

На правах рукописи

Орлов Юрий Сергеевич

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИЛЬНО
КОРРЕЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ СО СПИНОВЫМ КРОССОВЕРОМ.

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск-2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: профессор, доктор физико-математических наук
Овчинников С.Г.

Официальные оппоненты: профессор, доктор физико-математических наук
Вальков В.В.,
профессор, доктор физико-математических наук
Иванова Н.Б.

Ведущая организация: Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН
г. Москва

Защита состоится « 25 » февраля 2011 г. в 14.30 час. на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 при Учреждении Российской академии наук Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок 50, строение № 38 Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

Автореферат разослан « 25 » января 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Втюрин А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Кобальт-оксидные соединения на основе LaCoO_3 уже более полувека привлекают к себе внимание исследователей как материалы с разнообразными и уникальными физическими свойствами, среди которых выделяются гигантское магнетосопротивление, аномальное поведение магнитной восприимчивости, термоэдс, тепловое расширение кристаллической решетки, а также переходы металл – диэлектрик. Многообразие нетривиальных физических эффектов проявляется в соединениях этого ряда при изо- и иновалентном замещении редкоземельного элемента. Изучение и объяснение свойств кобальтитов как систем с сильными электронными корреляциями является одним из наиболее приоритетных направлений современной физики конденсированных сред. Сложные оксиды кобальта проявляют тесную взаимосвязь между структурными, магнитными и транспортными свойствами.

В последнее время рост интереса к оксидам кобальта обусловлен также перспективами их практического применения. Соединения на основе LnCoO_3 , где Ln обозначает лантан (La) или лантаноид (Gd, Ho, Eu, Sm и т.д.), могут быть использованы в качестве элементов твердотельных источников питания (SOFCs), катализаторов, газовых сенсорах. Значительная термоэдс, наблюдаемая в кобальтитах редкоземельных металлов, позволяет рассматривать их как альтернативу традиционным полупроводниковым термоэлектрическим материалам.

Несмотря на полувековую историю изучения кобальт-оксидных соединений, вопросы о природе и степени устойчивости, как основного, так и вышележащих электронных состояний и в настоящее время остаются предметом дискуссий. Во многих случаях спиновое состояние иона кобальта изменяется с температурой и давлением. Этот переход сопровождается изменением транспортных, структурных и магнитных свойств.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных проблемам магнитной восприимчивости и переходу диэлектрик – металл в LaCoO_3 , следует признать отсутствие консенсуса, как в теоретических, так и в

экспериментальных работах. Это означает необходимость дальнейших исследований. В данной работе предлагается теоретическое описание этого перехода с учетом сильных электронных корреляций (СЭК), играющих важную роль в формировании различных свойств оксидов переходных металлов. Традиционные одноэлектронные подходы оказываются не в состоянии описать многие из них, к тому же все более понятным становится то, что для описания этих свойств необходимо принять во внимание орбитальные, спиновые, зарядовые и решеточные степени свободы.

Целью данной работы явилось:

1. Развитие обобщенного метода сильной связи для расчета электронной структуры оксидов переходных металлов при наличии кроссоверов многоэлектронных термов.
2. Рассчитать электронную структуру LaCoO_3 в рамках метода LDA+GTB с полным учетом электронных корреляций, спин-орбитального взаимодействия и ковалентности.
3. Описать механизм спинового кроссовера и перехода диэлектрик – металл в LaCoO_3 .
4. Проанализировать поведение зонной структуры LaCoO_3 при наличии сильного магнитного поля, обуславливающего кроссовер низко- и высокоспинового термов.

Научная новизна:

1. Рассчитана температурная зависимость электронной структуры LaCoO_3 . Показано возникновение внутрищелевых состояний при конечной температуре внутри запрещенной зоны.
2. В рамках единого подхода удалось описать магнитные и электронные свойства LaCoO_3 .
3. Для сколь угодно малых температур получен переход диэлектрик – металл с ростом магнитного поля.

Научная и практическая ценность. Предложен способ построения собственных волновых функций многоэлектронных термов иона переходного

металла в кристаллическом поле с учетом полного гамильтониана электрон-электронного взаимодействия, ковалентности и спин-орбитального взаимодействия. Сконструированный многоэлектронный базис позволяет рассматривать реальные многоорбитальные системы с различными взаимодействиями и возможными спиновыми кроссоверами при изменении внешних условий с помощью обобщенной многозонной модели Хаббарда и применять к их исследованию многие методы, развитые для модели Хаббарда, в частности, обобщенный метод сильной связи для расчета зонной структуры квазичастиц.

Получена рекуррентная формула для вычисления матричных элементов оператора кулоновского взаимодействия между многоэлектронными состояниями с учетом эффектов ковалентности.

Достоверность полученных результатов достигнута применением адекватной и реалистичной обобщенной модели Хаббарда, построенной на базисе состояний многоэлектронных термов d^{n-1} , d^n и d^{n+1} конфигураций, использованием хорошо развитого математического аппарата теории кристаллического поля и теории поля лигандов, а так же хорошим согласием теоретически рассчитанных и экспериментальных данных.

Положения, вносимые на защиту:

1. Метод построения многоэлектронных состояний MeO_6 кластера с учетом сильных корреляций, ковалентности и спин-орбитального взаимодействия.
2. Продемонстрирована принципиальная возможность стабилизации промежуточнospинового состояния d^6 иона за счет эффектов ковалентности.
3. Рассчитана электронная структура LaCoO_3 методом LDA+GTB.
4. Объяснены аномалии магнитных свойств и переход диэлектрик – металл в LaCoO_3 .
5. Предсказаны большое магнитосопротивление и переход диэлектрик – металл в LaCoO_3 в сильном магнитном поле.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на международных конференциях: “XXXI Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка-2006»” (Кыштым-2006), “XXXIII Международная зимняя школа физиков – теоретиков «Коуровка-2010»” (Новоуральск-2010), на всероссийских конференциях: “Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ»” (Уфа-2007), “VII Сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и смежным проблемам «Окно»” (Новосибирск-2009), “XXXVII Межвузовская региональная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «НКСФ»” (Красноярск-2008), “VIII Сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и смежным проблемам «Окно»” (Красноярск-2010), а также докладывались на научных семинарах Института Физики СО РАН и ФИАН.

Публикации: Основные результаты диссертации изложены в 6 печатных работах, из них 5 статей в центральных рецензируемых журналах и 1 работа в трудах международной конференции.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 109 страницах, содержит 29 рисунков, 3 таблицы и список литературы из 136 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность темы диссертации. Отмечено многообразие свойств и уникальность исследуемого соединения и соединений на его основе.

Первая глава является введение в проблему электронной структуры перовскитных редкоземельных кобальтитов. В ней приводится обзор основных сведений, и содержатся различные экспериментальные данные. Первая глава носит обзорный характер и посвящена описанию используемого метода расчета электронной структуры [1, 2], сочетающего технику Х-операторов Хаббарда и построение собственных многоэлектронных волновых функций MeO_6 -кластера (Me – переходный металл). Приведено краткое изложение теории

кристаллического поля [3-5], содержащей необходимый математический аппарат. Во втором параграфе первой главы сформулированы цели и задачи работы. Остальные главы представляют собой оригинальные результаты.

Во второй главе изложен метод построения собственных многоэлектронных состояний MeO_6 -кластера с учетом сильных электронных корреляций, спин-орбитального взаимодействия и ковалентности. Комплекс MeO_6 описывается как смесь состояний ионных $d^N(S\Gamma)$ и ковалентных с R дырками в анионной подсистеме $d^{N+R}\underline{L}^R(S\Gamma)$, $R=1,2,\dots,10-N$ или $e_g^l(S_1\Gamma_1)t_{2g}^m(S_2\Gamma_2)S\Gamma$ и $e_g^{l+n}(S'_1\Gamma'_1)t_{2g}^{m+k}(S'_2\Gamma'_2)\{\tilde{S}_1\tilde{\Gamma}_1\}\bar{p}_\sigma^n(S_3\Gamma_3)\bar{p}_\pi^k(S_4\Gamma_4)\{\tilde{S}_2\tilde{\Gamma}_2\}S\Gamma$, где $m+l=N$, $n+k=R$. Такая запись означает, что $l+n$ электронов на e_g -орбитали формируют состояние $S'_1\Gamma'_1$, $m+k$ электронов на t_{2g} -орбитали составляют $S'_2\Gamma'_2$ в свою очередь $S'_1\Gamma'_1$ и $S'_2\Gamma'_2$ формируют $\tilde{S}_1\tilde{\Gamma}_1$, точно также состояния лигандов $\bar{p}_\sigma^n(S_3\Gamma_3)$ и $\bar{p}_\pi^k(S_4\Gamma_4)$ объединяются в $\tilde{S}_2\tilde{\Gamma}_2$, наконец $\tilde{S}_1\tilde{\Gamma}_1$ и $\tilde{S}_2\tilde{\Gamma}_2$ формируют полную волновую функцию $S\Gamma$. Схема сильного кристаллического поля выбрана нами потому, что она позволяет естественно подойти к проблеме ковалентности, поскольку в кристаллах перемешиваются одноэлектронные волновые функции одинаковой точечной симметрии иона и его лигандов. Символы \bar{p}_σ и \bar{p}_π обозначают дырку на групповых кислородных орбиталях e_g - и t_{2g} -симметрии.

$$\bar{p}_\sigma^n = p_\sigma^{4-n}, \quad \bar{p}_\pi^k = p_\pi^{6-k}.$$

Для построения операторов Хаббарда необходимо знание собственных волновых функций для каждой из рассматриваемой электронной конфигурации d^n . Волновая функция $|\Gamma S M M_S\rangle$, преобразующуюся по строке M представления Γ , имеющую полный спин S и проекцию спина M_S может быть записана в виде:

$$|\Gamma_1 S_1 \Gamma_2 S_2 \Gamma S M M_S\rangle = \sum_{M_1 M_2} \langle \Gamma_1 \Gamma_2 M_1 M_2 | \Gamma M \rangle \sum_{M_{S_1} M_{S_2}} \langle S_1 S_2 M_{S_1} M_{S_2} | S M_S \rangle |\Gamma_1 S_1 M_1 M_{S_1}\rangle |\Gamma_2 S_2 M_2 M_{S_2}\rangle.$$

Коэффициенты $\langle \Gamma_1 \Gamma_2 M_1 M_2 | \Gamma M \rangle$ в правой части приводят прямое произведение $\Delta^{\Gamma_1} \times \Delta^{\Gamma_2}$ к квазидиагональному виду и аналогичны по смыслу

коэффициентам векторного сложения. Их называют коэффициентами Клебша – Гордана точечных групп [6]. Δ^{Γ_1} и Δ^{Γ_2} – матрицы представлений Γ_1 и Γ_2 . Здесь также введены $\langle S_1 S_2 M_{S_1} M_{S_2} | S M_S \rangle$ – коэффициенты Клебша – Гордана для спиновой части волновой функции [7].

Спин-орбитальное взаимодействие рассматривается в формализме фиктивного орбитального момента [8]. При записи собственных функций фиктивного орбитального момента кубического терма (T_1 или T_2) используем выражение

$$|\pm 1\rangle = \mp \frac{\bar{X} \pm i\bar{Y}}{\sqrt{2}}, \quad |0\rangle = \bar{Z}. \quad (1)$$

\bar{X} , \bar{Y} , \bar{Z} – базисные многоэлектронные волновые функции кубического триплетного терма T_1 или T_2 . Тогда выражение для волновых функций различных мультиплетов можно записать в следующем виде

$$|S\Gamma \tilde{J}, \tilde{J}_z\rangle = \sum_{L_z S_z} \langle \bar{L}=1 S, \bar{L}_z S_z | \tilde{J}, \tilde{J}_z \rangle |S\Gamma, \bar{L}_z S_z\rangle, \quad (2)$$

где волновые функции $|S\Gamma, \bar{L}_z S_z\rangle$ за счет ковалентности даются суперпозицией волновых функций конфигураций $d^N(S\Gamma)$ и $d^{N+R}\underline{L}^R(S\Gamma)$.

Рассмотрим более детально форму волновой функции кубического терма ${}^5T_{2g}$ (орбитального триплет, происходящего из 5D терма) для иона Co^{3+} в октаэдрическом окружении. Под действием спин-орбитальной связи орбитальный триплет с его пятикратным вырождением по спину ($S=2$) расщепляется на триплет, квинтет и септет, как показано на рис. 3. Триплет является самым нижним уровнем.

Для основного уровня $\tilde{J}=1$ волновые функции состояний с $\tilde{J}_z = \pm 1$ и $\tilde{J}_z = 0$ определяются формулами векторного сложения:

$$\begin{aligned} |{}^5T_2 \tilde{J}=1, \tilde{J}_z=0\rangle &= -\sqrt{\frac{2}{5}} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_z=0, S=2, S_z=0\rangle + \\ &+ \sqrt{\frac{3}{10}} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_z=+1, S=2, S_z=-1\rangle + \sqrt{\frac{3}{10}} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_z=-1, S=2, S_z=+1\rangle, \\ |{}^5T_2 \tilde{J}=1, \tilde{J}_z=\pm 1\rangle &= \sqrt{\frac{1}{10}} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_z=\pm 1, S=2, S_z=0\rangle - \\ &- \sqrt{\frac{3}{10}} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_z=0, S=2, S_z=\pm 1\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_z=\mp 1, S=2, S_z=\pm 2\rangle \end{aligned}$$

где компоненты в правой части равны

$$\begin{aligned} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_Z, S=2, S_Z\rangle = & C_1 |t_{2g}^4 ({}^3T_1) e_g^2 ({}^3A_2) {}^5T_{2g} \bar{L}_Z, S_Z\rangle + \\ & + C_2 |t_{2g}^4 ({}^3T_1) [e_g^3 \bar{p}_\sigma] {}^3A_2 {}^5T_{2g} \bar{L}_Z, S_Z\rangle + C_3 \left[[t_{2g}^5 e_g^2 ({}^3A_2)] {}^4T_1 \bar{p}_\pi {}^5T_{2g} \bar{L}_Z, S_Z \right] \end{aligned}$$

Для примера возьмем $\bar{L}_Z=0$ и $S_Z=0$. Тогда, используя выражение (1),

получим

$$\begin{aligned} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_Z=0, S=2, S_Z=0\rangle = & C_1 \frac{1}{\sqrt{6}} d_{\zeta\uparrow}^+ d_{\zeta\downarrow}^+ (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + \\ & + d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+) |0\rangle + \\ & + C_2 \frac{1}{\sqrt{6}} d_{\zeta\uparrow}^+ d_{\zeta\downarrow}^+ (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\downarrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\theta\downarrow}^+] + d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\downarrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\theta\uparrow}^+] + \\ & + d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\uparrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ \bar{p}_{\theta\downarrow}^+] + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\downarrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\theta\uparrow}^+] + \\ & + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\uparrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ \bar{p}_{\theta\downarrow}^+] + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\uparrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ \bar{p}_{\theta\uparrow}^+]) |0\rangle + \\ & + C_3 \frac{1}{\sqrt{6}} d_{\zeta\uparrow}^+ d_{\zeta\downarrow}^+ \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\xi\downarrow}^+ - d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\downarrow}^+) d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ + \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \bar{p}_{\xi\uparrow}^+ - d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\uparrow}^+) d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + \right. \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \bar{p}_{\xi\downarrow}^+ - d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\downarrow}^+) d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\xi\uparrow}^+ - d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\uparrow}^+) d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + \\ & \left. + \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \bar{p}_{\xi\downarrow}^+ - d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\downarrow}^+) d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ + \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\xi\uparrow}^+ - d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\uparrow}^+) d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ \right\} |0\rangle \end{aligned}$$

Индексы θ, ε и ζ, ξ, η обозначают строки неприводимых представлений e_g и t_{2g} соответственно.

Коэффициенты C_1, C_2 и C_3 определяются диагонализацией матрицы гамильтониана для ${}^5T_{2g}$ -терма, в базисе $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$:

$$\varphi_1 = |t_{2g}^4 ({}^3T_1) e_g^2 ({}^3A_2) {}^5T_{2g}\rangle, \varphi_2 = |t_{2g}^4 ({}^3T_1) [e_g^3 \bar{p}_\sigma] {}^3A_2 {}^5T_{2g}\rangle, \varphi_3 = \left[[t_{2g}^5 e_g^2 ({}^3A_2)] {}^4T_1 \bar{p}_\pi {}^5T_{2g} \right]$$

Сконструированный многоэлектронный базис может использоваться для расчета электронной структуры оксидов переходных металлов, реальных многоорбитальных систем с различными взаимодействиями, в которых имеются кроссоверы многоэлектронных термов с различными спинами.

Третья глава посвящена спиновым кроссоверам для d^6 -ионов.

Физика явлений, протекающих в РЗМ-кобальтатах чрезвычайно разнообразна, и очень многие ее вопросы в данный момент не решены до конца. Одним из наиболее важных вопросов является так называемая проблема спинового состояния ионов Co^{3+} [9]. Так в $LaCoO_3$ многочисленные и самые современные исследования до сих пор не дали однозначного свидетельства в

пользу реализации IS- или HS-состояния в промежуточной области температур 100–500K. В третьей главе приведено краткое описание состояния проблемы и сравнение различных результатов. Продемонстрирована принципиальная возможность стабилизации промежуточно-спинового состояния d^6 иона. В расчете находятся собственные значения и волновые функции состояний LS, IS и HS (многоэлектронных термов 1A_1 , 3T_1 и 5T_2 соответственно) конфигурации d^6 , представленной в виде суперпозиции $d^6 + d^7\bar{L}$. Схема уровней сильно зависит от параметров гамильтониана, однако существует область, для которой получена последовательность LS-IS-HS кроссоверов (рис. 1).

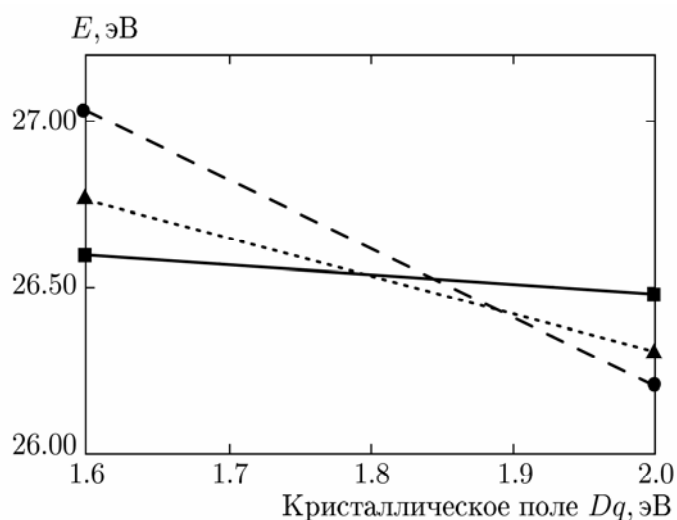


Рис. 1. Стабилизация IS-состояния при учете ковалентности для иона Co^{3+} в CoO_6 -октаэдре.

Необходима отметить, что полученная схема уровней (рис. 1) может рассматриваться как результат более последовательных вычислений с явным учетом эффектов ковалентности и сильных электронных корреляций, однако вряд ли соответствует действительности в LaCoO_3 , поскольку противоречит результатам ЭПР [10, 11]. Величина g-фактора ($g=3,4$) соответствует высокоспиновому состоянию. Иными словами отмеченная область параметров, при которых удастся стабилизировать промежуточнospиновое состояние не соответствует таковым в LaCoO_3 .

Второй параграф третьей главы посвящен магнитному переходу в магнетите Fe_3O_4 , индуцированному давлением. В совместной с нами работе [12]

группой ученых из синхротронного центра Аргонской национальной лаборатории были проделаны XMCD (synchrotron – based x – ray magnetic circular dichroism) измерения при различных давлениях и температурах для исследования магнитных свойств магнетита. XMCD измерения обнаружили магнитный переход в районе 12–16 ГПа.

Мы рассмотрели несколько возможных вариантов объяснения магнитного перехода, и пришли к выводу о смене спинового состояния (высокоспинового HS и промежуточнospинового IS) иона Fe^{2+} , находящегося в октаэдрическом окружении. Это предположение подтверждено независимыми XES (x-ray emission spectroscopy) измерениями и нашими теоретическими кластерными вычислениями. Рассчитанная схема уровней представлена на рис.2.

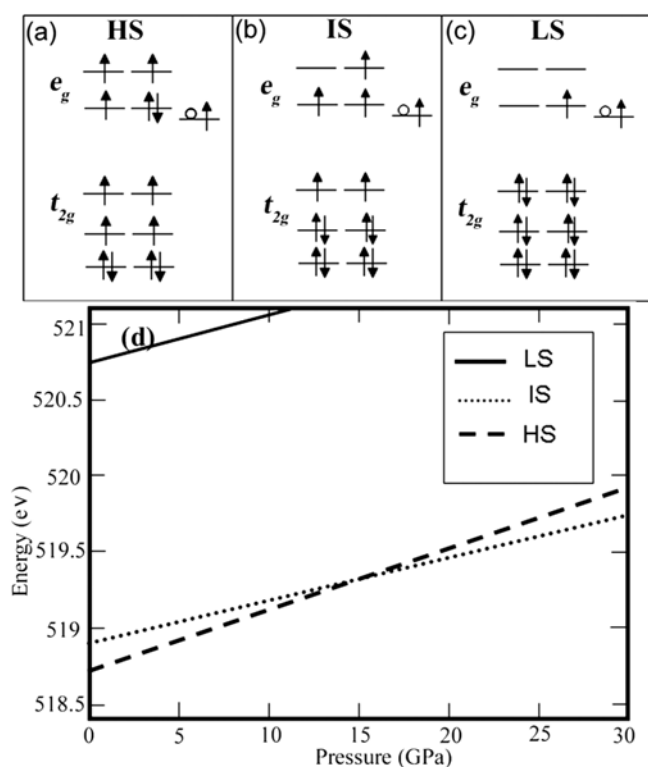


Рис. 2. Схема $d^6 + d^7 L$ конфигурации иона Fe^{2+} в (a) высокоспиновом состоянии (HS $S=2$), (b) промежуточнospиновом (IS $S=1$) и (c) низкоспиновом (LS $S=0$). (d) энергетическая схема уровней.

Здесь при $P=0$ основным является высокоспиновое HS состояние, а при увеличении давления до 15 ГПа происходит кроссовер HS – IS. Расчеты для Fe^{3+}

в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении показали, что высокоспиновый терм HS иона Fe^{3+} остается стабильным вплоть до 50 ГПа.

В четвертой главе предложен механизм перехода диэлектрик – металл, наблюдаемого в LaCoO_3 в области температуры от 500 до 600K. Для этого методом LDA+GTV [2], представляющим реализацию идей Хаббарда для многоэлектронных и многоорбитальных систем, была рассчитана электронная структура LaCoO_3 при конечных температурах. На рис. 3 приведен необходимый набор низкоэнергетических термов d^n ($n=5,6,7$) конфигураций иона кобальта в октаэдрическом поле. Положение многоэлектронных термов конфигурации d^6 ($N_e = 6$ на рисунке) соответствует работе [11].

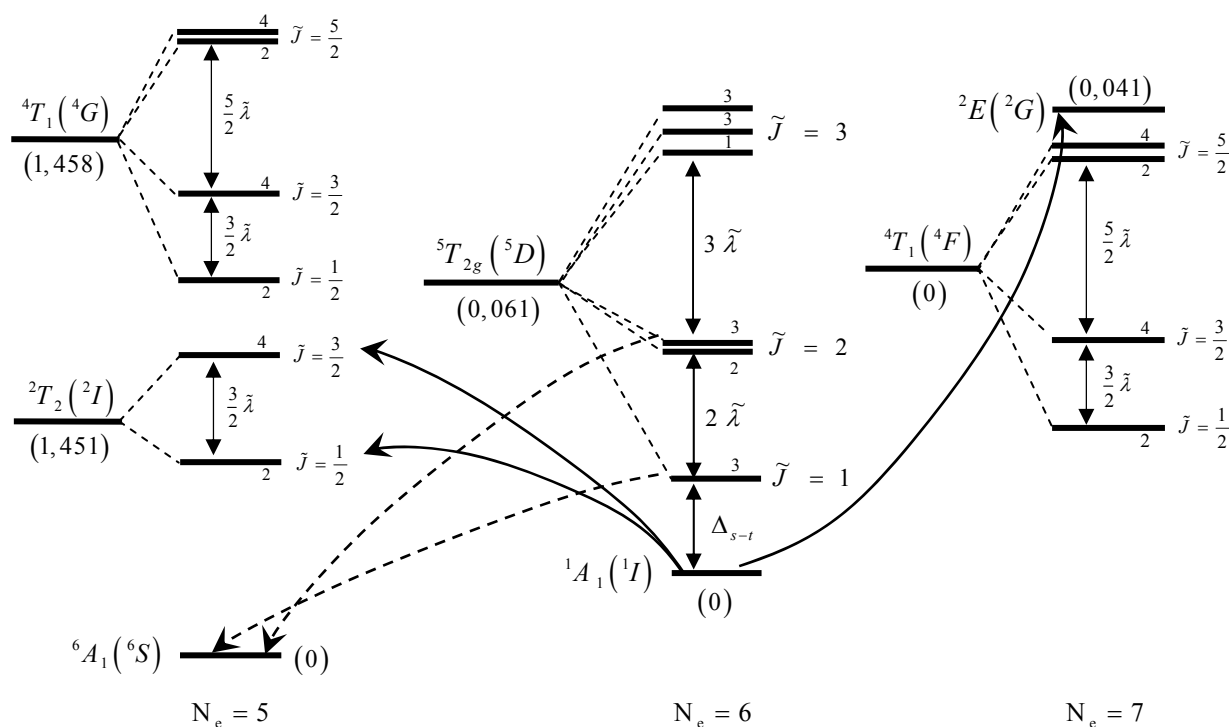


Рис. 3. Набор низкоэнергетических термов для d^{N_e} , $N_e = 5, 6, 7$ электронных конфигураций в кристаллическом поле. При $T = 0\text{K}$ заселен только основной низкоспиновый синглет 1A_1 ($N_e = 6$). Фермиевские возбуждения, формирующие дно зоны проводимости и потолок валентной зоны обозначены сплошными линиями. Пунктирными линиями отмечены переходы, ответственные за формирование внутрищелевых состояний с ростом температуры. Их спектральный вес определяется заселенностью возбужденного высокоспинового состояния конфигурации d^6 . В скобках указаны величины энергии термов относительно нижнего для каждой конфигурации в единицах эВ, при этом для каждого из трех подпространств гильбертова пространства выбрано свое начало отсчета энергии.

При температуре равной нулю заселен только основной терм низкоспиновый синглет 1A_1 , поэтому ненулевой вклад имеют только те переходы (возбуждения), которые показаны сплошными линиями на рис. 3 (остальные переходы запрещены правилом отбора по спину и проекции спина). Их фактор заполнения равен единице. Переходы $d^6 {}^1A_1 \rightarrow d^5 {}^2T_2, \tilde{J} = 1/2, \tilde{J} = 3/2$ с энергиями $\Omega_{v_1} = E(d^6, {}^1A_1) - E(d^5, {}^2T_2, \tilde{J} = 1/2)$ и $\Omega_{v_2} = E(d^6, {}^1A_1) - E(d^5, {}^2T_2, \tilde{J} = 3/2)$ формируют валентную зону, а переходы $d^6 {}^1A_1 \rightarrow d^7 {}^2E$, $\Omega_c = E(d^7, {}^2E) - E(d^6, {}^1A_1)$ – зону проводимости см. рис. 4.

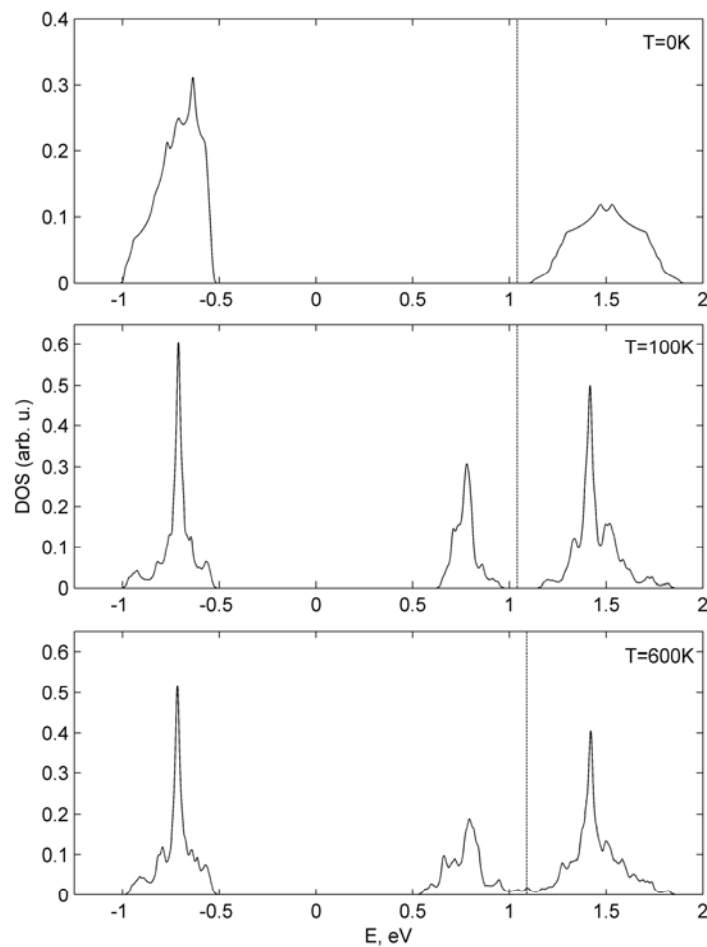


Рис. 4. Плотность состояний для трех характерных значений температуры. При $T = 0K$, LaCoO_3 – диэлектрик с шириной щели $E_g \approx 1,5 \text{ эВ}$. При $T = 100K$ – рост внутрищелевых состояний, а при $T = 600K$ зонная структура уже имеет металлический тип. Пунктирной линией показано положение химического потенциала.

Энергии переходов определяют положение центров зон. Валентная зона является полностью заполненной, а химический потенциал лежит в щели

шириной $E_g \approx 1,5 \text{ эВ}$. Очевидно, что зоны $\Omega_{V1,2}$ и Ω_C являются аналогами нижней (ЛНВ) и верхней (УНВ) Хаббардовских подзон в модели Хаббарда.

С повышением температуры квазичастичный спектр претерпевает существенные изменения. Увеличивается термическая заселенность подуровней $\tilde{J}=1$ и $\tilde{J}=2$ 5T_2 -терма и, как следствие, появляются вклады от всевозможных переходов, не запрещенных правилом отбора по спину и проекции спина. Переходы $d^6 {}^5T_2 \tilde{J}=1, \tilde{J}=2 \rightarrow d^5 {}^6A_1$, показанные пунктирными линиями на рис. 3, с энергией $\Omega_{V1}^* = E(d^6, {}^5T_{2g}, \tilde{J}=1) - E(d^5, {}^6A_1)$ и $\Omega_{V2}^* = E(d^6, {}^5T_{2g}, \tilde{J}=2) - E(d^5, {}^6A_1)$ ответственны за появление внутрищелевых состояний (величина возбуждений Ω_{V1}^* и Ω_{V2}^* больше Ω_{V1} и Ω_{V2} , но меньше Ω_C) и уменьшение диэлектрической щели. Результаты самосогласованного расчета зонной структуры и положения химического потенциала μ (пунктирная линия) для температур $T=100\text{K}$ и $T=600\text{K}$ представлены на рис. 4.

Спектральный вес и ширина внутрищелевой зоны пропорциональны заселенности подуровней $\tilde{J}=1$ и $\tilde{J}=2$ высокоспинового состояния. При $T=100\text{K}$ LaCoO_3 все еще сохраняются диэлектрические свойства, ширина щели составляет немногим более $0,2 \text{ эВ}$. Повышение температуры до $T_{IMT} \approx 600\text{K}$ приводит к тому, что зоны, образованные $d^6 {}^5T_2 \tilde{J}=1, \tilde{J}=2 \rightarrow d^5 {}^6A_1$, $d^6 {}^5T_2 \tilde{J}=1, \tilde{J}=2 \rightarrow d^7 {}^4T_1 \tilde{J}=1/2, \tilde{J}=3/2, \tilde{J}=5/2$ и $d^6 {}^1A_1 \rightarrow d^7 {}^2E$ переходами, начинают перекрываться и диэлектрическая щель исчезает вовсе, см. рис. 5 (а), LaCoO_3 приобретает металлические свойства.

Предполагая, что подвижность носителей заряда слабо зависит от температуры, а концентрация при $T < T_{IMT}$ определяется активационным возбуждением через щель E_g , для определения удельной электрической проводимости σ воспользуемся классической формулой из теории полупроводников

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT).$$

Здесь k – постоянная Больцмана, E_a – энергия активации проводимости. Попробуем с ее помощью описать, насколько это возможно, экспериментально

известное поведение электрического сопротивления LaCoO_3 . Важно отметить то, что в нашем случае величина щели есть функция температуры, см. рис. 5 (а). Значение σ_0 взято из эксперимента при $T = 800\text{K}$.

Результаты вычислений и экспериментальные данные [13] для сравнения представлены на рис. 5 (б).

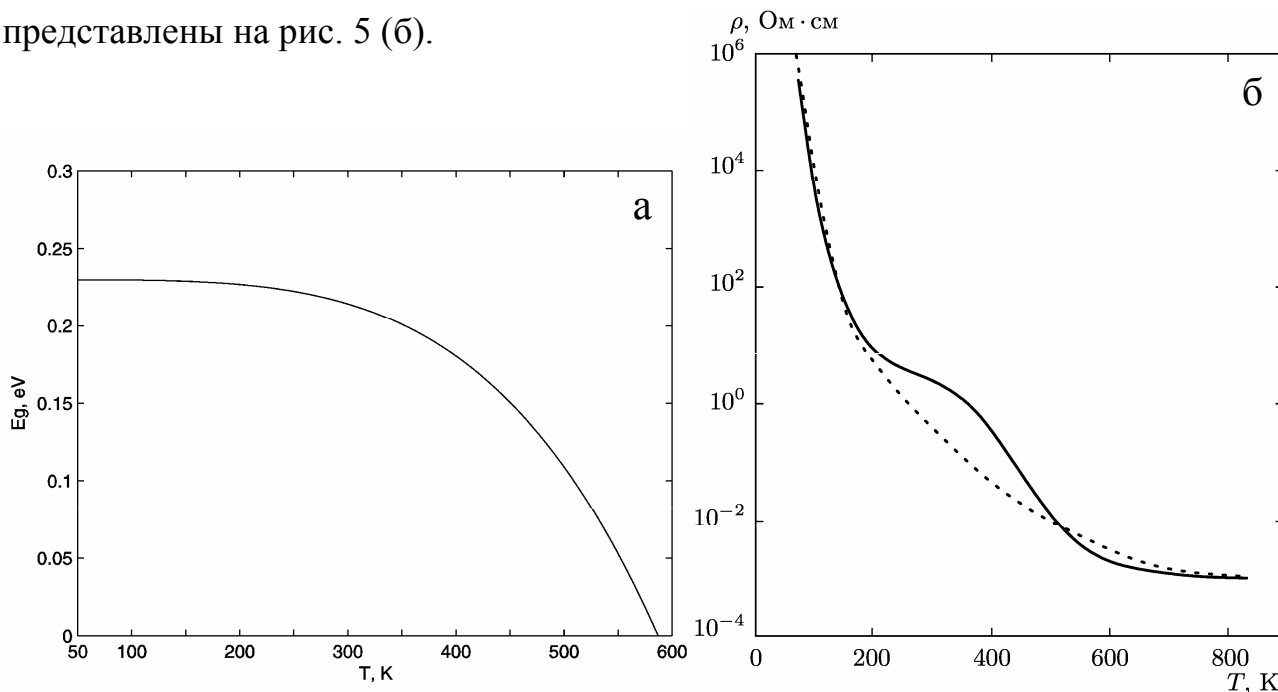


Рис. 5. (а) Зависимость ширины диэлектрической щели E_g от температуры. $E_g = 0$ при $T = T_{MT} \approx 587\text{K}$. (б) Температурная зависимость сопротивления. Сплошной линией представлены экспериментальные данные [13], пунктирной – полученные теоретически.

Как видно, теоретическая кривая описывает общую закономерность, вклад в сопротивление обусловленный температурной зависимостью концентрации носителей заряда, исключая особенность при $T \approx 300\text{K}$. Это отклонение обусловлено дополнительными механизмами рассеяния и взаимодействиями. Так, коэффициент теплового расширения имеет схожую особенность в том же температурном диапазоне [14], а температура Дебая для LaCoO_3 составляет 300K , поэтому спин-фононное и электрон-фононное взаимодействия ответственны за наличие расхождения.

Исследована перестройка зонной структуры в LaCoO_3 во внешнем магнитном поле. Под воздействием внешнего магнитного поля трехкратно вырожденный уровень $\tilde{J} = 1$ и пятикратно вырожденный уровень $\tilde{J} = 2$ терма 5T_2 конфигурации d^6 расщепятся, как показано на рис. 6. При критическом

значении магнитного поля $B_c \approx 65 \text{ Тл}$ [10] происходит кроссовер между основным низкоспиновым орбитальным синглетом 1A_1 и подуровнем с эффективным угловым моментом $\tilde{J}=1$ и проекцией $m_{\tilde{J}=1}=1$.

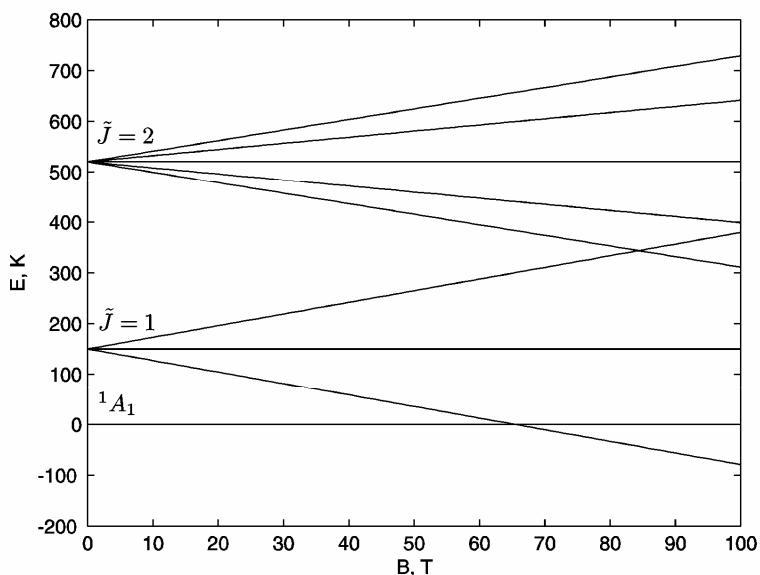


Рис. 6. Энергия низко лежащих состояний иона Co^{3+} в магнитном поле.

Пересечение уровней индуцирует магнитный переход, обнаруженный авторами [15] при измерении намагниченности LaCoO_3 . Величина критического поля соответствует точке перехода. Расщепление уровней в магнитном поле приведет к перераспределению их термической заселенности и, следовательно, к перераспределению спектрального веса квазичастичных возбуждений, образованных переходами из состояний с различной проекцией углового момента $m_{\tilde{J}=1}=0, \pm 1$ и $m_{\tilde{J}=2}=0, \pm 1, \pm 2$. Магнитное поле приводит к снятию вырождения многоэлектронных состояний, поэтому при расчете в схеме ГТВ расщепление уровней учитывается для всех рассматриваемых d^{n-1} , d^n и d^{n+1} конфигураций. В отличие от внешнего или химического давления магнитное поле приводит к уменьшению энергии перехода синглет-триплет и увеличивает скорость активации внутрищелевых состояний в зонном спектре с ростом температуры.

Особый интерес представляет переход диэлектрик – металл с изменением магнитного поля для сколь угодно малых температур. При температуре $T=0$ и

магнитном поле меньше критического значения $B < B_C$ заселен только основной терм низкоспиновый синглет 1A_1 . Зонная структура, образованная переходами (возбуждениями) для валентной зоны $d^6 {}^1A_1 \rightarrow d^5 {}^2T_2$, $\tilde{J} = 1/2, \tilde{J} = 3/2$ и $d^6 {}^1A_1 \rightarrow d^7 {}^2E$ для зоны проводимости (сплошные линии на рис. 3), имеет диэлектрическую щель (рис. 4). Однако при $B > B_C$ основным становится высокоспиновое состояние $|d^6 {}^5T_2, \tilde{J} = 1, m_{j=1} = 1\rangle$ (рис. 6). В результате меняется схема формирования хаббардовских фермионов. Квазичастичные переходы $d^6 {}^5T_2, \tilde{J} = 1, m_{j=1} = 1 \rightarrow d^7 {}^4T_1, \tilde{J} = 1/2, \tilde{J} = 3/2, \tilde{J} = 5/2$ и аналогичные для $d^5 ({}^4T_1)$, формируют зону проводимости и валентную зону соответственно. Переходы $d^6 {}^5T_2, \tilde{J} = 1, m_{j=1} = 1 \rightarrow d^5 {}^6A_1$, формирующие внутрищелевые состояния, имеют наибольший спектральный вес, а зонная структура принимает металлический тип (рис. 7)

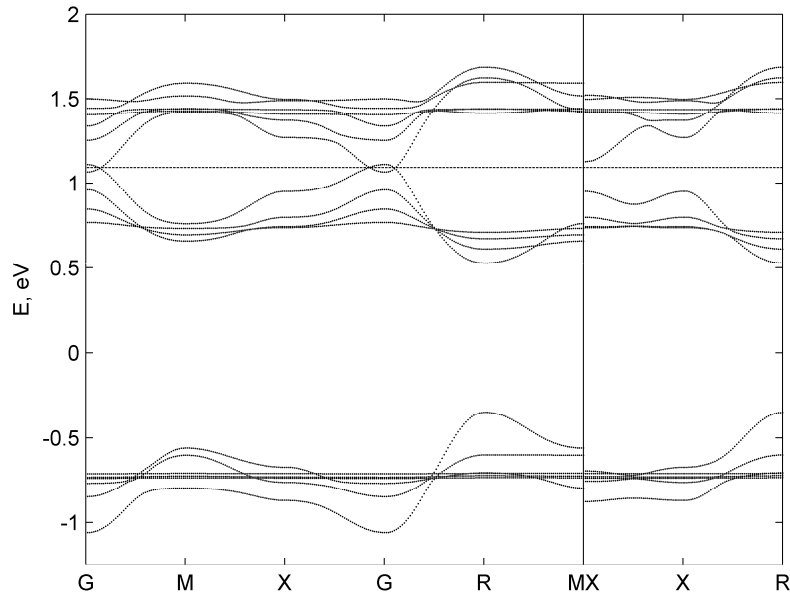


Рис. 7. Квазичастичный спектр при $T = 0K$ и магнитном поле $B > B_C$. Пунктирной линией показано положение химического потенциала.

Поле меньше критического $B_C \approx 65 Tл$ уменьшает диэлектрическую щель в $LaCoO_3$, сдвигая характерную температуру перехода T_{IMT} из состояния с диэлектрическими в состояние с металлическими свойствами в область

меньших значений и приводит к отрицательному магнитосопротивлению, достигающего по модулю максимального значения при $T = 300 \div 500\text{K}$ (рис. 8).

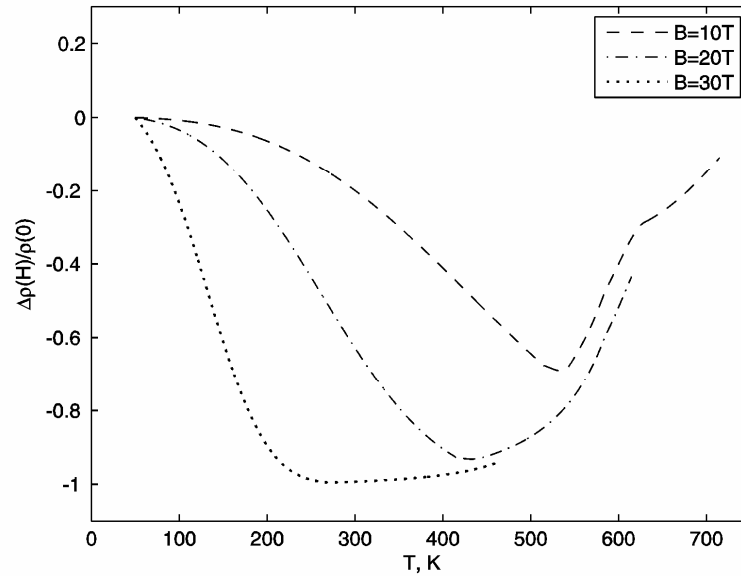


Рис. 8. Температурная зависимость магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho = (\rho(B) - \rho(0))/\rho(0)$ для различных значений магнитного поля.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

В приложении приведена рекуррентная формула для вычисления матричных элементов скалярного оператора кулоновского взаимодействия между многоэлектронными состояниями четырехподоболочечной конфигурации $e_g^l t_{2g}^m p_\sigma^n p_\pi^{M-(l+m+n)}$ (M – общее число электронов в системе), возникающей при учете ковалентных эффектов. В пределе $n=0$ при полном числе электронов в системе $M=l+m$, соотношение принимает вид рекуррентного соотношения для двухподоболочечного случая $e_g^l t_{2g}^m$ [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен способ построения собственных волновых функций многоэлектронных термов иона переходного металла в кристаллическом поле с учетом полного гамильтониана электрон-электронного взаимодействия, ковалентности и спин-орбитального взаимодействия. Получена рекуррентная формула для вычисления матричных элементов

оператора кулоновского взаимодействия между многоэлектронными состояниями с учетом эффектов ковалентности. Процедура построения и расчета была продемонстрирована на примере ${}^5T_{2g}$ -терма для конфигурации d^6 иона переходного металла в октаэдрическом поле. Показан механизм возникновения магнитной анизотропии в S-ионах (Fe^{3+} , Mn^{2+}) за счет ковалентного подмешивания в основное состояние состояний с конфигурацией $d^6\bar{L}$ и ненулевым орбитальным моментом (\bar{L} – дырка на лигандах).

2. Продемонстрирована принципиальная возможность стабилизации промежуточно-спинового состояния d^6 иона. Показано, что спиновый кроссовер термов с $S=2$ и $S=1$ индуцирует новый магнитный переход под давлением в окрестности 15 ГПа в монокристаллах Fe_3O_4 , обнаруженный методом рентгеновского кругового дихроизма.
3. Методом LDA+GTV рассчитана электронная структура LaCoO_3 . Показано возникновение внутрищелевых состояний при конечной температуре внутри запрещенной зоны. Спектральный вес этих состояний растет пропорционально степени заполнения возбужденных состояний иона Co^{3+} .
4. Заполнение возбужденных высокоспиновых состояний иона Co^{3+} приводит к максимуму восприимчивости Кюри при $T \sim 100\text{K}$ и одновременно приводит к сужению диэлектрической щели, которая обращается в нуль при $T \sim 600\text{K}$. Переход в металлическое состояние дает дополнительный пик в восприимчивости за счет появления дополнительной намагниченности от электронов проводимости.
5. Показано, что внешнее магнитное поле уменьшает диэлектрическую щель в LaCoO_3 и приводит к минимуму магнетосопротивления при $T = 300 \div 500\text{K}$. Спиновый кроссовер в поле $B_c \approx 65 \text{ Тл}$ обуславливает переход диэлектрик – металл с ростом магнитного поля.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. С.Г. Овчинников, Ю.С. Орлов, Стабилизация состояния с промежуточным спином за счет ковалентности и особенности магнитной восприимчивости в LaCoO_3 . // ЖЭТФ.–2007.–Т. 131, в. 3.– С. 485–493.
2. Y. Ding, D. Haskel, S.G. Ovchinnikov, Yu-C. Tseng, Yu.S. Orlov, J.C. Lang, and Ho-kwang Mao, Novel Pressure-Induced Magnetic Transition in Magnetite (Fe_3O_4). // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V. 100. – P. 045508(1-4).
3. Ю.С. Орлов, С.Г. Овчинников, Построение многоэлектронного базиса для моттовских диэлектриков с учетом сильных электронных корреляций, спин-орбитального взаимодействия и ковалентности. // ЖЭТФ. – 2009. – Т. 136, в. 2(8). – С. 377 – 392.
4. С.Г. Овчинников, Ю.С. Орлов, И.А. Некрасов, З.В. Пчелкина, Электронная структура, магнитные свойства и механизм перехода диэлектрик – металл в LaCoO_3 с учетом сильных электронных корреляций. // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 139, в. 1. – С. 162 – 174.
5. С.Г. Овчинников, Ю.С. Орлов, Магнитосопротивление и переход диэлектрик – металл в LaCoO_3 , индуцированный сильным магнитным полем. // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т. 92. в. 9. – С. 678 – 682.
6. Ю.С. Орлов, С.Г. Овчинников, Электронная структура LaCoO_3 при конечных температурах с учетом сильных электронных корреляций и спинового кроссовера с ростом температуры. // Тезисы XXXIII Международной зимней школы физиков-теоретиков «Коуровка-2010» Новоуральск – 22-27 февраля 2010. – С. 128.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. S.G. Ovchinnikov and I.S. Sandalov The band structure of strong-correlated electrons in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ // Physica C.-1989.-V.161.-P.607-617.
2. M.M. Korshunov, V.A. Gavrichkov, S.G. Ovchinnikov et al. Hybrid LDA and generalized tight-binding method for electronic structure calculations of strongly correlated electron systems // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – P. 165104(1-13).

3. Вонсовский С.В., Грум-Гржимайло С.В., Черепанов В.И., Мень А.Н., Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф., Никифоров А.Е. Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d-оболочкой. – Москва: Наука, 1969.
4. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. – М.: Наука, 1977.
5. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.П. Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М.: Наука, 1976.
6. E.P. Wigner In "Quantum Theory of Angular Momentum". – N.Y. - London: Acad. Press, 1965. – 87 p.
7. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц Квантовая механика. – Москва: Физматгиз, 1963.
8. А. Абрагам, Б. Блини Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. – Москва: Мир, 1972.
9. Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов и др. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочения в кобальтатах // УФН. – 2009. – Т. 179. – С. 837-860.
10. S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda et al. Evidence for the excited triplet of Co^{3+} in LaCoO_3 // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66. – P. 094404(1-5).
11. Z. Ropka, R.J. Radwanski ^5D term origin of the excited triplet in LaCoO_3 // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67. – P. 172401(1-4).
12. Y. Ding, D. Haskel, S.G. Ovchinnikov et al. Novel Pressure-Induced Magnetic Transition in Magnetite (Fe_3O_4) // Phys. Rev. Lett. - 2008. - V. 100. - P. 045508(1-4).
13. S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi, and Y. Tokura Spin-state transition and high-spin polarons in LaCoO_3 // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53. – P. R2926-R2929.
14. K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori et al. Neutron-scattering study of the spin-state transition and magnetic correlations in LaCoO_3 ($x=0$ and 0.08) // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 3025-3032.
15. K. Sato, A. Matsuo, K. Kindo et al. Field Induced Spin-State Transition in LaCoO_3 // J. Phys. Soc. Jpn. – 2009. – V. 78. – P. 093702(1-4).
16. Y. Tanabe and S. Sugano On the Absorption Spectra of Complex Ions. I (II) // J. Phys. Soc. Jap. – 1954. – V. 9. – P. 753-766 (766-779).

Подписано в печать 24. 01. 2011

Формат 60x85/ 16. у.-и. л. 1.

Усл. печ. л. 1. Тираж 70. Заказ № 14 .

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН

660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН.