

Влияние орбитального вырождения на магнитные фазы манганитов в области электронного легирования

© С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов

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

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

(Поступила в Редакцию 11 января 2002 г.)

На основе электронного спектра носителей заряда $E(\mathbf{k})$, вычисленного с учетом орбитального вырождения e_g -зоны марганца для основных типов A -, G - и C -антиферромагнитного упорядочения в $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$, рассчитаны полные энергии различных магнитных конфигураций в области электронного легирования $y > 0.5$. Для определения магнитной конфигурации, обладающей минимальной полной энергией, выполнялась минимизация этой энергии по углу между спинами ионов Mn^{+4} , принадлежащих двум различным магнитным подрешеткам. Полученные таким образом для $T = 0$ К фазовые диаграммы манганитов, зависящие от межатомного обменного параметра Гейзенберга J_{AF} и внутриатомного хундовского обмена J_H , правильно описывают существующий эксперимент. Результаты расчета свидетельствуют, что при учете расщепления e_g -уровня для равновесных A - и C -фаз в области реальных значений параметров $0.012 < J_{AF}/t < 0.02$ и $J_H/t = 1.7$ скашивание магнитных подрешеток отсутствует. Только G -фазе с ростом концентрации электронов выгодно перейти в ферромагнитное состояние за счет механизма двойного обмена. Однако уже при $x \leq 0.1$ основной фазой становится коллинеарная фаза C , и такой переход не реализуется.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-62-16729 и российско-белорусский грант № 00-02-81205 Бел2000-а).

Одной из нерешенных проблем физики манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$ ($y = 0-1$) является наблюдаемая асимметрия их фазовых диаграмм относительно значения $y = 0.5$ [1,2], природа которой пока до конца не выяснена. В [3] было отмечено, что одной из причин асимметрии свойств является различие спектров $E(\mathbf{k})$ носителей заряда в A -, G - и C -антиферромагнитных фазах, возникающее в результате учета орбитального вырождения e_g -уровня в модели двойного обмена. Так, зонный спектр дырок вблизи потолка валентной зоны соединения LaMnO_3 ($y = 0$), обладающего слоистой антиферромагнитной A -структурой, очень сильно отличается от спектра электронов в CaMnO_3 ($y = 1$), являющегося антиферромагнетиком G -типа, что связано с различным типом орбитального упорядочения в этих соединениях.

В данной работе показано, что учет орбитального вырождения не только изменяет спектр носителей $E(\mathbf{k})$ при переходе от одной магнитной фазы к другой, но и влияет на условия возникновения коллинеарных или скошенных (A , G , C и F) магнитных фаз, отвечающих минимуму полной энергии. Для нахождения полной энергии той или иной магнитной структуры необходимо знать соответствующий электронный спектр $E(\mathbf{k})$ носителей заряда (электронов или дырок) в манганитах. В большинстве работ (см. [4-7]), выполненных в последние годы, для расчета энергий A -, G - и C -антиферромагнитных фаз использовался спектр $E(\mathbf{k})$, рассчитанный для ферромагнитного (F) типа магнитного упорядочения [4]. Для расчета спектра всех антиферромагнитных фаз необходимо учесть увеличение числа неэквивалентных атомов в элементарной ячейке и рассматри-

вать матрицы вдвое большего, чем для ферромагнетика, порядка [3].

1. Метод расчета

Данная работа посвящена расчетам равновесных магнитных фаз манганитов при $T = 0$ в области электронного допирования (больших y) на основе законов дисперсии $E(\mathbf{k})$, впервые полученных одним из авторов (см. [3]) для основных типов антиферромагнитного упорядочения (A , C и G) манганитов с учетом орбитального вырождения e_g -уровня марганца. Область больших $y = 0.6-1$ (малого числа электронов в зоне проводимости) позволяет в первом приближении не рассматривать кулоновские взаимодействия.

В работе рассматривался эффективный гамильтониан манганитов, состоящий из гамильтониана двойного обмена („double exchange“) [8], учитывающего сильное внутриатомное хундовское взаимодействие и орбитальное вырождение e_g -уровня марганца, и гамильтониана Гейзенберга t_{2g} электронов, описывающего взаимодействие локальных магнитных моментов \mathbf{S}_i друг с другом,

$$\begin{aligned}
 H &= H_{DE} + H_H, \\
 H_{DE} &= \sum_{i\alpha\sigma} \varepsilon_{i\alpha\sigma} d_{i\alpha\sigma}^+ d_{i\alpha\sigma} + \sum_{ij\alpha\beta\sigma'\sigma} t_{ij\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} \left(\frac{\theta_{ij}}{2} \right) d_{i\alpha\sigma}^+ d_{j\beta\sigma'}, \\
 H_H &= \sum J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \\
 t_{ij\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} \left(\frac{\theta_{ij}}{2} \right) &= t_{ij\alpha\beta} \cos \left(\frac{\theta_{ij}}{2} \right) \quad (\sigma = \sigma'); \\
 &\pm t_{ij\alpha\beta} \sin \left(\frac{\theta_{ij}}{2} \right) \quad (\sigma \neq \sigma').
 \end{aligned} \tag{1}$$

В (1) индексы α, β нумеруют вырожденные атомные e_g -орбитали $|1\rangle = |z^2\rangle$ и $|2\rangle = |x^2 - y^2\rangle$; индексы i, j нумеруют атомы; $\varepsilon_{i\alpha\uparrow} = \varepsilon_{d\alpha} - J_H S$, $\varepsilon_{i\alpha\downarrow} = \varepsilon_{d\alpha} + J_H(S+1)$, $\varepsilon_{d\alpha}$ — энергия невозмущенного d -уровня иона Mn^{+4} типа α , J_H — внутриатомный хундовский интеграл (для Mn^{+3} его значение, вычисленное в [3], оказалось равным 0.25 eV); $d_{i\sigma}^{\pm}$ ($d_{i\sigma}$) — операторы рождения (уничтожения) e_g -электрона на узле i , σ — спиновой индекс; J_{ij} — обменные интегралы модели Гейзенберга локализованных t_{2g} -электронов; $t_{ija\beta}$ — соответствующие интегралы перескока между ионами марганца

$$t_{ija\beta} \equiv \tilde{t}_{ij}^{a\beta} = \begin{cases} -t \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{-\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{4} \end{pmatrix} & \text{вдоль оси } x, \\ -t \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{-\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{4} \end{pmatrix} & \text{вдоль оси } y, \\ -t \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \text{вдоль оси } z, \end{cases} \quad (2)$$

где $\alpha, \beta = |1\rangle = |z^2\rangle$, $|2\rangle = |x^2 - y^2\rangle$, $t = \frac{V_{pd\sigma}^2}{E_d - E_p}$, $V_{pd\sigma}$ — интеграл перескока (параметр Костера–Слетера) между d -орбиталью марганца и p -орбиталью кислорода.

В модели двойного обмена интеграл перескока $t_{ija\beta}$ зависит от половины угла ($\theta_{ij}/2$) между локальными магнитными моментами ближайших ионов Mn , а численное значение t для манганитов лежит в интервале 0.15–0.3 eV (см. [3]). В G -фазе для ближайших соседей $\theta_{ij} = \pi$. В C -фазе спины ионов Mn образуют ферромагнитные цепочки, перпендикулярные плоскости XY . В этой плоскости $\theta_{ij} = \theta_{xy} = \pi$, а в цепочке $\theta_{ij} = \theta_z = 0$. В A -фазе соседние ферромагнитные плоскости, в которых $\theta_{ij} = \theta_{xy} = 0$, упорядочены антиферромагнитно относительно друг друга, т. е. $\theta_{ij} = \theta_z = \pi$, когда атомы с индексами i и j принадлежат соседним плоскостям. В F -фазе всегда $\theta_{ij} = 0$. Для всех антиферромагнитных фаз от нуля отличен всего один угол θ_{ij} .

В рамках гамильтониана (1) можно рассмотреть и влияние расщепления e_g -уровня на электронную часть полной энергии системы. Известно, что в соединении $(La-Nd)_{1-y}Sr_yMnO_3$ [9] для значений $y = 0.52-0.62$ экспериментально наблюдалась антиферромагнитная A -фаза с преимущественным заполнением орбиталей типа $|2\rangle = |x^2 - y^2\rangle$. Кроме того, существуют и теоретические предпосылки [7,10] для утверждения, что в A -фазе $\varepsilon_{d1} - \varepsilon_{d2} > 0$ (кроме случая $y = 0$). Для C -фазы знак расщепления будет обратным (см. [10]), а для G - и F -фаз расщепление e_g -уровня будет отсутствовать. Поэтому нами были рассмотрены различные случаи расщепления e_g -уровня при электронном легировании $CaMnO_3$. В первом случае расщепление e_g -уровня равнялось нулю для всех фаз, а во втором — для A -

и C -фаз оно выбиралось пропорциональным $x = 1 - y$ таким образом, чтобы в предельном случае $y = 0$ получить значение $|\varepsilon_{d1} - \varepsilon_{d2}| = 0.3-0.5$ eV [11] для A -фазы $LaMnO_3$. Для G - и F -фаз расщепление e_g -уровня во втором случае по-прежнему отсутствовало.

Из вида гамильтониана следует, что при наличии свободных носителей заряда в системе всегда присутствует конкуренция между ферромагнитным и антиферромагнитным типами упорядочения. Ферромагнетизму способствует кинетическая энергия двойного обмена, тогда как антиферромагнитному упорядочению — гезенберговская часть гамильтониана. В простейшем случае (без учета орбитального вырождения) существуют, по крайней мере, две возможности достижения компромисса между этими тенденциями. Первая — однородное состояние скошенного (canted) антиферромагнетизма де Жена [12], когда угол θ_{ij} между спинами ближайших ионов марганца отличается от π . Вторая возможность состоит в возникновении электронного фазового разделения, когда носители (дырки или электроны) распределяются в пространстве неоднородно, образуя обогащенные ферромагнитные области на антиферромагнитном фоне [13].

В случае орбитального вырождения в пределе $y \rightarrow 1$ на основе спектра вблизи дна зоны проводимости $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$, полученного в [3], легко в соответствии с [12] аналитически показать, что тенденция к скашиванию магнитных подрешеток сохранится в полной мере только для G -фазы, а для A - и C -фаз она будет сильно подавлена из-за резко анизотропного характера интеграла перескока и типа электронных состояний вблизи дна зоны проводимости. Для проверки этого положения в работе выполнены численные расчеты полных энергий (в единицах t), приходящихся на один атом марганца, всех коллинеарных и скошенных магнитных конфигураций. Расчеты были проведены для различных значений концентрации электронов $x = 1 - y$ и наборов параметров J_H/t и J_{AF}/t , где J_{AF} — параметр обменного взаимодействия для G -фазы, которой обладает рассматриваемая система в отсутствие легирования $CaMnO_3$ ($J_{AF} = 1.5$ meV, $T_N = 141$ K). Полученные результаты не распространяются на область $x = 0.5$, так как в работе не рассматривалась магнитная CE -фаза, связанная с эффектом зарядового упорядочения. Полные энергии всех антиферромагнитных конфигураций минимизировались по соответствующему углу θ , в результате чего для каждого $x < 0.5$ определялась равновесная магнитная конфигурация.

Энергия, приходящаяся на один атом марганца G -фазы, вычислялась как

$$E_G \left(x, \frac{\theta}{2} \right) = 3J_{AF}S^2 \cos \theta / t + \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \varepsilon n_G \left(\varepsilon, \cos \frac{\theta}{2} \right) d\varepsilon, \quad (3)$$

где $S = 3/2$, ε_F — уровень Ферми, а $n_G(\varepsilon, \cos \theta/2)$ — нормированная плотность состояний G — фазы, J_{AF} — обменный параметр модели Гейзенберга для ближайших

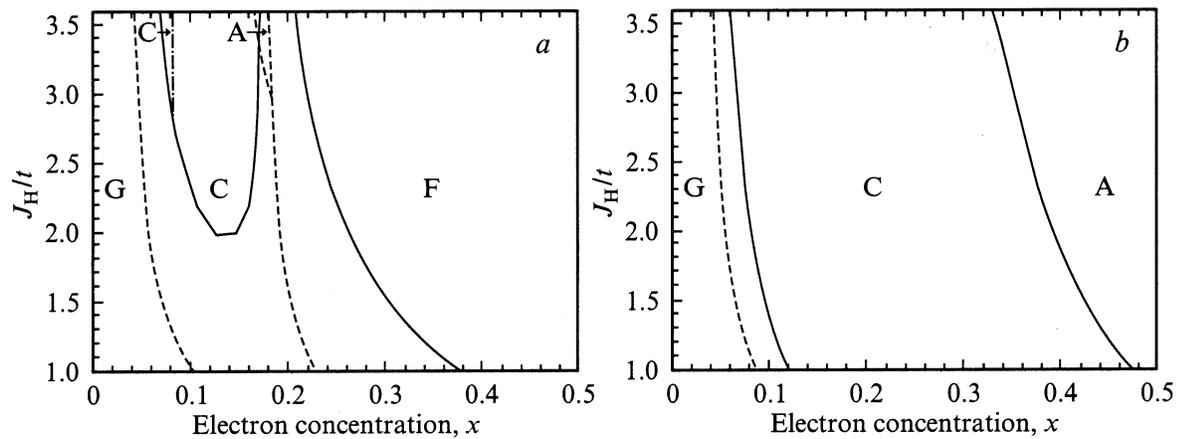


Рис. 1. Фазовая диаграмма манганитов в диапазоне концентраций электронов от $x = 0$ до 0.5, построенная в результате минимизации полных энергий антиферромагнитных конфигураций по углу θ в рамках гамильтониана (1). Штриховыми линиями показаны границы между фазами, полученные без минимизации полных энергий по θ . *a* — без учета расщепления e_g -уровня. Диаграмма построена в координатах $(x, J_H/t)$ для значения обменного параметра модели Гейзенберга $J_{AF}/t = 0.15$. Равновесные *A*–*C*- и *F*-фазы коллинеарны. Только равновесные *G*-фаза и фаза *C'* оказываются скошенными. *b* — с учетом расщепления e_g -уровня. Вычисленное чередование фаз *G*–*C*–*A* совпадает с экспериментом во всей области изменения J_H/t .

соседей. Плотность состояний находилась суммированием по соответствующей зоне Бриллюэна спектра $E(\mathbf{k}, \cos \theta/2)$, вычисленного путем диагонализации матрицы гамильтониана *G*-фазы, явный вид которой приведен в [3]. Аналогичным образом вычислялись полные энергии всех остальных магнитных структур. При этом в (3) первое слагаемое равнялось: $J_{AF}S^2(2 \cos \theta + 1)/t$ для *G*-, $J_{AF}S^2(\cos \theta + 2)/t$ для *A*- и $3J_{AF}S^2 \cos \theta/t$ для *F*-фазы. Очевидно, что в рамках используемого формализма можно рассчитать также и орбитальное упорядочение в рассматриваемых магнитных фазах. Задача сводится к диагонализации все тех же матриц из [3], но с параметром $t_{ij\alpha\beta}(\Omega)$, зависящим от еще одного угла Ω в конфигурационном пространстве (см. [14]), по которому необходимо проводить минимизацию полной энергии. Однако в данной работе эта задача не рассматривалась.

2. Результаты расчета и их обсуждение

В отсутствие свободных электронов магнитные фазы в порядке возрастания их магнитных энергий располагаются как *G*, *C*, *A* и *F*. С ростом x в результате конкуренции между кинетической и магнитной энергиями системы реализуется одно из магнитных состояний. На рис 1, *a* в координатах $(x, J_H/t)$ представлена фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$ в области $x = 0$ –0.5 без расщепления e_g -уровня, а на рис. 1, *b* — с расщеплением для $J_{AF}/t = 0.015$, характерным для CaMnO_3 при $t = 0.1 \text{ eV}$. На каждом из рисунков представлены по две фазовые диаграммы. Штриховыми линиями показаны границы между фазами, полученные в приближении коллинеарности магнитных подрешеток, а сплошными линиями — с минимизацией полных энергий по углу θ . Расщепление полагалось пропорциональным

электронной концентрации и таким, чтобы при $x = 1$ оно равнялось величине, типичной для расщепления Яна–Теллера в LaMnO_3 : $\varepsilon_{d\alpha} = \pm 1.5tx$ для *A*-структуры и $\varepsilon_{d\alpha} = -(\pm 1.5tx)$ для *C*-фазы. Верхний знак соответствовал $|z^2\rangle$ — орбитали, а нижний — $|x^2 - y^2\rangle$ — орбитали. Таким образом, в *A*-фазе преимущественно заполняется $|x^2 - y^2\rangle$ -орбиталь, а в *C*-фазе — $|z^2\rangle$ -орбиталь. В пользу такого предположения свидетельствуют экспериментальное наблюдение статических тетрагональных искажений кубической структуры в системе $\text{Nd}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ ($y = 0.5$ –0.75) и зависимость знака этих искажений от типа антиферромагнитного упорядочения [15]. Очевидно, что такое расщепление не снимает полностью вырождения уровня в исследуемом диапазоне изменения x . Для фаз *G* и *F* расщепление e_g -уровня полагалось равным нулю ($\varepsilon_{d1(2)} = 0$). Без учета расщепления e_g -уровня коллинеарная фаза *A* существует только в узкой области электронной концентрации вблизи $x = 0.18$ при очень большом значении параметра J_H/t (рис. 1, *a*). Скашивание магнитных подрешеток качественно меняет вид фазовой диаграммы. Фаза *A* исчезает, а область существования коллинеарной фазы *C* резко уменьшается. Вблизи $x = 0.09$ при $J_H/t > 2.9$ возникает область скошенной *C*-фазы (обозначенной на рис. 1, *a* как *C'*) с углом скоса, равным 12° . Соответствующие углы скоса для *G*-структуры примерно пропорциональны x и достигают 180° на границе *G*–*F*.

Учет расщепления e_g -уровня очень сильно меняет вид фазовой диаграммы. Главное изменение заключается в том, что исчезает ферромагнитная область, которая в эксперименте обычно не наблюдается. Вместо нее в области $x \cong 0.1$ –0.4 минимальной энергией обладает коллинеарная *C*-фаза, а при $x \geq 0.4$ минимальной энергией обладает коллинеарная *A*-фаза. Соответствующие углы скоса для *G*-фазы примерно пропорциональны x

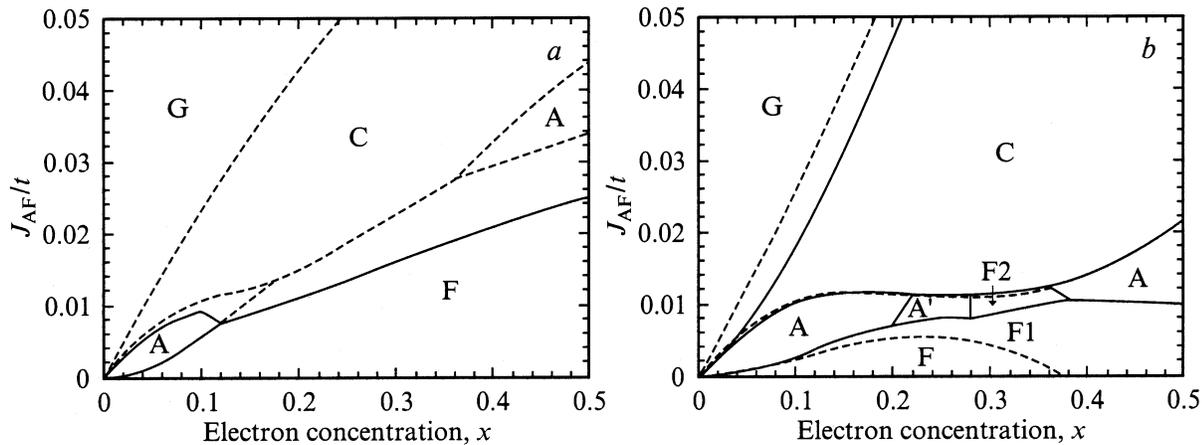


Рис. 2. Фазовая диаграмма манганитов в координатах $(x, J_{AF}/t)$. Сплошная кривая является границей между F - (A -) и G -фазами после минимизации по углу θ . Штриховыми линиями показаны границы между фазами, полученные без минимизации полных энергий по углу θ . a — без учета расщепления e_g -уровня для $J_H = 1.7t$. b — с учетом расщепления e_g -уровня для $J_H = 1.7t$. В узкой области $x = 0.21-0.28$ равновесной магнитной конфигурацией является скошенная A -фаза, обозначенная на рисунке как A' . Ферромагнитная фаза $F2$ возникает из расщепленной фазы A , ферромагнитная фаза $F1$ — из расщепленной фазы C . Фазы C и A коллинеарны, фаза G скошена.

и достигают 50° на границе $G-C$. Таким образом, численные расчеты подтверждают сделанный ранее качественный вывод о коллинеарности A - и C -фаз в области их существования. Экспериментальные данные по нейтронному рассеянию [16] в A -фазе $Nd_{1-y}Sr_yMnO_3$ ($y > 0.52$) также не обнаруживают никаких отклонений от коллинеарности. Отсутствие скашивания магнитных подрешеток A - и C -фаз свидетельствует и об отсутствии тенденции к электронному фазовому разделению в этих фазах.

На рис. 2 показаны фазовые диаграммы рассматриваемой системы в координатах $(x, J_{AF}/t)$ для $J_H = 1.7t$ [3], рассчитанные для тех же случаев, что и на диаграммах рис. 1. Сплошная кривая является границей между F - (A -) и G -фазами после минимизации по углу θ . Из расчета следует, что наблюдаемое в эксперименте чередование фаз $G-C-A$ [15] с ростом x возможно лишь в довольно узком интервале $0.033 < J_{AF}/t < 0.043$, соответствующем очень большим значениям J_{AF} . Скашивание подрешеток лишь усугубляет ситуацию, так как на фазовой диаграмме остаются только G - F - и A -фазы, причем A -фаза сохраняется только в области малых x и J_{AF}/t . Выше $J_{AF}/t = 0.025$ реализуется только скошенная фаза G . Как и ранее, соответствующие углы скоса для G -структуры примерно пропорциональны x и достигают 180° на границе $G-F$. Наиболее интересной представляется фазовая диаграмма, рассчитанная с учетом расщепления e_g -уровня (рис. 2, b). Учет расщепления уже в коллинеарном приближении позволяет описать „правильное“ чередование фаз в области реалистичных значений параметра $0.012 < J_{AF}/t < 0.02$. Учет скашивания хотя и приводит к появлению неколлинеарной области A' в фазе A , но сохраняет область существования коллинеарной фазы A при $J_{AF}/t > 0.012$. Кроме того, минимизация по углу θ впервые приводит

к тому, что при малых значениях $0.006 < J_{AF}/t < 0.01$ в узкой области $x = 0.21-0.28$ равновесной магнитной конфигурацией является скошенная A -фаза, обозначенная на рисунке как A' . С ростом x эта фаза переходит в ферромагнитную фазу $F2$, возникшую из расщепленной A -фазы. Чуть ниже $F2$ существует ферромагнитная фаза $F1$, возникшая из расщепленной C -фазы. В этой области параметров полная энергия нерасщепленной ферромагнитной фазы F оказывается больше полной энергии фаз $F1$ или $F2$. В области реальных значений $0.012 < J_{AF}/t < 0.02$ чередование магнитных фаз $G-C-A$ и положение межфазных границ хорошо согласуются с экспериментом [9,15]. Скашивание магнитных подрешеток не меняет качественного вида фазовой диаграммы, а лишь сдвигает границу между G - и C -фазами.

Возможность частичного снятия вырождения e_g -уровня при малом электронном легировании хотя и допускалась рядом авторов [5,7], но не рассматривалась ввиду малой концентрации ионов Mn^{+3} . Наши расчеты показывают качественную перестройку фазовых диаграмм при учете расщепления e_g -уровня, что позволяет получить „правильное“ чередование фаз $G-C-A$ с ростом x для реальных значений параметров J_H/t и J_{AF}/t .

Таким образом, фазовые диаграммы, полученные нами с учетом расщепления e_g -уровня и неколлинеарности магнитных подрешеток, достаточно хорошо описывают существующие экспериментальные данные (чередование наблюдаемых с ростом x магнитных структур) при концентрации электронов $x = 0-0.5$ для реальных значений параметров J_H/t и J_{AF}/t . Интересным результатом является то, что для равновесных A - и C -фаз скашивание магнитных подрешеток отсутствует. Только G -фаза с ростом концентрации электронов выгодно перейти в ферромагнитное состояние за счет механизма двойного обмена. Однако уже при $x \leq 0.1$ основной

фазой становится коллинеарная фаза C и такой переход не наблюдается. Все эти факты подтверждают экспериментальные данные об отсутствии электронного фазового разделения в манганитах с электронным типом проводимости.

Список литературы

- [1] S. Mori, C.H. Chen, S.W. Cheong. *Nature (London)* **392**, 473 (1998).
- [2] R. Maezono, S. Ishihara, N. Nagaosa. *Phys. Rev.* **B57**, R13993 (1998).
- [3] С.М. Дунаевский. *ФТТ* **42**, 12 (2001).
- [4] H. Shiba, R. Shina, A. Takahashi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 941 (1997).
- [5] J. van den Brink, D. Khomskii. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1016 (1999).
- [6] Liang-Jian Zou. *Phys. Rev.* **B63**, 155103 (2001).
- [7] G. Venkateswara Pai. *Phys. Rev.* **B63**, 064431 (2001).
- [8] P.W. Anderson, H. Hasegawa. *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [9] T. Akimoto, Y. Maruyama, Y. Moritomo, A. Nakamura, K. Hirota, K. Ohoyama, M. Ohashi. *Phys. Rev.* **B57**, R5594 (1998).
- [10] R. Maezono, S. Ishihara, N. Nagaosa. *Phys. Rev.* **B58**, 11 583 (1998).
- [11] J.W. Liu, Z. Zeng, Q.Q. Zheng, H.Q. Lin. *Phys. Rev.* **B60**, 12968 (1999).
- [12] P.G. de Gennes. *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [13] E.L. Nagaev. *Sov. Phys. JETP* **30**, 693 (1970).
- [14] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. *УФН* **136**, 4, 628 (1982).
- [15] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, M. Ohashi. *Phys. Rev.* **B60**, 9506 (1999).
- [16] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4253 (1997).