

# Роль кислородной подсистемы в формировании механизма двойного обмена

© С.М. Дунаевский

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,  
188350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: dunaev@lnpi.spb.su

(Поступила в Редакцию 6 февраля 1998 г.)

Для выяснения роли  $p-d$ -гибридизации в перовскитах, обладающих эффектом колоссального магнитосопротивления, выполнен полуклассический расчет одночастичных собственных значений энергии электронов в трехатомной системе  $Mn-O-Mn$  при произвольной ориентации магнитных моментов ионов марганца. Показано, что в наиболее интересном случае, когда в системе имеются два электрона, интеграл переноса модели "двойного обмена" Зинера модифицируется таким образом, что при любом взаимном расположении магнитных моментов марганца он не обращается в нуль. Основным состоянием системы по-прежнему является ферромагнитное состояние. При четном числе электронов минимуму полной энергии системы отвечает антиферромагнитное упорядочение (типа  $G$ ) ближайших магнитных моментов марганца.

**1.** В основе качественного объяснения температурной зависимости удельного сопротивления и отрицательного магнитосопротивления замещенного перовскита  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  [1] лежит модель двойного обмена Зинера [2]. Термин "двойной" отражает то обстоятельство, что переход электрона с одного иона на другой осуществляется в результате обменных процессов этого электрона с двумя электронами иона кислорода, находящегося между ионами марганца. Ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов марганца  $Mn^{+3}$  ( $S = 2$ ) и  $Mn^{+4}$  ( $S = 3/2$ ) увеличивает вероятность перескоков электронов и способствует возникновению металлической проводимости в системе. Модель двойного обмена была в дальнейшем развита и усовершенствована в [3–5] и ряде других работ. Кроме того, появились работы, в которых наряду с двойным обменом в перовскитах учитывается также электрон-фононное [6,7] или межэлектронное взаимодействие [8]. Все эти работы, однако, рассматривают лишь марганцевую подсистему и не учитывают влияния атомов кислорода, переходных и редкоземельных элементов на транспортные свойства перовскитов.

**2.** При рассмотрении двойного обмена в соединениях типа  $LaMnO_3$  обычно полагают, что внешние электроны лантана и марганца переходят на кислород, в результате чего это соединение становится изолятором (диэлектриком) с химической формулой  $La^{+3}Mn^{+3}O_3^{-2}$ . В кубическом окружении  $d$ -уровень расщепляется на трехкратно вырожденный  $t_{2g}$ - и двукратно вырожденный  $e_g$ -подуровни. В октаэдрическом окружении энергия  $t_{2g}$ -уровня меньше энергии  $e_g$ -уровня, поэтому в соответствии с первым правилом Хунда три  $d$ -электрона с одинаковым направлением спина заполняют нижний  $t_{2g}$ -уровень, а четвертый электрон с тем же направлением спина занимает  $e_g$ -уровень. Предполагается, что  $t_{2g}$ -электроны сильно локализованы и в процессах переноса не участвуют. При частичном замещении в  $LaMnO_3$  атомов лантана двухвалентными атомами кальция или

стронция в эквивалентных кристаллографических позициях будут находиться ионы  $Mn^{+3}$  и  $Mn^{+4}$ . В этом случае у  $e_g$ -электрона при достаточном уровне замещения появляется возможность перехода с одного иона марганца на другой  $Mn^{+3}, Mn^{+4} \leftrightarrow Mn^{+4}, Mn^{+3}$ . Как впервые показали Андерсон и Хасегава [3], интеграл перехода в таком случае имеет вид

$$t_{ij}^* = t^* \cos(\theta_{ij}/2),$$

$$\cos(\theta_{ij}/2) = \frac{(S_i + S_j \sigma + 1/2)}{2S + 1} \equiv \frac{S_0 + 1/2}{2S + 1}, \quad (1)$$

где  $\theta_{ij}$  — угол между векторами  $S_i$  и  $S_j$ ,  $S = 3/2$ . Для общего случая произвольного взаимного расположения спинов  $S_i$  и  $S_j$ , пользуясь хорошо известными правилами преобразования компонент спинора при поворотах системы координат [9], легко получить, исходя из (1) (см. [10]), более общие для интеграла переноса выражения и сразу написать простейшее выражение для эффективного гамильтониана двойного обмена

$$H_{DE} = - \sum_{ij} (t_{ij}^* d_i^+ d_j + \text{h.c.}),$$

$$t_{ij}^* = t^*(R_{ij}) \left\{ \cos\left(\frac{\theta_i}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_j}{2}\right) + \sin\left(\frac{\theta_i}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_j}{2}\right) \exp[i(\varphi_i - \varphi_j)] \right\},$$

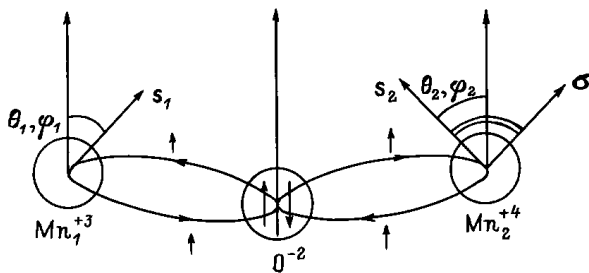
$$d_i = \cos\left(\frac{\theta_i}{2}\right) c_{i\uparrow} + i \sin\left(\frac{\theta_i}{2}\right) \exp(i\varphi_i) c_{i\downarrow}. \quad (2)$$

Здесь  $t^*(R_{ij})$  — интеграл перехода метода сильной связи, зависящий от радиуса-вектора  $R_{ij}$ , соединяющего ближайшие ионы марганца,  $\theta_i$  и  $\varphi_i$  — углы, задающие направление локального спина  $S_i$  относительно общей для ионов  $i$  и  $j$  оси квантования,  $t_{ij}^*$  — интеграл перехода  $e_g$ -электрона между двумя ближайшими ионами марганца различной валентности,  $c_{i\sigma}^+$  ( $c_{i\sigma}$ ) — операторы

рождения (уничтожения) электрона на узле  $i$  в локальной системе координат,  $d_i^\pm(d_i)$  — операторы рождения (уничтожения) электрона (со спином "вверх") на узле  $i$  в единой системе координат. Для получения гамильтониана двойного обмена используется условие  $J_H > |t_{ij}^*|$ , где  $J_H$  — параметр (положительный) внутриатомного взаимодействия Хунда оператора спина  $\sigma$  этого электрона с атомным спиновым моментом  $S_i$ . В соответствии с этим условием как до, так и после перехода спин электрона будет всегда ориентирован параллельно локальному атомному спиновому моменту. Вывод выражений (1), (2) основан на рассмотрении двухуровневой задачи с одним электроном. Промежуточный ион кислорода, который моделируется дважды заполненным уровнем энергии, влияет в подобном подходе лишь на абсолютное значение параметра  $t^*(R_{ij})$ . При этом неявно предполагается, что заполненный уровень кислорода лежит ниже  $e_g$ -уровня ( $E_p < E_d$ ). От последнего предположения необходимо отказаться, так как  $e_g$ -уровень свободных ионов переходных металлов всегда лежит ниже  $p$ -уровня иона кислорода ( $E_p > E_d$ ), а в твердом теле обычно выполняется условие  $E_p \sim E_d$ , если под этими параметрами понимать центры соответствующих зон. Для учета гибридизации  $p$ -состояний иона кислорода и невырожденного  $e_g$ -состояния иона переходных металлов в двойном обмене необходимо рассмотреть трехцентровую задачу с шестью атомными орбиталями и тремя электронами (два иона переходного металла и ион кислорода между ними). Впервые подобная задача, но только для  $p$ -состояний иона кислорода с двумя электронами в системе была рассмотрена в [11].

В настоящей работе выполнен полуклассический расчет одночастичных собственных значений энергии электронов трехатомной системы Mn–O–Mn при произвольной ориентации магнитных моментов марганца. Нечетное число электронов ведет к зависимости энергии системы от половинного угла между локальными атомными моментами, характерной для двойного обмена. При четном числе электронов основным состоянием системы всегда является антиферромагнитное состояние.

3. Для определения собственных значений представленной на рисунке системы в рамках сделанных предположений необходимо решить секулярное уравнение шестого порядка  $\det(H - EI) = 0$ , в котором матрица



Трехатомная модель двойного обмена для произвольных направлений атомных магнитных моментов ионов марганца с учетом шести  $p$ - и  $d$ -орбиталей.

гамильтониана в базисе  $(d_1^\uparrow, d_1^\downarrow, d_2^\uparrow, d_2^\downarrow, p^\uparrow, p^\downarrow)$  с учетом взаимодействий только между ближайшими соседями имеет вид

$$H = \begin{pmatrix} E_d - JS & 0 & 0 & 0 & a_1 & b_1 \\ 0 & E_d - J(S+1) & 0 & 0 & c_1 & a_1 \\ 0 & 0 & E_d - JS & 0 & a_2 & b_2 \\ 0 & 0 & 0 & E_d - J(S+1) & c_2 & a_2 \\ a_1 & c_1^* & a_2 & c_2^* & E_p & 0 \\ b_1^* & a_1 & b_2^* & a_2 & 0 & E_p \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где коэффициенты бинарного преобразования компонент спиноров  $a_k = t \cos(\theta_k/2)$ ,  $b_k = i^* t \sin(\theta_k/2) \exp(-i\varphi_k)$ ,  $c_k = i^* t \sin(\theta_k/2) \exp(i\varphi_k)$ ,  $k = 1, 2$ ,  $t$  — матричный элемент гамильтониана между  $p$ -орбиталью кислорода и  $d$  — орбиталью марганца, имеющих один и тот же спиновый индекс относительно общей для всех атомов оси квантования,  $J(J_H)$  — внутриатомный обменный интеграл,  $S$  — спин ионов марганца ( $S = 3/2$ ). Величина этого интеграла для свободного иона марганца ( $Mn^{+3}$ ), полученная в результате хартри-фоковского самосоглазованного релятивистского расчета с использованием программ [12], равна  $J = 0.25$  eV, что может быть больше  $t^*$ , но меньше  $t \geq 1$  eV [13]. Матрица (3) является обобщением того выражения (матрицы размером четыре на четыре), которое рассматривалось ранее в [3] и в котором зависимость от азимутального угла отсутствовала. В результате ряда громоздких преобразований секулярное уравнение удается записать в виде

$$\begin{aligned} & [(E'_d - E)^2 - J^2(S + 1/2)^2]^2 (E_p - E)^2 \\ & - 4t^2 [(E'_d - E)^2 - J^2(S + 1/2)^2] (E'_d - E)(E_p - E) \\ & + 4t^4 [(E'_d - E)^2 - J^2(S + 1/2)^2 \cos^2(\theta_{12}/2)] = 0, \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $\theta_{12}$  — угол между локальными спинами ближайших ионов марганца. Введя параметр  $\Delta^2 = J^2(S + 1/2)^2$ , легко получить соотношение

$$E = E_p - 2t^2 \frac{(E'_d - E) \pm \Delta \cos(\theta_{12}/2)}{(E'_d - E)^2 - \Delta^2}. \quad (5)$$

Если теперь в правую часть (5) вместо  $E$  подставить  $E_p$ , то без учета магнитных взаимодействий, когда  $\Delta = 0$ , эти значения энергии совпадут со значениями, полученными во втором порядке теории возмущений. Для нахождения приближенных значений корней (4) можно, следуя [11], искать решения вблизи невозмущенных атомных уровней в виде

$$E_i \sim E_{d(p)} - \xi t^2 + \eta t^4. \quad (6)$$

Наибольший интерес представляют решения для  $d$ -уровней, которые ранее не рассматривались. Эти решения для

двух нижних уровней энергии описываются формулами

$$\xi_{\pm}^d = \frac{1 \pm \cos(\theta_{12}/2)}{(E_p - E_d + JS)},$$

$$\eta_{\pm}^d = \frac{\xi_{\pm}^d [\xi_{\pm}^d (E_p - E_d + JS) + 2\xi_{\pm}^d \Delta - 2]}{2\Delta(E_p - E_d + JS)}. \quad (7)$$

Аналогичный вид имеют решения для двух верхних  $d$ -уровней, а решения для  $p$ -уровней совпадают с решениями, полученными в [11].

1) В случае сильного внутриатомного обменного взаимодействия, когда

$$JS, \Delta \gg |t|, |(E_p - E_d)|, \quad (8)$$

можно ограничиться в (6) первым членом, пропорциональным квадрату межатомного матричного элемента, и записать выражения для собственных энергий трехатомной системы в порядке их возрастания

$$E_1 = E_d - JS - t^2 \frac{1 + \cos(\theta_{12}/2)}{E_p - E_d + JS},$$

$$E_2 = E_d - JS - t^2 \frac{1 - \cos(\theta_{12}/2)}{E_p - E_d + JS},$$

$$E_3 = E_p - 2t^2 \frac{E'_d - E_p - \Delta \cos(\theta_{12}/2)}{(E'_d - E_p)^2 - \Delta^2},$$

$$E_4 = E_p - 2t^2 \frac{E'_d - E_p + \Delta \cos(\theta_{12}/2)}{(E'_d - E_p)^2 - \Delta^2},$$

$$E_5 = E_d + J(S + 1) - t^2 \frac{1 - \cos(\theta_{12}/2)}{E_p - E_d - J(S + 1)},$$

$$E_6 = E_d + J(S + 1) - t^2 \frac{1 + \cos(\theta_{12}/2)}{E_p - E_d - J(S + 1)}. \quad (9)$$

Отсюда следуют два важных вывода: а) при четном числе заполненных уровней энергия системы не зависит от взаимной ориентации локальных магнитных моментов; б) уровни, соответствующие  $p$ -орбиталям ( $E_3, E_4$ ) иона кислорода, лежат выше уровней электронов положительных ионов марганца со спином "вверх" ( $E_1, E_2$ ), которые будут заполняться в первую очередь. Поэтому при трех электронах в системе первоначально вырожденный  $p$ -уровень кислорода расщепится на два, из которых будет заполнен лишь нижний уровень. Изменение полной энергии одного  $d$ - и двух  $p$ -электронов в рассматриваемой системе при гибридизации равно

$$\Delta E = E_1 + E_2 + E_3 - 2E_p - E_d + JS$$

$$= E_d - E_p - JS + 2t^2 \Delta \frac{1 + \cos(\theta_{12}/2)}{(E'_d - E_p)^2 - \Delta^2}, \quad (10)$$

поэтому полная энергия системы будет минимальной при ферромагнитном ( $\theta_{12} = 0$ , а знаменатель в (10) по предположению меньше нуля) упорядочении атомных магнитных моментов марганца. При четном числе заполненных уровней для нахождения зависимости

полной энергии системы от магнитного упорядочения необходимо в выражениях для собственных значений учитывать слагаемые, содержащие  $t^4$ . Из выражения (7) следует, что для двух электронов (случай  $\text{CaMnO}_3$ ) минимуму полной энергии будет отвечать антиферромагнитное упорядочение (типа  $G$ ) магнитных моментов ионов марганца со всеми своими ближайшими соседями. Это утверждение относится и к случаю четырех электронов (неискаженная структура  $\text{LaMnO}_3$ ), так как антиферромагнитный вклад двух электронов кислорода в энергию рассмотренной системы был определен ранее в [11]. В  $\text{LaMnO}_3$  из-за двукратного вырождения  $e_g$ -уровня возникают искажения Яна–Теллера, влияние которых на магнитную структуру перовскитов в данной работе не рассматривается.

2) В более реальном случае слабого (по сравнению с межатомным интегралом переноса) внутриатомного обменного взаимодействия, когда

$$JS, \Delta \ll |t|, |(E_p - E_d)|, \quad E_p > E_d, \quad (11)$$

последовательность уровней изменится таким образом, что при трех электронах в системе верхним заполненным уровнем будет уровень

$$E_6 = E_d + J(S + 1) - t^2 \frac{1 + \cos(\theta_{12}/2)}{E_p - E_d - J(S + 1)}. \quad (12)$$

4. Полученная картина заполнения орбиталей в трехатомной системе с сильным внутриатомным обменным взаимодействием и тремя электронами, которая моделирует ситуацию в замещенных перовскитах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , ведет к возникновению "дырки" на ионе кислорода, что отличается от обычной картины двойного обмена в перовскитах, постулирующей существование "дырок" на ионах марганца. Она, однако, подтверждается результатами теоретических зонных расчетов электронной структуры системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  и данными фотоэмиссионной и рентгеновской спектроскопии  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [14,15]. Стандартная картина двойного обмена Зинера, для которой был введен модельный гамильтониан (2), возможна только в случае выполнения условия  $E_p \ll E_d$ , реализация которого в перовскитах маловероятна. Тем не менее формула (10) указывает на то, что в твердом теле возникает частично заполненная зона (образованная в результате уширения уровней  $E_3$  и  $E_4$ ), ширина которой будет зависеть от магнитного упорядочения. С ростом внешнего магнитного поля или при понижении температуры ширина этой зоны будет расти, а сопротивление перовскита (в области низких температур) падать. К тем же следствиям ведут и результаты рассмотрения более реальной, на мой взгляд, ситуации, когда  $p$ -уровень кислорода лежит гораздо выше всех расщепленных  $d$ -уровней марганца, где и возникает "дырка".

Таким образом, для всех рассмотренных в работе случаев расчет приводит к выводам модели двойного обмена, но с модифицированным интегралом переноса

$$t_{ij}^* = t^2(\alpha + \beta \cos(\theta_{ij}/2)), \quad (13)$$

который никогда не обращается в нуль. Явный вид коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  для сильного внутриатомного обменного взаимодействия следует из формулы (9) для  $E_3$ , а для слабого (по сравнению с межатомным интегралом переноса) внутриатомного обменного взаимодействия  $\alpha = \beta = 1/[E_p - E_d - J(S + 1)]$ . Учет двукратного вырождения  $e_g$ -уровня и анализ влияния кислородной подсистемы на транспортные свойства перовскитов будут проведены в отдельной работе.

Работы выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-02-18143).

## Список литературы

- [1] G.H. Jonker, J.H. van Santen. *Physica* **16**, 1, 337 (1950).
- [2] C. Zener. *Phys. Rev.* **82**, 2, 403 (1953).
- [3] P.W. Anderson, H. Hasegawa. *Phys. Rev.* **100**, 2, 675 (1955).
- [4] P.G. de Gennes. *Phys. Rev.* **118**, 1, 141 (1960).
- [5] K. Kubo, N. Ohata. *J. Phys. Soc. Jap.* **33**, 1, 21 (1972).
- [6] A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 25, 5144 (1995).
- [7] J.D. Lee, B.I. Min. *Phys. Rev.* **B55**, 18, 12454 (1997).
- [8] S. Ishihara, J. Inoue, S. Maekawa. *Phys. Rev.* **B55**, 13, 8280 (1997).
- [9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика*. Наука, М. (1963). 246 с.
- [10] E. Muller-Hartmann, E. Dagotto. *Phys. Rev.* **B54**, 10, R6819 (1996).
- [11] T. Oguchi, K. Terakura, A.R. Williams. *Phys. Rev.* **B28**, 11, 6443 (1983).
- [12] И.М. Банд, М.Б. Тржасковская. Препринт ЛИЯФ АН СССР № 91. Л. (1974).
- [13] L.F. Mattheiss. *Phys. Rev.* **B5**, 1, 290 (1972).
- [14] W.E. Pickett, D.J. Singh. *Europhys. Lett.* **32**, 9, 759 (1995).
- [15] T. Saitoh, A.E. Voequet, T. Mizokava, H. Hamatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, M. Takano. *Phys. Rev.* **B51**, 20, 13942 (1995).