

СУПЕРОБМЕННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ВЫРОЖДЕННЫХ ОРБИТАЛЕЙ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА ДИЭЛЕКТРИКОВ С ЯН – ТЕЛЛЕРОВСКИМИ ИОНАМИ

К. И. Кузель, Д. И. Хомский

Кристаллические и магнитные свойства веществ, содержащих ионы с орбитальным вырождением (например, ионы $d^4 - \text{Mn}^{3+}$, Cr^{2+} , $d^9 - \text{Cu}^{2+}$ в октаэдрическом окружении) объясняют обычно, исходя из эффекта Яна – Теллера [1, 2]. Кооперативное упорядочение орбиталей и понижение симметрии решетки связывается в таком подходе с упругим взаимодействием локальных деформаций вблизи различных центров. Значения соответствующих констант взаимодействия обычно неизвестны и предсказать конкретный тип упорядочения весьма трудно .

Ниже предлагается другой механизм кооперативного упорядочения орбиталей ян-теллеровских ионов, основанный на суперобменном взаимодействии [3]. При этом удастся без всяких дополнительных предположений однозначно получить тип орбитальной и магнитной структур, совпадающий с найденным экспериментально в ряде веществ (La MnO_3 , KCrF_3 , KCuF_3 , MnF_3).

Возможность суперобменного упорядочения орбиталей, видимо, впервые была отмечена в [4]; рассмотрение этого эффекта, правда, без учета весьма существенного фактора внутриатомного обмена и конкретной структуры орбиталей, проведено также в [5].

Физической причиной орбитального упорядочения в этом подходе (аналогично обычному упорядочению спинов) является то, что понижение энергии за счет виртуальных переходов электрона с центра на центр зависит от характера заполнения орбиталей на соседних центрах.

Мы исходим из обычного описания локализованных электронов с помощью гамильтониана [3, 4]

$$H = \sum_{\langle i, j \rangle, \alpha, \beta} b_{\alpha\beta}^{ij} a_{i\alpha}^+ a_{j\beta} + \frac{U}{2} \sum_{i, \sigma, \sigma'} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma'} (1 - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\sigma\sigma'}) - J \sum_{i, \sigma, \sigma'} a_{i1\sigma}^+ a_{i1\sigma'} + a_{i2\sigma}^+ a_{i2\sigma'} \quad (1)$$

Конкретно рассмотрим случай двукратно вырожденных орбиталей (индекс орбитали $\alpha = 1, 2$) с одним электроном (или дыркой) на центр. При сильном взаимодействии, $b \ll U$, $J < U$, можно, аналогично [3], перейти к эквивалентному "спиновому" гамильтониану. Однако, здесь, помимо, спинового есть и орбитальное вырождение. Будем характеризовать орбитальное состояние оператором "псевдоспина" τ . Он обладает всеми свойствами оператора спина $1/2$; состояние $\tau^z = +1/2$ соответствует занятой орбитали $\alpha = 1$ (например, d_{z^2}), а $\tau^z = -1/2 - \alpha = -2(d_{x^2-y^2})$. Произвольную суперпозицию орбиталей можно характеризовать углом θ в плоскости (τ^z, τ^y) :

$$|\theta\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |d_{z^2}\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |d_{x^2-y^2}\rangle.$$

Эффективный спиновый гамильтониан получается по теории возмущений по b/U ; ниже он выписан с точностью до членов J/U . В простейшем случае, когда для любой пары ближайших соседей $b_{11} = b_{22} = b$, $b_{12} = 0$ (например, в ОЦК решетке), он имеет вид

$$H_{\text{эфф}} = \frac{b^2}{U} \sum_{\langle i, j \rangle} \left\{ \left(1 - \frac{J}{U}\right) s_i s_j + \left(1 + 2 \frac{J}{U}\right) \tau_i^z \tau_j^z - \frac{J}{U} \tau_i^z \tau_j^z + 4 s_i s_j \times \right. \\ \left. \times \left(\tau_i^y \tau_j^y - \frac{J}{U} \tau_i^z \tau_j^z \right) \right\} \quad (2)$$

Ситуацию здесь легко проанализировать до конца. Основное состояние при $T = 0$ ферромагнитно по спину и "антиферромагнитно" по псевдоспину, т. е. чередуются занятые орбитали 1 и 2 (или их линейные комбинации). При $T \neq 0$ получаем, что магнитный порядок исчезает при $T_s \approx b^2 J/U$, а орбитальный — при $T_{\text{орб}} \approx b^2/U$. Нетрудно в этом случае найти и спектр элементарных возмущений.

При применении развитого подхода к конкретным веществам необходимо учесть явный вид соответствующих орбиталей. Мы рассмотрели соединения со структурой перовскита (LaMnO_3 , KCuF_3 и т. д.), в которых ян-теллеровские ионы образуют простую кубическую решетку. Интегралы перехода $b_{\alpha\beta}^{ij}$ зависят как от индексов α, β , так и от взаимного расположения соответствующих ионов (см. табл. 2 в [3]).

С учетом конкретного вида $b_{\alpha\beta}^{ij}$, можно вновь записать эффективный гамильтониан, аналогичный (2). Он, однако, довольно сложен, и для определения основного состояния при $T = 0$ можно поступить проще, непосредственно рассчитав при реальных $b_{\alpha\beta}^{ij}$ энергии различных структур. Так, вклад в энергию от пары центров i, j с занятыми, соответственно, орбиталями α_i, α_j и пустыми β_i, β_j при параллельных спинах будет $E_{ij}^f = - (b_{\alpha_i\beta_i}^2 + b_{\alpha_j\beta_j}^2) / U$, а при антипараллельных $E_{ij}^{\sigma f} = - (b_{\alpha_i\beta_i}^2 + b_{\alpha_j\beta_j}^2 + 2b_{\alpha_i\alpha_j}^2) / U$.

Оказалось, что наименьшей энергией при малых J/U обладает магнитная структура, состоящая из ферромагнитных плоскостей \perp оси c , связанных антиферромагнитно. Орбитальная структура при этом следующая: в плоскости $\perp c$ имеются две подрешетки с орбиталями, характеризующимися углами $\theta = \pm \left(\frac{2\pi}{3} + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{J}{U} \right)$, соответственно, т. е.

(при малых J/U), чередуются занятые орбитали $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$. В направлении оси возможны две ситуации, отвечающие одной и той же энергии: либо над орбиталью $d_{z^2-x^2}$ находится $d_{z^2-y^2}$ (что соответствует анизотропному " τ - антиферромагнетизму"), либо такая же орбиталь $d_{z^2-x^2}$ ("ферромагнитные по τ " цепочки).

Найденные выше магнитная и орбитальная структуры в точности соответствуют экспериментально обнаруженным в упомянутых выше веществах [1]. При этом в KCuF_3 установлено наличие двух типов орбитального (и, следовательно, кристаллического) упорядочения [6], отвечающих двум описанным выше эквивалентным типам τ -упорядочения. Найденная теоретически, структура весьма нетривиальна, и, по-видимому, совпадение ее с экспериментальной может служить веским доводом в пользу суперобменной природы не только магнитного, но и орбитального упорядочения.

Еще одним доводом в пользу этого является рассмотрение свойств системы при $T \neq 0$. Прежде всего, можно показать, что при описанном типе упорядочения магнитные свойства оказываются резко анизотропными и антиферромагнитная связь по оси c намного сильнее, чем ферромагнитная в плоскости $\perp c$; это обнаружено экспериментально в KCuF_3 [6]. Далее, из развитой теории следует, что отношение $T_s/T_{\text{орб}} \sim J/U$; обычно $J/U \approx 0,1$ [3]. Реально в LaMnO_3 $T = 100^\circ\text{K}$, $T_{\text{орб}} \approx 900^\circ\text{K}$. Более подробное рассмотрение этих вопросов, также как и все детали вывода приведенных результатов, будут опубликованы позже.

Обсудим соотношение предложенного механизма с обычным эффектом Яна - Теллера. Вообще говоря, эти два механизма не противоречат один другому: возможно, что локальные искажения вблизи катиона определяются эффектом Яна - Теллера, а кооперативное упорядочение их - суперобменом, рассмотренным выше. В таком случае картина упорядочения будет несколько ближе к картине Войтовича [7] (переход типа порядок - беспорядок), чем Канамори [2].

Возможно, рассмотренный механизм действует и в веществах с другой структурой, например, в тетрагональных шпинелях [1], а также в ряде соединений редкоземельных металлов (CeSb, DySb [8], DyVO₄ [9]), где обнаружен решеточный переход при $T > T_s$.

В заключение выражаем благодарность Л.Н.Булаевскому, В.Л.Гинзбургу, Л.В.Келдышу и В.Л.Покровскому за полезные обсуждения.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
12 апреля 1972 г.

Литература

- [1] J.V.Goodenough. Magnetism and chemical bond N.-Y.+ London 1963 (русск. пер. Д.Гуденаф "Магнетизм и химическая связь" М., 1968).
 - [2] J.Канамори. J.Appl. Phys. Suppl. 31, 145, 1960.
 - [3] P.W.Anderson. Phys. Rev., 115, 2, 1959.
 - [4] L.R.Roth. Phys. Rev., 149, 306, 1966.
 - [5] В.Л.Покровский, Г.В.Уймин. ЖЭТФ, 61, 859, 1971.
 - [6] K.Hirakawa, Y.Kuragi. Progr. Theor. Phys. (Suppl.) №46, 147, 1970.
 - [7] P.J.Wojtowicz. Phys. Rev., 116, 32, 1959.
 - [8] F.Lévy. Phys. Kondens. Mater., 10, 86, 1969.
 - [9] A.H.Cooke et al Sol. St. Commun., 8, 689, 1970.
-