и преобразования спинора (6) рассчитывался спектр и основное состояние магнитных структур, образованных четырьмя локальными спинами в элементарной ячейке манганита.

## Список литературы

- [1] E.O. Wollan, W.C. Koehler. Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [2] T. Hotta, M. Moraghebi, A. Feiguin, A. Moreo, S. Yunoki, E. Dagotto. Phys. Rev. Lett. **90**, 247 203 (2003).
- [3] С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов. ФТТ **50**, 98 (2008).
- [4] С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов. ФТТ **46**, 495 (2004).
- [5] T. Mizokawa, A. Fujimori. Phys. Rev. B **56**, R 493 (1997).
- [6] T. Hotta, A.L. Malvezzi, E. Dagotto. Phys. Rev. B **62**, 9432 (2000).
- [7] S.M. Dunaevsky, V.V. Deriglazov. Phys. Rev. B **71**, 094 414 (2005).
- [8] L.N. Sandratskii. Adv. Phys. **47**, 91 (1998).
- [9] С.М. Дунаевский. ФТТ **43**, 2161 (2001).
- [10] M. Kenzelmann, A.B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S.B. Kim, C.L. Zhang, S.-W. Cheong, O.P. Vajk, J.W. Lynn. Phys. Rev. Lett. **95**, 087 206 (2005).
- [11] P.-G. de Gennes. Phys. Rev. **118**, 141 (1960).