

# Влияние сильных электронных корреляций и взаимодействия электронов с решеткой на орбитальное упорядочение электронов

С. С. Аплеснин, А. И. Москвин

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, 660014 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 25 мая 2010 г.

После переработки 6 июля 2010 г.

Методом Монте-Карло рассмотрено взаимодействие между электронами на вырожденных орбиталях и с решеточными степенями свободы с учетом ангармонизма колебаний ионов в феноменологической модели. Найдены области существования орбитального упорядочения с ферро- и антиферромагнитным порядком. Определены две критические температуры, связанные с исчезновением дальнего порядка и с равномерным заполнением электронов по орбиталям. Установлена корреляция между типами орбитального упорядочения и коэффициентом теплового расширения. Найдено, что увеличение ангармонизма приводит к устойчивости антиферромагнитного упорядочения орбиталей.

**1. Введение.** Орбитальное упорядочение в системах с сильными электронными корреляциями является одним из необходимых компонентов появления новых физических свойств как сверхпроводимость, магнитосопротивление, переход металл-диэлектрик и магнитных фазовых переходов. Полное понимание механизмов, стабилизирующих определенный тип упорядочения, зависит от взаимодействия между спиновыми, зарядовыми, орбитальными и решеточными степенями свободы. Для ян-теллеровских (JT) ионов, например,  $\text{Cr}^{2+}$  в  $\text{KCrF}_3$  [1] и  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{LaMnO}_3$  [2], плавление орбитального порядка связано с подавлением ян-теллеровских статических деформаций октаэдра при  $T_{JT} = 973$  К [1] и  $T_{JT} = 750$  К [2]. В  $\text{LaMnO}_3$  при  $T > T_{JT}$  сохраняется орторомбическая кристаллическая симметрия, искажения октаэдров уменьшаются, но не исчезают. Данные нейтронов с высоким разрешением парной функции распределения атомов указывают на существование локальных искажений октаэдра, сохраняющихся в кластерах диаметром  $\sim 16 \text{ \AA} \sim 4\text{MnO}_6$  [3] без изменений угла наклона октаэдра в кластере. Нагревание в  $\text{KCrF}_3$  выше температуры  $T_{JT} = 973$  К приводит к сжатию решетки на  $\delta V/V = 0.0044$  [1] и, как предполагают авторы, возможно несколько сценариев в кубической фазе: это образование статических JT искажений, случайно распределенных по решетке, либо динамических JT искажений, коррелирующих с электронными конфигурациями на соседних узлах.

Существует другой класс соединений, содержащий  $\text{V}^{3+}$  в  $\text{RVO}_3$ ,  $\text{R} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Pr}$  [4], в которых также существует орбитальное упорядочение, не сопровождающееся кооперативным эффектом Яна-Теллера, но наблюдается структурный переход по температуре. Температура орбитального упорядоче-

ния  $T_{or} = 180 - 210$  К в два раза превышает антиферромагнитное (AF) упорядочение спиновых моментов  $T_N = 100 - 130$  К [5]. Выше температуры орбитального упорядочения в  $\text{YVO}_3$  [6] наблюдается анизотропия теплового расширения по трем осям искаженной перовскитной структуры вплоть до  $T = 300$  К. Подобное поведение наблюдается в квазиодномерном AF  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  [7] с температурой Нееля  $T_N = 68$  К. При  $T_s = 133$  К наблюдается небольшой максимум в производной магнитной восприимчивости, структурный переход из моноклинной фазы в орторомбическую фазу [7]. Возможно, это связано с упорядочением электронов по  $t_{2g}$  орбиталям и образованием орбитального магнитного момента, направленного противоположно спиновому моменту, что объясняет уменьшение наблюдаемого магнитного момента на один атом ванадия  $1.06\mu_B$  по сравнению с чисто спиновым моментом  $2\mu_B$  для  $\text{V}^{3+}$ .

Орбитальное и спиновое упорядочения рассматривались в модели Хаббарда в динамическом приближении молекулярного поля [8] с учетом обменного взаимодействия между локализованными электронами [9]. Влияние кулоновского взаимодействия между электронами и сильного электрон-фононного взаимодействия на распределение электронов по орбиталям рассматривалось в приближении молекулярного поля [10] и во втором порядке теории возмущений с учетом кулоновского и хундовского обменного взаимодействий, которое сводилось к модели Изинга или Гейзенберга с псевдоспинами [11], взаимодействующими с определенными модами колебаний октаэдра.

Практически во всех работах упругая энергия рассматривалась в гармоническом приближении либо нелинейность рассматривалась в приближении молекулярного поля. Пренебрежение корреляциями меж-

ду электронами на разных узлах не позволяет различить механизм перехода в неупорядоченное состояние, то есть переход порядок-беспорядок, или тип смещения и возможность существования локальных искажений или их отсутствие в высокотемпературной фазе. Не исключена возможность симметричного распределения электронной плотности по орбиталам при некоторой температуре и критическом параметре взаимодействия с упругой решеткой. Для полупроводников, у которых ширина зоны сравнима с кулоновской энергией и интеграл перескока чувствителен к параметрам решетки, то есть реализуется сильное электрон-фононное взаимодействие, корреляцию электронов на разных орбиталях и тип их упорядочения трудно оценить в рамках теории возмущения или в самосогласованном приближении эффективного поля.

Цель работы состоит в установлении типов орбитального упорядочения и механизма их исчезновения в результате взаимодействия с упругой решеткой и в определении ангармонизма колебаний ионов на устойчивость орбитального порядка. Разрушение орбитального порядка возможно двумя путями: это в результате однородного заполнения орбиталей и исчезновения псевдоспинового оператора на узле либо разупорядочением орбиталей с сохранением асимметричного распределения электронной плотности по орбиталам на узле. Необходимо установить корреляции между орбитальным порядком и структурными характеристиками, такими как постоянная решетки, коэффициент теплового расширения и деформация решетки. Определить область устойчивости орбитального упорядочения с ферро- и антиферромагнитным порядком при учете нелинейности в упругой системе.

**2. Модель.** Рассмотрим вырожденную электронную конфигурацию  $t_{2g}$  орбиталей, например, с двумя и пятью электронами в октаэдрическом окружении анионов, то есть в одной из  $d_{xz}, d_{yz}$  орбиталей может находиться дырка. Распределение электронной плотности вдоль оси  $Z$  не меняется, а в направлении  $X$  или  $Y$  может происходить альтернирование электронной плотности вследствие пространственной анизотропии волновой функции для этих орбиталей. Межорбитальное кулоновское отталкивание электронов приведет к понижению энергии на  $V\langle n_{zy} \rangle \langle n_{zx} \rangle$  по сравнению с однородным распределением электронной плотности по орбиталам  $\langle n_{zy} \rangle = \langle n_{zx} \rangle = 0.5$ . Обменное взаимодействие также способствует неоднородному заселению орбиталей. Выигрыш в энергии в результате обменного и электростатического взаимодействий

между электронами представим в феноменологическом виде  $J(n_{j,zx} - n_{j,zy})(n_{i,zx} - n_{i,zy})$ . Электроны на  $d_{xz}, d_{yz}$  орбиталях взаимодействуют с другими электронами и ионами, что можно описать в виде электрон-решеточного взаимодействия с упругой решеткой, описываемой нелинейным потенциалом. В данной модели мы не учитываем спиновые моменты электронов, так как рассматриваем случай, когда температура орбитального упорядочения электронов в несколько раз превышает температуру магнитного упорядочения спинов, и для  $3d$  элементов спин-орбитальное взаимодействие на порядок меньше обменного. Гамильтониан в феноменологическом представлении для двух орбиталей, (обозначим их через  $x, y$ ), можно записать в виде

$$H = - \sum_{i,j}^N J_{i,j} (n_{i,zx} - n_{i,zy})(n_{j,zx} - n_{j,zy}) + \sum_i^N g [(n_{i,zx} (\xi_{r_{\alpha,i-a}} - \xi_{r_{\alpha,i}}) + n_{i,zy} (\xi_{r_{\alpha,i-a}} - \xi_{r_{\alpha,i}}) + n_i (\xi_{r_{z,i-a}} - \xi_{r_{z,i}}))] + \sum_i^N \frac{1}{2} k \sum_{\alpha=1}^3 [(\xi_{r_{\alpha,i-a}} + \xi_{r_{\alpha,i+a}} - 2\xi_{r_{\alpha,i}})^2 - b(\xi_{r_{\alpha,i-a}} - 3\xi_{r_{\alpha,i}} + 3\xi_{r_{\alpha,i+a}} - \xi_{r_{\alpha,i+2a}})^3], \quad (1)$$

где  $n_{i,zx}, n_{i,zy}$  – электронная плотность на орбиталях  $d_{xz}, d_{yz}$ ,  $n_i = n_{i,zx} + n_{i,zy}$ ,  $J$  – параметр, характеризующий выигрыш в энергии при неоднородном распределении электронов по орбиталям,  $g$  – константа электрон-решеточного взаимодействия,  $\xi_{r_{\alpha,i}}$  – смещения ионов относительно положения равновесия в направлениях  $r_{\alpha}$  ( $\alpha = x, y, z$ ), соответствующих сторонам куба с постоянной решеткой  $a$ , и  $k, b$  – упругие константы.

Для вычисления электронной плотности и структурных характеристик используется метод Монте-Карло (МК) на решетке размером  $N = 18 \times 18 \times 18$  и числом шагов 25000 – 50000 MC/site с переменными величинами  $n$  в интервале  $n = (0 \div 1)$ ,  $\xi = (-0.5 \div 0.5)$ , удовлетворяющих условию констрейна  $n = n_{zx} + n_{zy} = 1$ . Для ряда констант электрон-решеточного взаимодействия вычислялись: корреляционная функция псевдоорбитальных моментов  $L_i^z = (n_{i,zx} - n_{i,zy})$ ,  $\langle L^z(0)L^z(r) \rangle$ , средние величины относительного смещения ионов  $\langle U_{x,y} \rangle = \langle (\xi_{r_{x,y-a}} - \xi_{r_{x,y}}) \rangle$  и их производные по температуре  $d\langle U_{x,y} \rangle/dT$ , которые пропорциональны коэффициенту теплового расширения решетки, параметр тетрагонального искажения решетки  $\langle U_x - U_y \rangle$ , энергия и теплоемкость  $C = dE/dT$ .

**3. Обсуждение результатов.** Тепловое расширение решетки при учете взаимодействия электронов с упругой подсистемой определяется конкуренцией взаимодействий, так ангармонизм колебаний приводит к расширению решетки с коэффициентом теплового расширения  $\alpha \approx b/2k^2$ , а взаимодействие между орбиталями – к сжатию решетки с  $\langle U \rangle \approx -gn/k$ . Какой из этих факторов будет превалировать, мы определим из зависимости относительного смещения ионов от температуры и величины электрон-решеточного взаимодействия.

Рассмотрим два типа упорядочения орбиталей. В первом случае электроны занимают  $d_{xz}$  орбитали, а орбитали  $d_{yz}$  остаются вакантными, что соответствует ферромагнитному расположению псевдоорбитальных моментов и случаю антиферромагнитного упорядочения орбиталей, образованного при чередовании заполнения  $d_{xz}, d_{yz}$  орбиталей в шахматном порядке. Корреляционные функции псевдоорбитальных моментов на расстоянии  $r = 1$  и  $r = 5$  изображены на рис.1а. В результате взаимодействия электронов с упругой подсистемой корреляционные функции уменьшаются более быстро при АФ упорядочении по сравнению с FM порядком орбиталей. Температура перехода в неупорядоченное состояние, определенная из условия  $\langle L^z(0)L^z(r=5) \rangle \rightarrow 0$  и по максимумам теплоемкости для нескольких параметров электрон-решеточного взаимодействия, приведена на вставке к рис.1. Область существования орбитального упорядочения с антиферромагнитным порядком значительно меньше по сравнению с ферромагнитным упорядочением, которые исчезают соответственно при следующих критических параметрах электрон-решеточного взаимодействия:  $g_c^F/J = 1.1$ ,  $g_c^A/J = 0.8$ . При сильном взаимодействии электронов с решеткой,  $g/J \geq 0.5$ , сохраняется ближний порядок в расположении орбиталей при  $T > T_{N,C}$  (рис.1а). Это указывает на сохранение асимметричного распределения электронной плотности на узле и на наличие дисперсии функции распределения псевдоорбитальных моментов.

Изменение параметров решетки зависит от типа распределения электронов по орбиталям. При FM упорядочении орбиталей параметр решетки в направлении вакантных орбиталей с  $n_{yz} \ll 1$  увеличивается, а в направлении с максимальной электронной плотностью решетка сжимается (рис.2а) и начинает расширяться в области исчезновения дальнего орбитального порядка в области низких температур с ростом константы электрон-решеточного взаимодействия. Деформация решетки, соответствующая тетрагональному искажению в нашей модели  $\langle U_x - U_y \rangle$ ,

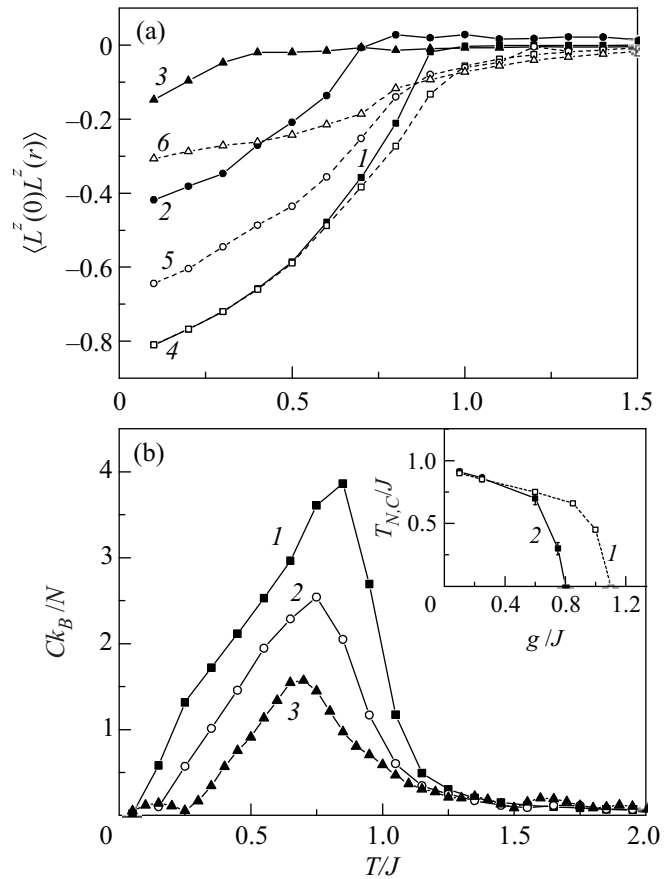


Рис.1. Корреляционные функции псевдоорбитальных моментов  $\langle L^z(0)L^z(r) \rangle$  при антиферромагнитном упорядочении орбиталей (а) на расстоянии  $r = 1(4, 5, 6)$  и  $r = 5(1, 2, 3)$  и (б) теплоемкость FM от температуры для  $k/J = 5$ ,  $b/J = 0.1$ ,  $g/J = 0.25$  (1,4), 0.6 (2,5), 0.75(3,6 – (а)), 0.85(3, 6) – (б). На вставке: температура перехода в неупорядоченное состояние при FM упорядочении орбиталей (1) и АФ (2) от параметра электрон-решеточного взаимодействия

также растет с ростом параметра  $g$ . Минимум в  $U_x(g)$  связан с наличием ангармонизма и уменьшением электронной плотности на  $d_{xz}$  орбитали с ростом электрон-решеточного взаимодействия. Это следует из минимизации свободной энергии в приближении молекулярного поля  $dF/dU_x, y = 0$  при  $U_x = (-k + \sqrt{(k^2 - 12bgn_{xz})})/6b$ . Соответствующие смещения ионов  $U_x$  в приближении линейной зависимости заполнения орбиталей  $n_{xz} = 1 - 0.5g/J$  согласуются с МК расчетами. С ростом температуры решетка расширяется в области существования дальнего порядка по орбиталям, что следует из относительного смещения ионов, изображенных на рис.2. При разрушении дальнего порядка сохраняется ближний порядок орбиталей при  $T > T_c$  и наблюдается сжатие решетки вдоль оси  $Y$ . Тетрагональное искажение ис-

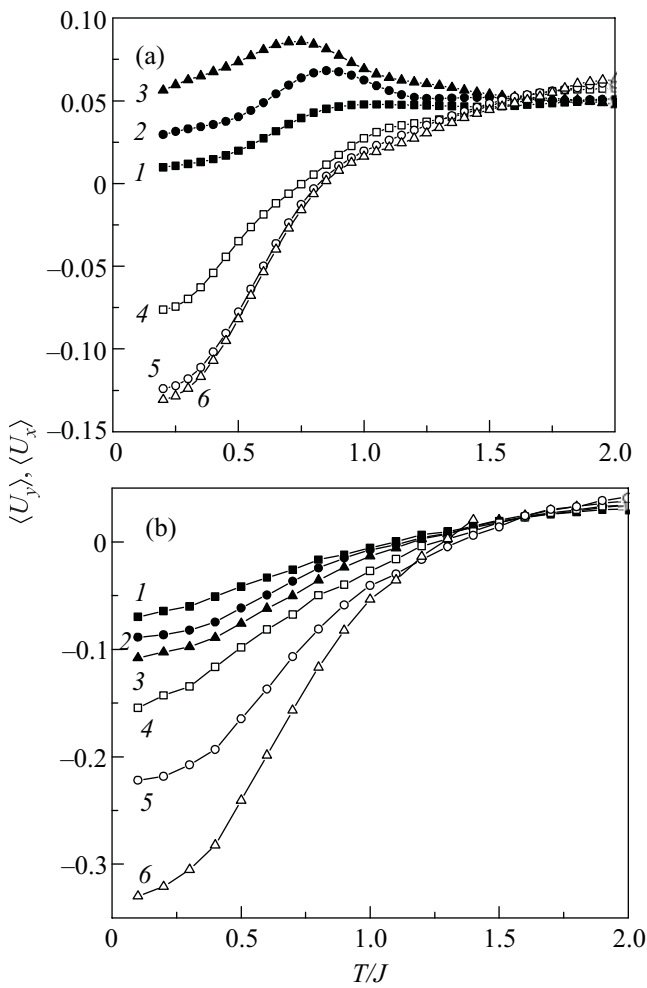


Рис.2. Относительное смещение ионов вдоль осей  $Y \langle U_y \rangle$  (1,2,3) и  $X \langle U_x \rangle$  (4, 5, 6) при FM (a) и AF (b) упорядочении орбиталей для  $g/J = 0.25$  (1, 4),  $0.6$  (2, 5),  $0.75$  (3, 6 - (b)) и  $0.85$  (3,6 - (a))

чезает. Увеличение параметра решетки вдоль оси  $Y$  обусловлено переходом электрона с орбитали  $d_{xz}$  на  $d_{yz}$  в результате взаимодействия электронов с фононами, плотность которых растет с ростом температуры. Это эквивалентно смене знака псевдоорбитального момента на узле, то есть при нагревании псевдоорбитальные моменты разупорядочиваются и возрастает энтропия в системе. При  $T > T_c$  превалирует процесс изменения величины момента на узле вследствие уменьшения асимметрии распределения электронной плотности по орбиталям.

При распределении электронов по  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  орбиталям в шахматном порядке, решетка сжимается неравномерно с появлением тетрагонального искажения (рис.2b). Это обусловлено конкуренцией взаимодействия электронов на орбиталях  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  и нелинейным взаимодействием в упругой подсистеме,

которое доминирует с ростом температуры, и при исчезновении ближнего орбитального порядка рост относительного смещения ионов вызван ангармонизмом колебаний.

Изменение расстояния между узлами в решетке с изменением температуры непосредственно связано с коэффициентом теплового расширения  $\alpha = 1/l dl/dT \sim dU_{x,y}/dT$ . На рис.3 изображена произ-

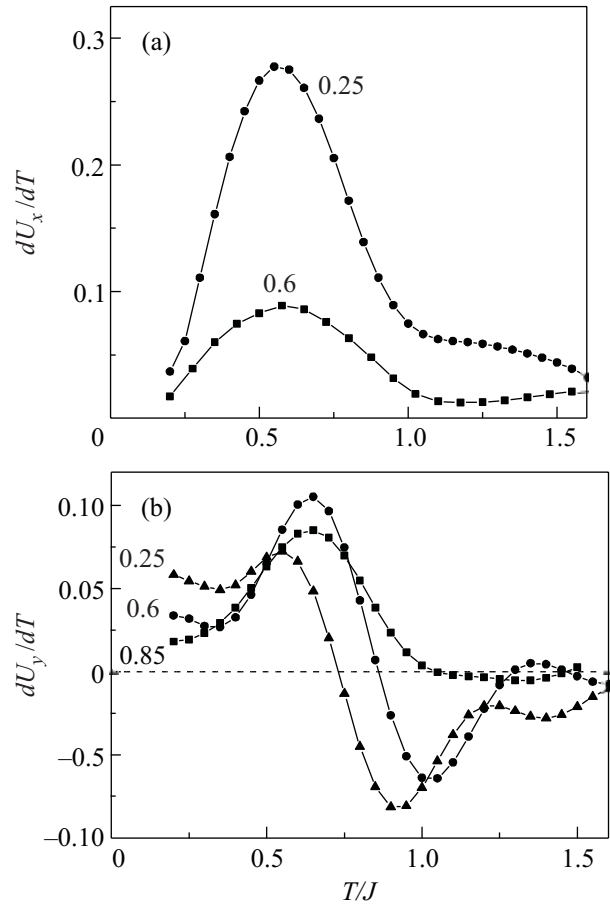


Рис.3. Производная относительного смещения ионов  $dU/dT$  вдоль осей  $X$  (a) и  $Y$  (b) при FM упорядочении от температуры для  $k/J = 5$ ,  $b/J = 0.1$ ; отношение  $g/J$  указано около кривых

водная относительного смещения ионов с изменением температуры. Кроме основного максимума в коэффициенте теплового расширения, связанного с разрушением дальнего FM порядка, наблюдается еще один дополнительный максимум и смена знака коэффициента теплового сопротивления в области формирования ближнего порядка.

Один из основных вопросов, который рассматривается в теории взаимодействия электронов, расположенных на определенных орбиталях, какое состояние – ферро- или антиферроорбитальное упорядоче-

ние – будет устойчивым. В модели с неоднородным распределением электронов по орбиталям с учетом взаимодействия электронов с решеткой в пренебрежении спиновыми эффектами ферромагнитное упорядочение орбиталей в основном состоянии имеет меньшую энергию по сравнению с АФ  $E_{FM} < E_{AF}$ . С ростом температуры разница энергий уменьшается, и при разрушении дальнего орбитального порядка, энергия системы с ближним антиферроорбитальным порядком превышает энергию системы, имеющей ближний ферромагнитный порядок (рис.4а). В

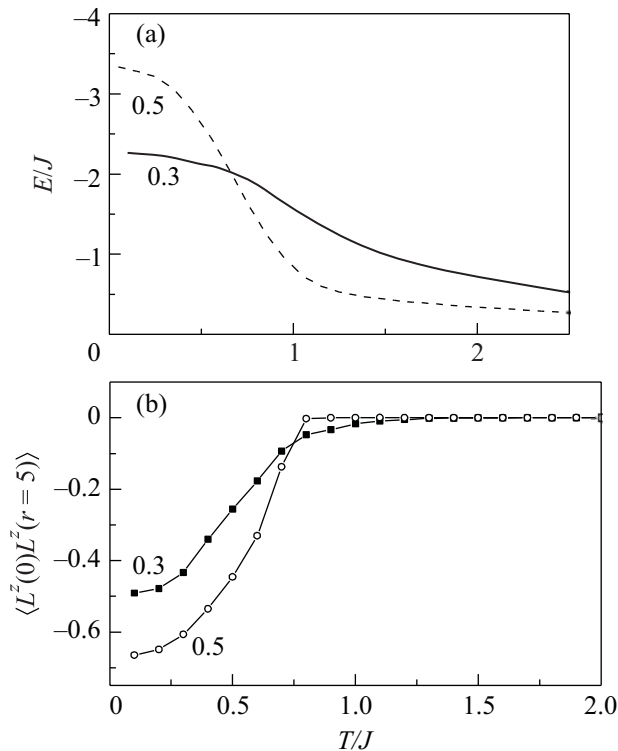


Рис.4. Зависимость энергии упорядочения орбиталей с ферро – (2) и антиферромагнитным (1) порядком для  $k/J = 5$ ,  $b/J = 0.1$ ,  $g/J = 0.5$  от температуры (а). Корреляционная функция псевдоорбитальных моментов  $\langle L^z(0)L^z(r) \rangle$  при антиферромагнитном упорядочении орбиталей на расстоянии  $r = 5$  (б) для  $k/J = 5$ ,  $g/J = 0.5$ ; отношение  $b/J$  указано около кривых

неупорядоченном орбитальном состоянии при  $T > T_c$  энергии упругих систем с двумя типами ближнего орбитального порядка практически совпадают. Устойчивость типа орбитального упорядочения определяется в основном взаимодействием электронов с решеткой.

Установим влияние нелинейного потенциала взаимодействия в упругой системе, являющийся причиной ангорманизма, на устойчивость орбитального порядка и на температуру перехода в неупорядоченное

состояние. На рис.4б изображены корреляционные функции для псевдоорбитальных моментов, вычисленные для разных параметров нелинейности. Нелинейность в упругой системе приводит к увеличению области существования орбитального порядка. Так температура Нееля увеличивается на 40% с ростом параметра от  $b = 0.3$  до  $b = 0.5$ . Увеличиваются асимметрия электронной плотности в узле и модуль псевдоорбитального момента.

Используя результаты данных вычислений на качественном уровне, можно объяснить происхождение фазовых переходов в квазиодномерном антиферромагнетике в  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  [7]. В данном соединении наблюдаются переход в антиферромагнитное состояние при  $T_N = 68$  К и изменение кристаллической структуры от орторомбической к моноклинной при  $T_s = 133$  К. Переход неизвестной природы обнаружен в области температур  $T_{s1} = 191 - 198$  К по появлению максимумов в теплоемкости и в коэффициенте теплового расширения, величина которого отличается по осям кристалла и имеет отрицательный знак, в то время как при структурном переходе коэффициент теплового расширения имеет положительный знак. На основании наших расчетов можно объяснить появление этого высокотемпературного перехода. Трехвалентный ион ванадия имеет два электрона на  $t_{2g}$  орбитали, вырождение между которыми снимается при понижении симметрии из орторомбической в моноклинную. Возможно, этот переход обусловлен изменением электронной плотности по орбиталям от однородного к неоднородному распределению электронов с преимущественным заполнением  $d_{xz}$  и  $d_{xy}$  орбиталей и с вакантной  $d_{yz}$  орбиталью. Сжатие решетки при переходе в моноклинную фазу приводит к росту упругой энергии, которая компенсируется понижением обменной энергии и уменьшением межорбитального кулоновского взаимодействия. В орторомбической фазе сохраняется ближний орбитальный порядок, который разрушается при более высокой температуре и индуцирует увеличение объема решетки с понижением температуры ниже  $T < T_{s1}$ . Аномалии в термодинамических характеристиках при  $T_{s1}$  не связаны с изменением симметрии и подобны свойствам в неупорядоченных системах с ближним порядком.

**4. Выводы.** Электроны с сильными корреляциями на вырожденных уровнях при взаимодействии с решеточными степенями свободы располагаются на одних и тех же орбиталях и образуют наиболее устойчивое ферромагнитное расположение орбиталей. Увеличение взаимодействия электронов с решеткой приводит к исчезновению дальнего орбитального поряд-

ка при критическом параметре взаимодействия, величина которого при ферромагнитном упорядочении орбиталей на 30% превышает антиферромагнитное и при этом сохраняется асимметричное распределение электронов по орбиталям.

При антиферромагнитном упорядочении орбиталей решетка сжимается и расширяется вдоль одной из осей кристалла при ферромагнитном упорядочении. В случае, когда электрон-решеточное взаимодействие превышает величину взаимодействия между орбиталями, либо при высоких температурах сохраняется ближний порядок, исчезновение которого связано с однородным распределением электронов по орбиталям. Рост ангармонизма способствует увеличению области существования антиферромагнитного упорядочения орбиталей вследствие увеличения жесткости решетки по отношению к сжатию.

1. Serena Margadonna and Georgios Karotsis, *J. Mater. Chem.* **17**, 2013 (2007).
2. J. S. Zhou and J. B. Goodenough *Phys. Rev. B* **68**, 144406 (2003).
3. X. Qiu, Th. Proffen, J. F. Mitchell, and S. J. L. Billinge, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 177203 (2005).
4. Peter Horsch, A. M. Olesy, L. F. Feiner et al., *PRL* **100**, 167205 (2008).
5. S. Miyasaka et al., *Phys. Rev. B* **68**, 100406 (2003).
6. C. Marquinaa, M. Sikoraa, and M. R. Ibarra, *J. of Magnetism and Magnetic Materials* **290**, 428 (2005).
7. A. Niazi, S. L. Budko, D. L. Schlagel et al., *Phys. Rev. B* **79**, 104432 (2009).
8. P. Werner, E. Gull, and A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **79**, 115119 (2009).
9. I. Solovyev, N. Hamada, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4825 (1996).
10. T. Hotta, A. Malvezzi, and E. Dagotto, *Phys. Rev. B* **62**, 9432 (2000).
11. К. И. Ругель, Д. И. Хомский, *УФН* **136**, 621 (1982).