Письма в ЖЭТФ, том 66, вып.4, стр.254 - 259 © 1997г. 25 августа

ФЕРРОМАГНЕТИЗМ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА

Р.О.Зайцев

Российский научный центр "Курчатовский институт"

123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 июля 1997 г.

На основе представления о сильном электрон-электронном взаимодействии в одной и той же элементарной ячейке установлена возможность существования ферромагнитной неустойчивости в системе с перескоками между катионами марганца и анионами кислорода. Построена фазовая диаграмма существования ферромагнитного упорядочения в зависимости от степени недозаполнения (n_p) $2p^6$-оболочки кислорода и (n_t) $3t_g^6$-оболочки марганца.

PACS: 75.10.Lp, 75.50.Cc

Сильное Хаббардовское отталкивание в одной и той же элементарной ячейке является причиной существенного возрастания спиновой части магнитной восприимчивости [1]. Однако удается показать [2], что с увеличением электронной концентрации амплитуда электрон-электронного рассеяния, вычисленная на поверхности Ферми, убывает, что делает невозможным возникновение ферромагнетизма во всей области применимости газового приближения. Эти соображения подтверждаются кластерными расчетами и фактически имеют отношение только к электронным s-состояниям, обладающим двумя внутренними спиновыми степенями свободы. В антиферромагнитном соединении $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$ катионы марганца находятся в трехвалентном состоянии, так что марганец имеет две дырки в шестиэлектронной t_{2g}-оболочке.

В антиферромагнитном соединении $Ca^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$ катионы марганца находятся в четырёхвалентном состоянии, что соответствует представлению о наличии трех дырок в t_{2g}^6-оболочке [3].

Если обозначить через n_t число дырок в t_{2g}^6-оболочке Mn, а через n_p – число дырок в $2p^6$-оболочке анионов кислорода O^{2-}, тогда условие электронейтральности для соединения $La_{(1-x)}^{3+}Me_x^{2+}MnO_3$ записывается следующим образом:

$$n_t + 3n_p = x + 2. \tag{1}$$

Здесь x – концентрация двухвалентных металлических ионов замещения (Me), относящихся ко второй группе (Ca, Sr, Ba), ($x < 1$).

При изменении числа кислородных дырок n_p от нуля до единицы, число дырок на катионах изменяется от трех до нуля.

1. Постановка задачи и общие соотношения. В соединениях со структурой перовскита наиболее вероятным оказывается перескок между катионом переходного элемента, который находится в центре элементарной ячейки, имеющей форму простого куба, и ближайшими к нему кислородными анионами, находящимися в центрах граней.

Будем считать, что перескоки происходят без изменения проекции спина, так что гамильтониан определяется единственным интегралом перескока $t(\mathbf{r})$.

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}',\sigma,\eta,\nu} t(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \left[\hat{d}^+_{\mathbf{r},\sigma,\eta}\hat{p}_{\mathbf{r}',\sigma,\nu} + \text{h.c.}\right] + \sum_{\mathbf{r},\sigma,\eta} [\epsilon_d - \sigma H]\, \hat{d}^+_{\mathbf{r},\sigma,\eta}\hat{d}_{\mathbf{r},\sigma,\eta} +$$

$$+\sum_{\mathbf{r},\sigma,\nu}[\epsilon_p-\sigma H]\hat{p}^+_{\mathbf{r},\sigma,\nu}\hat{p}_{\mathbf{r},\sigma,\nu} \qquad (2)$$

Здесь μ – химический потенциал, $\sigma=\pm$ – спиновый индекс, H – внешнее магнитное поле; кристаллический индекс λ принимает три значения ($\eta=xy,yz,zx$) при заполнении t_{2g}-оболочки и три значения ($\nu=x,y,z$) в случае заполнения p-оболочки.

В соединениях типа перовскита (La,Me)MnO_3, трижды вырожденные состояния катионов марганца перекрываются с тремя кислородными анионами, каждый из которых имеет трехкратное вырождение.

В используемом простейшем приближении каждое состояние катиона марганца независимо перекрывается с двумя p-состояниями четырех ближайших анионов кислорода. Соответственно этому, уравнения для определения одночастичной функции Грина распадаются на три независимых.

Энергия Хаббарда как для марганца, так и для кислорода является наибольшим энергетическим параметром и поэтому для простоты вычислений будем считать ее бесконечной [4].

В этом предположении решение задачи следует искать отдельно для каждого целочисленного интервала изменения переменной n_t.

Согласно условию электронейтральности (1) необходимо ограничиться рассмотрением области значений переменной n_p в пределах от нуля до единицы.

Экспериментальные данные указывают на то, что в соединении (La,Ca)MnO_3 катионы марганца имеют положительный заряд между +3 и +4. Отсюда заключаем, с что в этом соединении d-электронные состояния марганца резонируют между $3d^3$- и $3d^4$-состояниями. Согласно уравнению электронейтральности (1) в дырочном представлении этим состояниям отвечает область изменения $2<n_t<3$, когда мы имеем резонанс между двух- и трехчастичными t_{2g}-состояниями.

По этой причине рассмотрим подробно случай $2<n_t<3$.

2. Область концентраций n_t от двух до трех. Наинизшее трехчастичное состояние имеет $S=3/2$ и четырёхкратное вырождение по проекции спина.

$$\hat{a}^+_\sigma\hat{b}^+_\sigma\hat{c}^+_\sigma|>,\quad S_z=3\sigma/2;$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{a}^+_{\bar\sigma}\hat{b}^+_\sigma\hat{c}^+_\sigma|>+\hat{a}^+_\sigma\hat{b}^+_{\bar\sigma}\hat{c}^+_\sigma|>+\hat{a}^+_\sigma\hat{b}^+_\sigma\hat{c}^+_{\bar\sigma}|>),\quad S_z=\sigma/2. \qquad (3)$$

Девять двухчастичных состояния со спином 1 построим из трех различных произведений пар операторов рождения. Наинизшие по энергии двухчастичные состояния $^3A_2$ имеют спин $S=1$:

$$\hat{a}^+_\sigma\hat{b}^+_\sigma|0>,(S_z=\sigma);\qquad \frac{\hat{a}^+_\uparrow\hat{b}^+_\downarrow+\hat{a}^+_\downarrow\hat{b}^+_\uparrow}{\sqrt{2}}|0>,(S_z=O). \qquad (4)$$

Шесть остальных двухчастичных состояний находим с помощью циклического преобразования $a\to b\to c\to a$. Более высокие по энергии состояния ^1E и $^1A_1$ не учитываются.

Разложение по X – операторам перехода между двух- и трехчастичными нижайшими по энергии состояниями определяется тремя генеалогическими коэффициентами:

$$\hat{a}_{\mathbf{r}\sigma}=\hat{X}^{(0,\sigma,\sigma|3\sigma/2)}_{\mathbf{r}}+\sqrt{\frac{2}{3}}\hat{X}^{(A(yz,xz)|\sigma/2)}_{\mathbf{r}}+\frac{1}{\sqrt{3}}\hat{X}^{(0,\bar\sigma,\bar\sigma|\bar\sigma/2)}_{\mathbf{r}}. \qquad (5)$$

Разложение двух других операторов уничтожения получаем из (5) с помощью операции циклической перестановки.

В отсутствие поля все средние числа заполнения и концевые множители f_t [5] удаётся выразить через n_t – среднее число электронов, приходящееся на одну ячейку. С учетом кратности вырождения имеем следующее:

$$3n_{II} + 4n_{III} = 1, \quad 18n_{II} + 12n_{III} = n_t, \quad f_t = \frac{5n_t - 6}{36}. \tag{6}$$

Для нахождения уравнения состояния при $H = 0$ выразим числа заполнения трехчастичных состояний через одночастичную функцию Грина в совпадающих точках. После суммирования по спиновому индексу получим:

$$n_t = 2 + 4f_t K_0; \qquad n_p = 2f_p P_0. \tag{7}$$

Здесь $f_p = (6 - 5n_p)/6$, $n_F(\epsilon)$ – распределение Ферми, а суммы K_0 и P_0 выражаются через нормальные координаты $a_{\vec{p}}^{(\pm)}$ и спектр возбуждений $\xi_{\vec{p}}^{(\pm)}$ (определены в(17)).

$$K_0 = \sum_{\mathbf{p},\lambda=\pm} a_{\mathbf{p}}^{(-\lambda)} n_F(\xi_{\mathbf{p}}^{(\lambda)}), \quad P_0 = 2n_F(\epsilon_p) + \sum_{\mathbf{p},\lambda=\pm} a_{\mathbf{p}}^{(\lambda)} n_F(\xi_{\mathbf{p}}^{(\lambda)}). \tag{8}$$

Уравнения для вариаций трехчастичных чисел заполнения $\delta n_{III}^{(3\sigma/2)}$, $\delta n_{III}^{(\sigma/2)} = -\delta n_{III}^{(-\sigma/2)}$ можно получить из общего уравнения для среднего значения T-произведений оператора уничтожения (5) на линейную комбинацию трех сопряженных операторов с произвольными коэффициентами β_s.

$$b_1\beta_1 n_{III}^{(3\sigma/2)} + b_2\beta_2 n_{III}^{(\sigma/2)} + b_3\beta_3 n_{III}^{(-\sigma/2)} = T \sum_{1\le k,n\le 3} \sum_{\omega \mathbf{p}} b_k G_\omega^{k,n}(\mathbf{p})\beta_n f_n. \tag{9}$$

В простейшем варианте приближения самосогласованного поля (приближение "Хаббард I" [6]) матричные элементы одночастичной функции Грина определяются через обратную функцию Грина нулевого приближения

$$\hat{G}_\omega^{-1}(\mathbf{p}) = \begin{pmatrix} (i\omega - \epsilon_k)\delta_{k,n}; & -b_k f_k \nu_x; & -b_k f_k \nu_y \\ -f_p \nu_x^* b_n; & i\omega - \epsilon_p; & 0 \\ -f_p \nu_y^* b_n; & 0; & i\omega - \epsilon_p; \end{pmatrix}, \tag{10}$$

где $\nu_s = t[1 - \exp(ip_s)]$; $b_1 = 1$, $b_2 = \sqrt{2/3}$, $b_3 = \sqrt{1/3}$.

После варьирования уравнения (9) получаем

$$b_1\beta_1\delta n_{III}^{(3/2)} + b_2\beta_2\delta n_{III}^{(1/2)} + b_3\beta_3\delta n_{III}^{(-1/2)} =$$

$$= K_0[b_1\beta_1\delta f_1 + b_2\beta_2\delta f_2 + b_3\beta_3\delta f_3] + (\mathrm{b}\vec{\beta}) f\delta G, \tag{11}$$

где K_0 определяется через уравнение состояния (7): $K_0 = 9(n_t - 2)/(5n_t - 6)$.

Если считать вектор $\vec{\beta}$ ортогональным вектору b, то есть $\sum_{1\le k\le 3} b_k\beta_k = 0$, то можно получить два соотношения, не зависящие явно от вариации магнитного поля. Первое уравнение находим при условии $b_3\beta_3 = b_1\beta_1; b_2\beta_2 = -2b_1\beta_1$.

$$\delta n_{III}^{(3/2)} = 3\delta n_{III}^{(1/2)}. \tag{12}$$

Если же положить $\beta_2 = 0, b_3\beta_3 = -b_1\beta_1$, тогда имеем второе уравнение

$$(1 - K_0)(\delta n_{III}^{(3/2)} + \delta n_{III}^{(1/2)}) - 2K_0\delta n_{II} = 0. \tag{13}$$

Вариации концевых множителей выражаются через вариации чисел заполнения

$$\delta f_1 = \delta n_{III}^{(3/2)} + \delta n_{II}, \quad \delta f_2 = \delta n_{III}^{(1/2)}, \quad \delta f_3 = \delta n_{III}^{(-1/2)} - \delta n_{II}.$$

Используя дополнительное условие: $\delta n_{III}^{(-1/2)} = -\delta n_{III}^{(1/2)}$, находим обратные соотношения:

$$\delta n_{III}^{(3/2)} = \delta f_1 + \delta f_2 + \delta f_3, \qquad \delta n_{III}^{(1/2)} = \delta f_2; \qquad \delta n_{II} = -\delta f_2 - \delta f_3. \tag{14}$$

Третье уравнение получим при условии $\beta_k = b_k$. Вариация виртуальной функции Грина δG дает три типа слагаемых

$$b_1^2\delta n_{III}^{(3\sigma/2)} + b_2^2\delta n_{III}^{(\sigma/2)} + b_3^2\delta n_{III}^{(-\sigma/2)} =$$

$$= [K_0 + L_d]\sum_{k=1,2,3} b_k^2\delta f_k^{(\sigma)} + b^2\frac{f_d}{f_p}L_d\delta f_p - b^2 f_d D_0\sigma\delta H, \tag{15}$$

где коэффициенты L_d и D_0 определяются следующим образом

$$L_d = \sum_{\mathbf{p},\lambda=\pm}\left\{\frac{\delta}{\delta t_{\mathbf{p}}^2}\left[t_{\mathbf{p}}^2 n_F(\xi_{\mathbf{p}}^{(\lambda)})a_{\mathbf{p}}^{(-\lambda)}\right]\right\} - K_0, \quad D_0 = \sum_{\mathbf{p},\lambda=\pm} a_{\mathbf{p}}^{(-\lambda)} n_F'(\xi_{\mathbf{p}}^{(\lambda)}). \tag{16}$$

При получении этих коэффициентов был использован явный вид энергетического спектра, а также нормальные координаты.

$$\xi_{\vec{p}}^{(\pm)} = \pm\sqrt{\frac{r^2}{4} + b^2 f_t f_p t_{\mathbf{p}}^2} - \mu; \quad a_{\mathbf{p}}^{(\pm)} = \frac{1}{2}\left[1 \pm \frac{r}{\sqrt{r^2 + 4b^2 f_t f_p t_{\mathbf{p}}^2}}\right]. \tag{17}$$

Таким образом, мы получаем уравнения с коэффициентами, зависящими от положения уровня Ферми

$$\mu = -\frac{\epsilon_p + \epsilon_d}{2}; \quad r = \epsilon_p - \epsilon_d; \quad b^2 = 2; \quad t_{\mathbf{p}}^2 = t^2[2 - \cos(p_x) - \cos(p_y)]. \tag{18}$$

Уравнение, определяющее вариацию n_p, имеет вид аналогичный (15)

$$\delta n_p^{(\sigma)} = 3\delta f_p^{(\sigma)} = L_p\frac{f_p}{b^2 f_d}\sum_{k=1,2,3} b_k^2\delta f_k^{(\sigma)} + [P_0 + L_p]\delta f_p - f_p R_0\sigma\delta H. \tag{19}$$

Все коэффициенты вычисляются при нулевом магнитном поле.

$$L_p = \sum_{\mathbf{p},\lambda=\pm}\left\{\frac{\delta}{\delta t_{\mathbf{p}}^2}\left[t_{\mathbf{p}}^2 n_F(\xi_{\mathbf{p}}^{(\lambda)})a_{\mathbf{p}}^{(\lambda)}\right]\right\} - P_0 + 2n_F(\epsilon_p),$$

$$P_0 = 3\frac{n_p}{6 - 5n_p}; \qquad R_0 = 2n_F'(\epsilon_p) + \sum_{\mathbf{p},\lambda=\pm} a_{\mathbf{p}}^{(\lambda)} n_F'(\xi_{\mathbf{p}}^{(\lambda)}). \tag{20}$$

Вычисление определителя дает следующее условие:

$$(3 - P_0)\,[3K_0(1 - K_0) - L_d(2 + 3K_0)] - 3L_p K_0(1 - K_0) = 0. \qquad (21)$$

Здесь были подставлены явные значения генеалогических коэффициентов

$$b_1^2 = 1; \quad b_2^2 = 2/3; \quad b_3^2 = 1/3; \quad b^2 = 2.$$

3. Область изменения n_t от единицы до двух. Рассмотрим ситуацию, когда t_{2g}-состояния резонируют между одно- и двухдырочными состояниями, в то время как число $2p$-дырок на кислородной $2p^6$-оболочке по-прежнему меньше единицы ($n_p < 1$). Числа заполнения n_t изменяются от единицы до двух. Одночастичные состояния $\hat{a}_\sigma^+|0>, \hat{b}_\sigma^+|0> \hat{c}_\sigma^+|0>$ имеют спин $1/2$. Наинизшие по энергии двухчастичные состояния ${}^3A_2$ имеют спин $S = 1$ и определяются соотношениями (4). Повторяя вычисления предыдущего раздела, получаем условия возникновения ферромагнетизма в следующем виде

$$(3 - P_0)\,[K_0(1 - K_0) - L_d(1 + 3K_0)] - L_p K_0(1 - K_0) = 0. \qquad (22)$$

В этом уравнении коэффициенты P_0 и $L_{p,d}$ определяются теми же общими соотношениями (8),(16) и (20), но с другими генеалогическими коэффициентами, концевыми множителями и уравнением состояния для n_t.

$$b^2 = 3, \quad f_t = \frac{4 - n_t}{18}, \quad K_0 = 2\frac{n_t - 1}{4 - n_t}, \quad n_t = 1 + 9 f_t K_0. \qquad (23)$$

4. Область изменения n_t от нуля до единицы. В этой области t_{2g}-система резонирует между пустым и девятью однодырочными состояниями. Условия ферромагнитной неустойчивости имеют особенно простой вид

$$(3 - P_0)(1 - K_0) = (1 - K_0)L_p + (3 - P_0)L_d, \qquad (24)$$

где

$$f_t = \frac{6 - 5n_t}{6}; \quad K_0 = \frac{n_t}{6 - 5n_t}; \quad n_t = 6 f_t K_0. \qquad (25)$$

5. Заключение. Существенное отличие физической ситуации при $n_t < 1$ (условие (24)) от ситуации при $3 > n_t > 1$ (условия (21) и (22)) состоит в том, что при $n_t < 1$ условие (24) появления ферромагнетизма для малого числа частиц, когда $K_0 \to 0$, могло бы возникать только при числах L_d или L_p порядка единицы. В двух других областях ($2 > n_t > 1$ и $3 > n_t > 2$) ферромагнетизм заведомо существует уже при малом числе квазичастиц, то есть когда $K_0 \ll 1$. Исчезновение ферромагнитной неустойчивости имеет место при $K_0 \approx L_d$, как это следует из условий (21) и (22). Можно заметить, что с увеличением химического потенциала обе величины L_p и L_d убывают от положительного значения $w_{p,d}$ до отрицательной величины, равной $[-1 + w_{p,d}]$.

Таким образом, при малых значениях величины K_0 левая сторона уравнений (21) и (22) оказывается отрицательной. Поэтому ферромагнитная неустойчивость с необходимостью возникает при малом отклонении концентрации n_t от значения единицы или двойки, так как в этой ситуации система резонирует между магнитными (хундовскими) состояниями. С увеличением концентрации допирующих двухвалентных катионов, линия электронейтральности (1) перемещается к границе области ферромагнитного упорядочения. Соответственно

с увеличением химического потенциала обе величины L_p и L_d убывают от положительного значения $w_{p,d}$ до отрицательной величины, равной $[-1 + w_{p,d}]$.

Таким образом, при малых значениях величины K_0 левая сторона уравнений (21) и (22) оказывается отрицательной. Поэтому ферромагнитная неустойчивость с необходимостью возникает при малом отклонении концентрации n_t от значения единицы или двойки, так как в этой ситуации система резонирует между магнитными (хундовскими) состояниями. С увеличением концентрации допирующих двухвалентных катионов, линия электронейтральности (1) перемещается к границе области ферромагнитного упорядочения. Соответственно этому, при заданной величине энергетической разности $r = \epsilon_p - \epsilon_d$ с возрастанием концентрации x происходит уменьшение температуры Кюри. Именно такой качественный эффект наблюдается при замещении лантана кальцием в соединении $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [3], когда $x < 1/2$.

---

1. E.C.Stoner, Proc. Roy. Soc. **A165**, 372 (1938).
2. J.Hubbard and K.P.Jain, J. Phys. **C 2**, 1650 (1968).
3. J.Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
4. J.C.Slater, Phys. Rev., **82**, 538 (1951).
5. Р.О.Зайцев, ЖЭТФ **70**, 1100 (1976); [Sov.Phys. JETP, **43**, 574 (1976)].
6. J.Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A 276**, 238 (1964).