

Исследование ферромагнетизма металлических соединений со структурой перовскита

Р. О. Зайцев¹⁾

Российский научный центр “Курчатовский Институт”, 123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 мая 2005 г.

После переработки 30 июня 2005 г.

На основе представления о сильном взаимодействии в одной и той же элементарной ячейке установлена возможность существования ферромагнитной неустойчивости в системе с перескоками между анионами кислорода и катионами переходных элементов (Me) в соединениях типа $A_{1-x}B_x\text{MeO}_3$. Построена фазовая диаграмма существования ферромагнитного упорядочения в зависимости от степени недозаполнения ($h_{t,d}$) и (h_p) низкоспиновой t_{2g}^6 - или высокоспиновой $3d^{10}$ -оболочки переходного металла и $2p^6$ -оболочек O^{2-} .

PACS: 71.10.–w, 75.50.Cc

В настоящей работе изучаются электронные свойства простейших металлических соединений со структурой перовскита $A_{1-x}B_x\text{MeO}_3$, где A и B – равновалентные катионы с полностью не заполненными наружными оболочками, которые находятся в центре куба. Магнитные свойства исследуются на основе обобщенной модели Хаббарда, в которой в качестве нулевого приближения используются наименьшие по энергии состояния с максимальным спином, а расщепление по полному орбитальному моменту не учитывается.

В металлической фазе дальнедействующая часть кулоновского и обменного взаимодействий существенно заэкранирована, так что ниже учитываются только переходы между ближайшими соседями, обусловленные перекрытием волновых функций. Соответственно этому имеем гамильтониан

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} V^{\alpha, k}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left\{ \hat{d}_{\alpha, \sigma}^+(\mathbf{r}) \hat{p}_{k, \sigma}(\mathbf{r}') + \text{h.c.} \right\} + \sum_{\mathbf{r}, \sigma} (\epsilon_d - \sigma H) \hat{d}_{\alpha, \sigma}^+(\mathbf{r}) \hat{d}_{\alpha, \sigma}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{r}, \sigma} (\epsilon_p - \sigma H) \hat{p}_{k, \sigma}^+(\mathbf{r}) \hat{p}_{k, \sigma}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Здесь индексы α пробегает значения, которые соответствуют пяти вырожденным состояниям $3d$ -электронов переходного катиона; индексы k пробегает три значения, что соответствует трем вырожденным p -состояниям кислородных анионов.

Одночастичные энергии $\epsilon_{p,d}$ считаются заданными энергетическими параметрами. Магнитная фазо-

вая диаграмма будет рассчитана для всевозможных значений ϵ_p и ϵ_d .

Матрицы интегралов перекрытия $V^{\alpha, k}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – те же, что и в приближении сильной связи для заданной кристаллической решетки. При этом предполагается, что переходы происходят без изменения знака проекции спина $\sigma = \pm$.

При заданном расположении наименьших состояний атомных мультиплетов коллективизация переходов между $(N - 1)$ - и N -частичными состояниями определяется полюсами одночастичной функции Грина. Для ее вычисления запишем разложение операторов рождения и уничтожения по X -операторам Хаббарда:

$$\hat{d}_{\alpha, \sigma}^+(\mathbf{r}) = \sum_{\beta} b_{\beta}(\alpha, \sigma) \hat{X}_{\mathbf{r}}^{\beta}; \quad \hat{p}_{k, \sigma}^+(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} g_{\nu}(k, \sigma) \hat{Y}_{\mathbf{r}}^{\nu}. \quad (2)$$

Здесь β и ν – номера одночастичных d - или p -переходов; b_{β} и g_{ν} – так называемые генеалогические коэффициенты, которые находим для каждого конкретного типа перехода.

В конечном счете необходимо вычислить средние числа заполнения каждой компоненты мультиплета в зависимости от величины приложенного магнитного поля H .

Ниже используется однопетлевое приближение, которое является обобщением нульпетлевого приближения, известного в литературе под названием “Хаббард I” [1]. В нульпетлевом приближении каждая собственно-энергетическая часть одночастичной функции Грина определяется так называемым конечным множителем f_{β} , равным сумме чисел заполне-

¹⁾e-mail: agydel@veernet.ru

ния начального и конечного состояний, отвечающих заданному переходу β .

Однопетлевому приближению соответствует учет собственно-энергетических частей, которые в этом приближении не зависят ни от импульса, ни от частоты, а зависят от магнитного поля через одночастичную функцию Грина. Полная функция Грина $\hat{D}_\omega(\mathbf{q})$ есть произведение виртуальной функции Грина $G_\omega^{\alpha,\nu}(\mathbf{q})$ на концевой множитель f_ν . Сама же виртуальная функция Грина удовлетворяет уравнению Дайсона:

$$D_\omega^{\alpha,\nu}(\mathbf{q}) = G_\omega^{\alpha,\nu}(\mathbf{q})f_\nu, \quad \hat{G}_\omega^{-1}(\mathbf{q}) = \left(\hat{G}_\omega^{(0)}\right)^{-1} - \hat{W} - \hat{\Sigma}. \quad (3)$$

Элементы матрицы \hat{W} определяются через генеалогические коэффициенты разложения (2) операторов рождения и уничтожения после их подстановки в гамильтониан (1):

$$W_{\beta,\nu}(\mathbf{q}) = f_\beta \sum_{\alpha,k} g_\beta(\alpha) \sum_k V^{\alpha,k}(\mathbf{q})g_\nu(k). \quad (4)$$

В выбранном однопетлевом приближении собственно-энергетические части выражаются через произведения матричных элементов кинематического взаимодействия на недиагональные компоненты одночастичной функции Грина, просуммированной по импульсам и частотам:

$$\Sigma_\alpha = A_{\alpha,\beta}Y_\beta^\sigma + B_{\alpha,\beta}Y_\beta^{-\sigma}. \quad (5)$$

Здесь $A_{\alpha,\beta}$ и $B_{\alpha,\beta}$ – заданные числовые матрицы, соответствующие амплитудам перехода кинематического взаимодействия [2, 3]. Функции Y_β^σ имеют следующий общий вид:

$$Y_\beta^\sigma = T \sum_{\omega,\mathbf{p},\gamma} L_{\beta,\gamma}(\mathbf{q})(G_\omega(\mathbf{p}))_\beta^\gamma, \quad (6)$$

$$L_{\beta,\gamma}(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha,k} g_\beta(\alpha) \sum_k V^{\alpha,k}(\mathbf{q})g_\gamma(k).$$

Всевозможные N -частичные числа заполнения, отвечающие переходу $\alpha((N-1)_k, (N)_s)$, при заданной температуре T и химическом потенциале вычисляются через диагональные матричные элементы одночастичной функции Грина с помощью следующей общей формулы:

$$n_N(s) = T \sum_{\omega,\mathbf{q}} \exp(i\omega\delta) D_\omega^{\alpha,-\alpha}(\mathbf{q}), \quad (7)$$

$$\delta = 0+, \quad \omega = (2n+1)\pi T.$$

Здесь символ $-\alpha$ обозначает номер перехода, обратного по отношению к α .

Правая сторона формулы (7) может быть определена с помощью формул (3)–(5) через концевые множители и собственно-энергетические части, входящие в определение функций Грина (3).

Средние числа заполнения выразим через концевые множители и собственно-энергетические части, так что в используемом приближении удастся получить замкнутую систему уравнений для вариаций всех концевых множителей в зависимости от магнитного поля.

В конечном счете удастся получить уравнения для нахождения магнитной проницаемости в зависимости от температуры и среднего числа h_d - и h_p -дырочек, приходящихся на одну элементарную ячейку.

Ферромагнитная неустойчивость определяется из условия появления бесконечной спиновой магнитной восприимчивости.

В пределе $H = 0$ уравнения состояния записываются через диагональные компоненты виртуальной функции Грина $G_\omega^{(kk)}(\mathbf{q})$, которые, в свою очередь, выражаются через нормальные координаты $A^{(\pm\lambda)}(\mathbf{q})$ и интеграл перескока к ближайшим соседям (t):

$$h_d = [h_d] + R_d f_d K_d, \quad h_p = [h_p] + z f_p K_p, \quad (8)$$

$$K_p = 2n_F(\epsilon_p) + \sum_{\mathbf{q},\lambda=\pm} A_{\mathbf{q}}^{(\lambda)} n_F(\xi_{\mathbf{q}}^{(\lambda)}), \quad (9)$$

$$K_d = \sum_{\mathbf{q},\lambda=\pm} A_{\mathbf{q}}^{(-\lambda)} n_F(\xi_{\mathbf{q}}^{(\lambda)}),$$

$$A_{\mathbf{q}}^{(\pm)} = \frac{1}{2} \left[1 \pm \frac{\text{sign}(r)}{\sqrt{1+s(1-\epsilon_{\mathbf{q}})}} \right], \quad (10)$$

$$z = 1/3, \quad r = \epsilon_p - \epsilon_d, \quad s = \frac{4t^2 g^2 f_p f_d}{r^2}.$$

Здесь квадратные скобки $[h_d]$ обозначают целую часть, R_d – кратность вырождения $(1 + [h_d])$ -дырочных состояний, $f_p = 1 - 5h_p/6$, $n_F(\epsilon)$ – распределение Ферми. Множители R_d , f_d и суммы квадратов генеалогических коэффициентов $g^2 \equiv g_d^2 = \sum b_k^2$ записаны в таблицы;

$$\xi_{\mathbf{q}}^{(\pm)} = \pm \frac{|r|}{2} \sqrt{1+s(1-\epsilon_{\mathbf{q}})} - \mu, \quad (11)$$

$$\mu = -\frac{1}{2}(\epsilon_p + \epsilon_d), \quad \epsilon_{\mathbf{q}} = \cos(q_x) \cos(q_y).$$

Однопетлевые собственно-энергетические части не зависят ни от импульса, ни от частоты, так что при нулевом магнитном поле их роль сводится к поправке к величинам r и μ и ниже не учитываются.

Условие возникновения ферромагнитной неустойчивости находим с помощью дифференцирования

уравнений состояния и собственно-энергетических частей [2, 3]. В пределе $T = 0$ общее уравнение для определения границы парамагнитной и ферромагнитной фазы имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 & K_d(1 - K_d)(1 - zK_p)R_1(Q) = \\
 & = V_d f_p(1 - zK_p)[g^2(\Gamma_d + K_d)f_d R_1(Q) + \\
 & \quad + zK_d(1 - K_d)R_3(Q)] + \\
 & + g^2 V_p f_d K_d(1 - K_d)[1 + z(f_p - K_p)] R_1(Q) - \\
 & - g^2 z V_d^2 f_d f_p^2(1 - zK_p)R_3(Q)(\Gamma_d + K_d) - \\
 & - V_p^2 z g^4 f_p f_d^2 K_d(1 - K_d)R_1(Q) - \\
 & - g^2 V_p V_d [g^2(1 - zK_p)(\Gamma_d + K_d)R_1(Q) + \\
 & \quad + z^2 K_d(1 - K_d)f_p R_3(Q)] + \\
 & + z g^2 K_d(1 - K_d)f_p f_d [z E_{pd} W_2 R_3(Q) + \\
 & \quad + g^2 W_4 E_{2d} f_d R_1(Q)] + \\
 & + g^2(1 - zK_p)f_p f_d(\Gamma_d + K_d)[g^2 f_d E_{pd} W_2 R_1(Q) + \\
 & \quad + z f_p W_4 E_{2p} R_2(Q)] + \beta z C W_4 f_p^2 f_d(1 - zK_p). \quad (12)
 \end{aligned}$$

Здесь $z = 1/3$; Γ_d , β и $R_k(Q)$ – безразмерные амплитуды рассеяния, вычисленные для каждого целочисленного интервала средних чисел заполнения h_d , которые ниже записаны в таблицы;

$$V_d = f_d \frac{\delta K_d}{\delta f_d} = T \sum_{\omega, \mathbf{q}} \frac{E_p t_{\mathbf{q}}^2}{(E_p E_d - \nu |t_{\mathbf{q}}|^2)^2},$$

$$V_p = f_p \frac{\delta K_p}{\delta f_p} = T \sum_{\omega, \mathbf{q}} \frac{E_d t_{\mathbf{q}}^2}{(E_p E_d - \nu |t_{\mathbf{q}}|^2)^2}, \quad \omega = \pi T(2n+1),$$

$$E_{pd} = T \sum_{\omega, \mathbf{q}} \frac{E_p E_d}{(E_p E_d - \nu |t_{\mathbf{q}}|^2)^2},$$

$$W_k = T \sum_{\omega, \mathbf{q}} \frac{t_{\mathbf{q}}^k}{(E_p E_d - \nu |t_{\mathbf{q}}|^2)^2}, \quad E_{p,d} = i\omega - \epsilon_{p,d},$$

$$E_{2d} = \frac{\delta K_p}{\delta \epsilon_p} = T \sum_{\omega, \mathbf{q}} \frac{E_t^2}{(E_p E_d - \nu |t_{\mathbf{q}}|^2)^2}, \quad (13)$$

$$E_{2p} = \frac{\delta K_d}{\delta \epsilon_d} = T \sum_{\omega, \mathbf{q}} \frac{E_p^2}{(E_p E_d - \nu |t_{\mathbf{q}}|^2)^2},$$

$$C = T \sum_{\omega, \mathbf{q}} \frac{E_p}{E_d(E_p E_d - \nu |t_{\mathbf{q}}|^2)},$$

$$Q = \frac{[K_d - n_F(\epsilon_d)]}{g^2 f_d}, \quad \nu = g^2 f_d f_p;$$

$g^2 = \sum b_k^2$ – сумма квадратов генеалогических коэффициентов, вычисленных с учетом кратности вырождения для заданной группы выделенных переходов.

Условие ферромагнитной неустойчивости устанавливает функциональную зависимость между энергетическими параметрами ϵ_p и ϵ_d . Подстановка этой зависимости в уравнения состояния позволяет определить фазовую границу в переменных (h_p, h_d) (см. рис.1–5).

В простейшем случае $0 < h_d < 1$, $0 < h_p < 1$, когда система резонирует между нульдырочными и однодырочными состояниями, имеем следующий набор коэффициентов:

 Таблица Ia (t_{2g} -состояния)

g^2	R_d	f_d	Γ_d	$R_{1,2,3}(Q)$	β
1	6	$1 - 5h_d/6$	0	1	0

 Таблица Ib ($3d$ -состояния)

g^2	R_d	f_d	Γ_d	$R_{1,2,3}(Q)$	β
1	10	$1 - 9h_d/10$	0	1	0

Подставляя эти коэффициенты в общее уравнение (12), а также в уравнения состояния (9), получим фазовые диаграммы, изображенные на рис.1. Левая

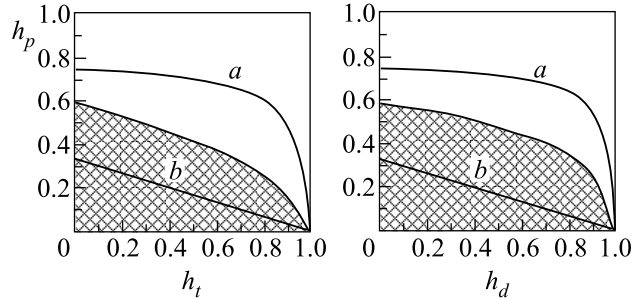


Рис.1. Магнитная фазовая диаграмма при $T = 0$, ферромагнитные области заштрихованы; вычисления произведены в модели плоской зоны; а – граница заполнения нижней подзоны, б – линия электронейтральности $3h_p + h_{t,d} = \max\{h_{t,d}\}$

половина рисунка относится к низкоспиновым t_{2g} -дырочным состояниям, правая половина – к высокоспиновым $3d$ -состояниям. Прямые б – линии электронейтральности $3h_p + h_{t,d} = 1$; кривые а – границы заполнения нижней подзоны.

Как видно из рис.1, в области малых чисел заполнения предлагаемый механизм возникновения ферромагнетизма соответствует концепции Зинера. Согласно этой теории, энергетическая выгодность состояний с одинаково направленными спинами имеет место, если перескок в соседнюю ячейку происходит без изменения проекции спина. Однако с возрастанием энергии относительного движения амплитуда рас-

сеяния возбуждений с противоположными спинами изменяет знак, что приводит к появлению граничной концентрации, начиная с которой система остается парамагнитной при всех температурах (см. рис.1).

В случае $1 < h_d < 2$, $0 < h_p < 1$, когда свойства d -системы определяются переходами между однодырочными и двухдырочными состояниями, имеем следующий набор коэффициентов:

Таблица IIIa (t_{2g} -состояния)

g^2	R_d	f_d	Γ_d
3	9	$(4 - h_d)/18$	1/3
$R_1(Q)$	$R_2(Q)$	$R_3(Q)$	β
1	1	1	0

Таблица IIIb ($3d$ -состояния)

g^2	R_d	f_d	Γ_d
6	30	$(5 - 2h_d)/30$	1/3
$R_1(Q)$	$R_2,3(Q)$	β	
$3 + 14zQ$	$1 + 6zQ$	8	

С помощью этих коэффициентов и основного уравнения (12) получим фазовые диаграммы, изображенные на рис.2.

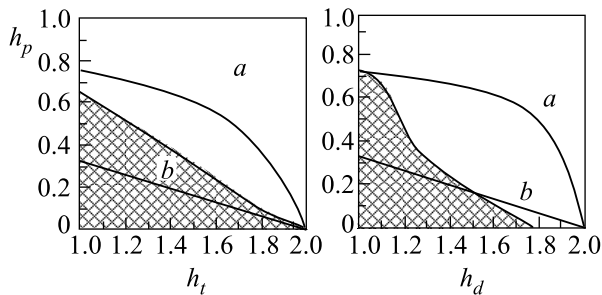


Рис.2. Магнитная фазовая диаграмма при $T = 0$. Обозначения те же, что и на рис.1

Существенное различие между левой (t_{2g})- и правой ($3d$)-диаграммой обусловлено наличием резонансного слагаемого $\sim C$, который имеет логарифмическую сингулярность. В низкоспиновой части фазовой диаграммы линия электронейтральности b соответствует соединениям $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$, $\text{Sr}^{2+}\text{Ru}^{4+}\text{O}_3^{2-}$, которые имеют ферромагнитные свойства в условиях, когда они существуют в недеформированной кубической фазе [4]. На этой же линии расположены ортоферриты $\text{Bi}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$, $\text{Sr}^{2+}\text{Fe}^{4+}\text{O}_3^{2-}$, $\text{Ba}^{2+}\text{Fe}^{4+}\text{O}_3^{2-}$, которые имеют низкие температуры перехода: 103, 160 и 180 К [5].

В случае $2 < h_d < 3$, $0 < h_p < 1$, когда d -возбуждения определяются переходами между двухдырочными и трехдырочными состояниями, получим следующие коэффициенты:

Таблица IIIa (t_{2g} -состояния)

g^2	R_d	f_d	Γ_d
2	4	$(5h_d - 6)/36$	2/3
$R_1(Q)$	$R_2,3(Q)$	β	
$9 - 2zQ$	$13 + 6zQ$	$-40/3$	

Таблица IIIb ($3d$ -состояния)

g^2	R_d	f_d	Γ_d
12	40	$(6 - h_d)/120$	2/3
$R_1(Q)$	$R_2,3(Q)$	β	
1	1	0	

С помощью этих коэффициентов и уравнения (12) получим фазовые диаграммы, изображенные на рис.3.

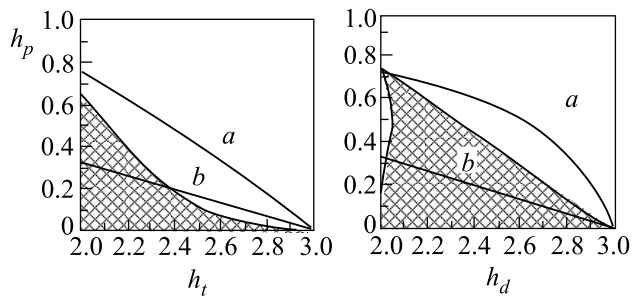


Рис.3. Магнитная фазовая диаграмма при $T = 0$. Обозначения те же, что и на рис.1

Качественное различие между левой и правой диаграммами обусловлено наличием резонансного рассеяния ($\beta \neq 0$), которое в данном случае проявляется только в низкоспиновых t_{2g} -состояниях. В соответствии с этим линия электронейтральности $3h_p + h_t = 3$ пересекает ферромагнитную область в ограниченном интервале $2 < h_t < 2.4$. Это обстоятельство согласуется с экспериментально наблюдаемым ферромагнетизмом соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, который проявляется только для ограниченной области допирования ($0 < x < 0.5$) [6].

В высокоспиновой части фазовой диаграммы, для которой $\beta = 0$, линия электронейтральности b пересекает ферромагнитную область во всем интервале концентраций h_d .

В области $3 < h_t < 6$, $0 < h_p < 1$ имеет место компенсация вклада t_{2g} -электронов и $2p$ -дырок, что приводит к отсутствию ферромагнетизма.

В случае $3 < h_d < 4$, $0 < h_p < 1$, когда свойства d -системы определяются переходами между трех- и четырехдырочными состояниями, находим следующие коэффициенты:

Таблица IV ($3d$ -состояния)

g^2	R_d	f_d	Γ_d
10	25	$(3h_d - 4)/200$	1
$R_1(Q)$	$R_2(Q)$	$R_3(Q)$	β
1	$7 + 6zQ$	$3 + 2zQ$	-10

Соответствующая фазовая диаграмма изображена на рис.4.

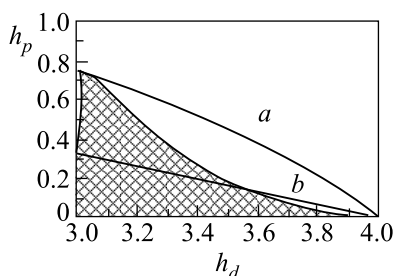


Рис.4. Магнитная фазовая диаграмма при $T = 0$. Обозначения те же, что и на рис.1

Линия электронейтральности $3h_p + h_d = 4$ соответствует ферромагнитным соединениям LaCoO_3 и FeTiO_3 [4, 6].

В случае $4 < h_d < 5$, $0 < h_p < 1$, когда свойства d -системы определяются переходами между четырех- и пятидырочными состояниями, находим следующие коэффициенты:

Таблица V ($3d$ -состояния)

g^2	R_d	f_d	Γ_d
3	6	$(19h_d - 70)/150$	$4/3$
$R_1(Q)$	$R_{2,3}(Q)$	β	
$15 - 26zQ$	$31 + 6zQ$	-112	

Соответствующая фазовая диаграмма изображена на рис.5. В этом случае уравнение (12) содержит резонансное слагаемое с большим коэффициентом, $|\beta| = 112$. По этой причине линия электронейтральности $3h_p + h_d = 5$ только частично пересекает ферромагнитную область (см. рис.5). Вдоль этой линии расположены ферромагнитные соединения LaFeO_3 и MnTiO_3 .

В оставшейся области концентраций $5 < h_d < 10$, $0 < h_p < 1$ ферромагнетизм отсутствует по причине

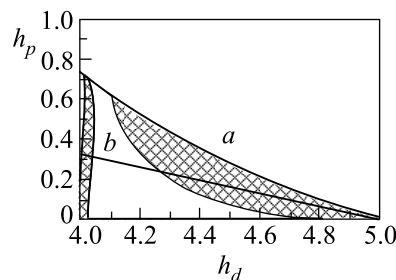


Рис.5. Магнитная фазовая диаграмма при $T = 0$. Обозначения те же, что и на рис.1

существенной компенсации вклада от $3d$ -электронов и $2p$ -дырок.

Таким образом, в обобщенной модели Хаббарда с сильным электрон-электронным отталкиванием фазовая диаграмма определяется энергетической зависимостью амплитуды кинематического взаимодействия [2, 3]. При малой энергии возбуждений амплитуда рассеяния с противоположными спинами имеет положительный знак, так что ферромагнетизм существует в области малого числа дырок. Однако с повышением энергии амплитуда рассеяния уменьшается, что приводит к появлению критической концентрации, начиная с которой система остается парамагнитной даже при $T = 0$. Если катионы переходного элемента имеют $S > 1/2$, тогда в системе появляется резонансное рассеяние на локальном уровне с энергией ϵ_d , прилегающем к верхнему краю нижней гибридационной зоны. При этом амплитуда рассеяния имеет логарифмическую особенность кондовского типа.

В результате при $4 > h_d < 5$ происходит качественное изменение магнитной фазовой диаграммы. В области конечных концентраций появляется новая достаточно широкая ферромагнитная область, в то время как в промежуточной области система остается парамагнитной.

Для промежуточных концентраций, $2 < h_t < 3$ и $1 < h_d < 4$, влияние резонансного рассеяния сводится к уменьшению ферромагнитной части фазовой диаграммы за счет возрастания ее парамагнитной части.

1. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **277**, 237 (1964).
2. Р. О. Зайцев, ЖЭТФ **123**, 325 (2003).
3. Р. О. Зайцев, *Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и ферромагнетизма*, М.: УРСС, 2004.
4. З. Метфессель, Д. Маттис, *Магнитные полупроводники*, М.: Мир, 1972, с. 202.
5. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма*, М.: Мир, 1983, с. 248.
6. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, М.: Металлургия, 1968, с. 250.