

# Электронная структура ступенчатых ферромагнитных цепочек и условия возникновения изоляторного состояния в манганитах

© С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,  
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: dunaevsk@pnpi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 2 апреля 2007 г.

В окончательной редакции 30 мая 2007 г.)

Методом сильной связи в рамках гамильтониана двойного обмена с бесконечным внутриаионным хундовским взаимодействием выполнены расчеты спектра  $e_g$  электронов манганитов для различных магнитных структур, составленных из ферромагнитных ступенчатых (зигзагообразных) спиновых цепочек, содержащих от двух до восьми спинов в одномерной элементарной ячейке. Получены значения концентрации носителей  $x$ , при которых в антиферромагнитных структурах манганитов типа  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , состоящих из рассмотренных цепочек, может возникнуть состояние „зонного“ изолятора. Кроме известных спектров цепочек  $(1 \times 1)$  и  $(2 \times 2)$  впервые получен спектр зигзагообразной цепочки  $(3 \times 3)$ . Трехмерная элементарная ячейка, построенная из таких цепочек, содержит 24 атома марганца и качественно правильно описывает экспериментальную атомную и магнитную структуры манганита  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ .

PACS: 75.10.Pq, 75.47.Lx

## 1. Введение

Одним из замечательных свойств легированных манганитов со структурой перовскита  $R_xA_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) является богатое разнообразие их магнитных структур. В зависимости от химического состава и степени легирования эти соединения могут либо находиться в ферромагнитном (ФМ) состоянии, либо иметь различные типы антиферромагнитного (АФ) порядка. Наряду с простыми АФ-структурами типов  $G$ ,  $A$  и  $C$  могут возникать и более сложные, ступенчатые структуры. Наиболее известным примером такого рода является структура типа  $CE$ , обнаруженная в ряде манганитов при половинном легировании. Она была теоретически предсказана в работе [1] и впервые экспериментально обнаружена в  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  [2], а несколько позже — в  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  [3],  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  [4] и ряде других соединений. В структуре  $CE$  магнитные моменты ионов  $\text{Mn}$  образуют зигзагообразные ФМ-цепочки с взаимным АФ-упорядочением в плоскости. В перпендикулярном направлении ФМ-цепочки транслируются с АФ-чередованием спинов. Элементарная ячейка структуры  $CE$  содержит шестнадцать атомов марганца.

АФ-зигзагообразная структура, аналогичная структуре  $CE$ , но с несколько иным чередованием цепочек в перпендикулярном направлении, была выявлена также в манганите  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  [5].

В работах [6–8] в рамках модели двойного обмена были выполнены теоретические расчеты электронного спектра носителей  $E(\mathbf{k})$   $CE$ -структуры в приближении бесконечно большого хундовского взаимодействия между  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -электронами, которое запрещает электронные перескоки между цепочками. Таким образом, задача расчета спектра трехмерной структуры сводит-

ся к задаче расчета спектра одномерной ступенчатой цепочки с четырьмя атомами в ее 1D-элементарной ячейке. Результаты расчетов показали, что манганиты с  $CE$ -структурой являются „зонными“ изоляторами, в которых две нижние зоны, где могут находиться два электрона, отделены от других зон энергетической щелью. В  $CE$ -структуре эти зоны полностью заполнены, а соединение является зонным изолятором. Выполненные в работе [9] аналогичные расчеты спектра одномерных ступенчатых цепочек с двумя атомами в одномерной элементарной ячейке позволили предсказать существование новой изоляторной АФ-структуры типа  $E$ , которая позднее была обнаружена экспериментально в  $\text{HoMnO}_3$  [10].

Хотя механизм возникновения запрещенной зоны в спектре носителей у таких структур до конца не ясен, по-видимому, щель непременно должна появляться в структурах, состоящих из ступенчатых (зигзагообразных) ФМ-цепочек (таких, как  $CE$  и  $E$ ). При определенных значениях концентрации носителей в манганитах типа  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  наличие запрещенных зон в спектре приводит к возникновению изоляторного состояния. Заметим, что в спектрах  $e_g$ -электронов трехмерных АФ-структур типов  $G$ ,  $C$ ,  $A$  и ФМ-структуры, а также прямых ФМ-цепочек щель отсутствует.

В данной работе методом сильной связи выполнены расчеты спектра  $e_g$ -электронов  $E(\mathbf{k})$  и соответствующих плотностей состояний для различных ФМ-ступенчатых цепочек атомов марганца, содержащих от двух до восьми атомов в одномерной элементарной ячейке. В результате вычислений получены значения концентрации носителей, при которых в АФ-структурах, состоящих из рассмотренных цепочек, может возникнуть состояние „зонного“ изолятора.

## 2. Гамильтониан

В качестве эффективного гамильтониана в работе был использован гамильтониан модели двойного обмена [6–9], который для одномерных ФМ-цепочек локализованных спинов  $t_{2g}$ -электронов ионов марганца в приближении бесконечно большого хундовского взаимодействия сводится к гамильтониану метода сильной связи

$$H = \sum_{i\alpha\sigma} \varepsilon_{i\alpha} d_{i\alpha}^\dagger d_{i\alpha} + \sum_{ij\alpha\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} d_{i\alpha}^\dagger d_{j\beta}. \quad (1)$$

Здесь индексы  $\alpha$  и  $\beta$  нумеруют атомные  $e_g$ -орбитали, а индексы  $i$  и  $j$  — ионы марганца. Операторы  $d_{i\alpha}^\dagger$  и  $d_{j\alpha}$  представляют собой операторы рождения и уничтожения  $e_g$ -электрона в состоянии  $\alpha$  на узле  $i$  со спином („вверх“), направленным вдоль локализованных спинов. Энергия атомной  $e_g$ -орбитали со спином „вверх“ была принята за начало отсчета  $\varepsilon_{i\alpha} = 0$ . Роль ионов кислорода, которые в цепочках расположены между ионами марганца, сводится к тому, что эффективные интегралы перескока между локальными компонентами  $e_g$ -спинов ближайших ионов марганца  $t_{ij}^{\alpha\beta}$  выражаются через интеграл перескока  $t$  между  $e_g$ -орбиталью марганца и  $p$ -орбиталью ближайшего иона кислорода (параметр Костера–Слэтера  $V_{pd\sigma}$ ) во втором порядке теории возмущений [11]. Перескок электронов между АФ-упорядоченными цепочками в приближении бесконечно большого хундовского взаимодействия запрещен. В работе рассматривался случай вырожденного  $e_g$ -уровня,  $\varepsilon_{i\alpha} = \varepsilon_{i\beta} = 0$ , для которого получить щель в спектре наиболее сложно.

## 3. Электронный спектр ступенчатых ферромагнитных цепочек

Для простой квадратной решетки с расстоянием  $a_0$  между соседними атомами все ступенчатые цепочки будем записывать в виде  $(n1 \times m1 \times n2 \times m2 \times \dots)$ , где  $n1, n2, \dots$  — число шагов для первой, второй и т.д. ступенек вдоль оси  $X$ , а  $m1, m2, \dots$  — вдоль оси  $Y$ .

3.1. Прямая ферромагнитная цепочка. Простейшим случаем является случай прямой ФМ-цепочки с периодом  $a_0$ , для которой спектр  $e_g$ -электронов находится из решения секулярного уравнения второго порядка. Для орбитального базиса  $|1\rangle = |x^2\rangle, |2\rangle = |y^2 - z^2\rangle$  на всех ионах марганца спектр имеет особенно простой вид:

$$E_1(k) = -2t \cos ka_0, \quad E_2(k) = 0, \\ -\pi/a_0 < k < \pi/a_0. \quad (2)$$

Здесь  $k$  — волновой вектор, направленный вдоль цепочки. Не представляет труда получить спектр прямой

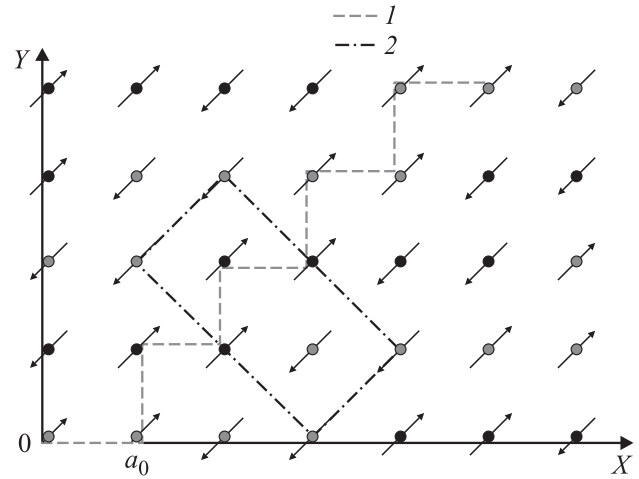


Рис. 1. Магнитная  $E$ -структура, которую можно построить из ступенчатых ферромагнитных цепочек  $(1 \times 1)$  с двумя атомами в одномерной элементарной ячейке (1), и 2D-элементарная ячейка, содержащая четыре атома (2).

одноатомной цепочки для произвольного базиса  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$

$$\begin{pmatrix} |\alpha\rangle \\ |\beta\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta^o}{2} & \sin \frac{\theta^o}{2} \\ -\sin \frac{\theta^o}{2} & \cos \frac{\theta^o}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |z^2\rangle \\ |x^2 - y^2\rangle \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где  $\theta^o$  — угол орбитального смешивания. Очевидно, что в случае вырожденного  $e_g$ -уровня вид спектра от выбора базиса не зависит. Две ветви спектра перекрываются, делая такую цепочку при наличии носителей металлом.

3.2. Двухатомная ступенчатая цепочка  $(1 \times 1)$ . Простейшей ступенчатой цепочкой с расстоянием  $a_0$  между атомами марганца является цепочка, в элементарной ячейке которой содержатся два атома. Если упорядочить эти ФМ-цепочки в пространстве антиферромагнитно относительно друг друга, то можно получить магнитную  $E$ -структуру, предсказанную впервые в [9] и изображенную на рис. 1. В стандартном базисе  $|z^2\rangle, |x^2 - y^2\rangle$  матрица гамильтониана такой цепочки имеет вид

$$H^E = H^{1 \times 1} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \frac{1}{2}(a+b) & -\frac{\sqrt{3}}{2}(a-b) \\ 0 & \varepsilon_2 & -\frac{\sqrt{3}}{2}(a-b) & \frac{3}{2}(a+b) \\ \frac{1}{2}(a^*+b^*) & -\frac{\sqrt{3}}{2}(a^*-b^*) & \varepsilon_1 & 0 \\ -\sqrt{3}(a^*-b^*) & \frac{\sqrt{3}}{2}(a^*+b^*) & 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где  $a = t \exp(ik_x a_0), b = t \exp(-ik_y a_0), k_x = K \cos \alpha, k_y = k \sin \alpha, \alpha$  — угол между волновым вектором  $\mathbf{k}$  и осью  $x$ .

Соответствующее секулярное уравнение  $\det ||H_{mn} - E\delta_{mn}|| = 0$  имеет вид

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_1 - E)^2(\varepsilon_2 - E)^2 - \frac{3}{4}(\varepsilon_1 - E)(\varepsilon_2 - E) \\ & \times [1 - \cos(k_x + k_y)a_0]t^2 - \frac{1}{8}[1 + \cos(k_x + k_y)a_0] \\ & \times [9(\varepsilon_1 - E)^2 + (\varepsilon_2 - E)^2]t^2 + \frac{9}{16}t^4 = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

В вырожденном случае, когда  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$ , уравнение (5) переходит в уравнение

$$E^4 - E^2t^2 \left( 2 + \frac{\cos(k_x + k_y)a_0}{2} \right) + \frac{9}{16}t^4 = 0, \quad (6)$$

решения которого даются выражениями

$$\begin{aligned} E_1(k_1) &= -\frac{t}{2} \left( \cos k_1 a_0 + \sqrt{\cos^2 k_1 a_0 + 3} \right), \\ E_2(k_1) &= -\frac{t}{2} \left( \sqrt{\cos^2 k_1 a_0 + 3} - \cos k_1 a_0 \right), \\ E_3(k_1) &= +\frac{t}{2} \left( \sqrt{\cos^2 k_1 a_0 + 3} - \cos k_1 a_0 \right), \\ E_4(k_1) &= +\frac{t}{2} \left( \cos k_1 a_0 + \sqrt{\cos^2 k_1 a_0 + 3} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Впервые эти зависимости были приведены в [9]. Для удобства в (7) введен параметр  $k_1$ :  $k_1 = (k_x + k_y)/2$ . Для цепочки  $(1 \times 1)$  угол  $\alpha = \pi/4$ ,  $k_1 = k/\sqrt{2}$ ,  $-\pi/\sqrt{2}a_0 < k < \pi/\sqrt{2}a_0$ ,  $-\pi/2a_0 < k_1 < \pi/2a_0$ . Две нижние зоны отделены от двух верхних зон щелью порядка  $t$ , поэтому в случае, когда на каждый атом Mn приходится по одному  $e_g$ -электрону ( $\text{LaMnO}_3$ ), имеем зонный изолятор.

3.3. Цепочки, содержащие нечетное число атомов. Секулярное уравнение трехатомной цепочки  $(2 \times 1)$  имеет вид

$$E^6 - 3E^4 + \frac{1}{2}E^3 \cos(2k_x + k_y)a_0 + \frac{3}{2}E^2 = 0. \quad (8)$$

Для цепочки  $(2 \times 1)$   $k_x = k \times 2/\sqrt{5}$ ,  $k_y = k \times 1/\sqrt{5}$ ,  $-\pi/\sqrt{5}a_0 < k < \pi/\sqrt{5}a_0$ . Цепочка является зонным изолятором для концентраций электронов  $x = 1/3, 2/3, 1$ . 2D-элементарная ячейка магнитной структуры, состоящей из подобных цепочек, содержит 24 атома. Магнитных структур с такой элементарной ячейкой в манганитах пока не обнаружено.

Не обнаружено и магнитных структур, состоящих из пятиатомных цепочек  $(3 \times 2)$ ,  $(4 \times 1)$  и  $(2 \times 1 \times 1 \times 1)$ . Цепочка  $(4 \times 1)$  является зонным изолятором для концентраций электронов  $x = 1/5, 2/5, 3/5, 4/5, 1$ . 2D-элементарная ячейка магнитной структуры, состоящей из подобных цепочек, содержит 40 атомов. Столько же атомов содержится и в 2D-элементарной ячейке магнитной структуры, составленной из цепочек  $(3 \times 2)$  и  $(2 \times 1 \times 1 \times 1)$ . Семиатомные цепочки  $(6 \times 1)$ ,  $(5 \times 2)$ ,

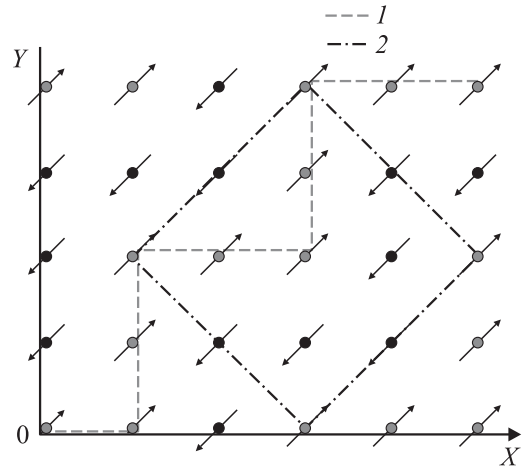


Рис. 2. Простая квадратная решетка с расстоянием  $a_0$  между ближайшими соседями, на которой показана магнитная SE-структура, построенная из симметричных ступенчатых ферромагнитных цепочек, упорядоченных относительно друг друга антиферромагнитно (1), и 2D-элементарная ячейка, содержащая восемь атомов (2).

$(4 \times 3)$ ,  $(4 \times 1 \times 1 \times 1)$  и другие в работе подробно не рассматривались из-за очень большого размера 2D-ячейки.

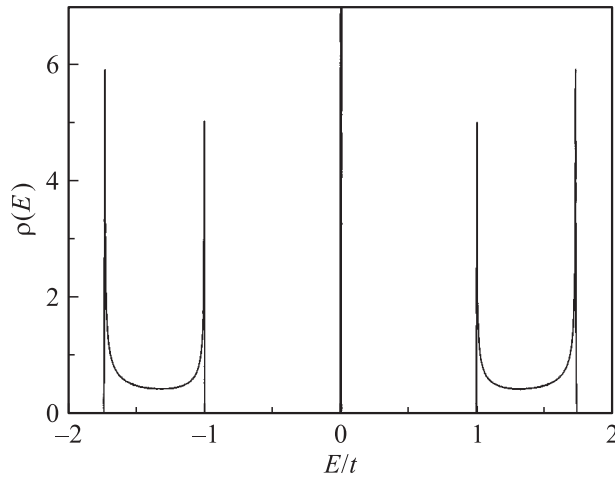
3.4. Четырехатомные цепочки. Существует всего два вида ступенчатых цепочек с четырьмя атомами в элементарной ячейке  $(3 \times 1)$  и  $(2 \times 2)$ .

Наиболее интересной является симметричная цепочка  $(2 \times 2)$ . Именно из таких цепочек строится магнитная SE-структура, показанная на рис. 2. Элементарная ячейка цепочки содержит четыре атома — два угловых („corner“), 1 и 3, и два мостиковых („bridge“), 2 и 4. Для базиса  $|z^2\rangle$  и  $|x^2 - y^2\rangle$  на атоме 1,  $|x^2\rangle$  и  $|y^2 - z^2\rangle$  на атоме 2,  $|z^2\rangle$  и  $|x^2 - y^2\rangle$  на атоме 3,  $|y^2\rangle$  и  $|z^2 - x^2\rangle$  на атоме 4 матрица гамильтониана имеет вид

$$H^{CE} = \begin{matrix} & |1\rangle_1 & |2\rangle_1 & |1\rangle_2 & |2\rangle_2 & |1\rangle_3 & |2\rangle_3 & |1\rangle_4 & |2\rangle_4 \\ \begin{matrix} |1\rangle_1 \\ |2\rangle_1 \\ |1\rangle_2 \\ |2\rangle_2 \\ |1\rangle_3 \\ |2\rangle_3 \\ |1\rangle_4 \\ |2\rangle_4 \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & a & 0 & 0 & 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{3}a & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}b & 0 \\ a^* & -\sqrt{3}a^* & 0 & 0 & a & -\sqrt{3}a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a & 0 & 0 & 0 & 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{3}a & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}b^* & 0 \\ b^* & \sqrt{3}b^* & 0 & 0 & b & \sqrt{3}b & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix}. \quad (9)$$

Четыре собственных значения энергии нулевые,  $E_5 = E_6 = E_7 = E_8 = 0$ . Остальные ветви спектра находятся из уравнения

$$E^4 - 4t^2E^2 + \frac{1}{2}(7 - \cos k_1 a_0)t^4 = 0. \quad (10)$$



**Рис. 3.** Плотность состояний  $CE$ -структуры (цепочки  $2 \times 2$ ). Нижняя и верхняя зоны двукратно вырождены. Центральный пик отвечает четырехкратно вырожденному уровню  $E_5 = E_6 = E_7 = E_8 = 0$ .

Здесь  $k_1 = k_x + k_y$ ,  $\alpha = \pi/4$ ,  $k_1 = \sqrt{2}k$ ,  $-\pi/2\sqrt{2}a_0 < k < \pi/2\sqrt{2}a_0$ ,  $-\pi/2a_0 < k_1 < \pi/2a_0$ .

$$\begin{aligned} E_1(k_1) &= -t\sqrt{2 + \cos k_1 a_0}, \\ E_2(k_1) &= -t\sqrt{2 - \cos k_1 a_0}, \\ E_3(k_1) &= +t\sqrt{2 - \cos k_1 a_0}, \end{aligned}$$

$$E_4(k_1) = +t\sqrt{2 + \cos k_1 a_0}, \quad -\pi/2 \leq k_1 a_0 \leq \pi/2. \quad (11)$$

Впервые решения  $E_2(k)$  и  $E_3(k)$  были получены в [6] для двухатомной модели  $CE$ -цепочки. Из (11) легко аналитически получить (только для одномерных структур) плотность состояний  $\rho(E)$ :

$$\rho(E) = \frac{4tE}{\pi\sqrt{t^4 - (E^2 - 2t^2)^2}}, \quad -\sqrt{3}t \leq E \leq -t. \quad (12)$$

Таким образом, как следует из рис. 3,  $CE$ -структура при половинном заполнении ( $x = 0.5$ ) является зонным изолятором, а полная энергия двух нижних заполненных зон  $E_{\text{tot}} = \int E\rho(E)dE$  равна  $-2.78t$ .

Для несимметричной цепочки ( $3 \times 1$ ) нижняя зона расщепляется, а энергия, приходящаяся на один атом марганца при том же заполнении зон, что и у  $CE$ -структуры, уменьшается по абсолютной величине до значения  $-0.66t$ . Кроме того, 2D-элементарная ячейка магнитной структуры, состоящей из подобных цепочек, содержит шестнадцать атомов, а 3D-ячейка — 32 атома. Экспериментально магнитных структур для концентрации носителей  $x = 0.5$ , соответствующих цепочкам ( $3 \times 1$ ), пока не обнаружено.

Необходимо отметить, что цепочка ( $3 \times 1$ ) является зонным изолятором также для концентраций электронов  $x = 1/4, 2/4, 3/4$  и 1.

Для дальнейшего удобно ввести матрицы взаимодействия:  $A$  ( $B$ ) между угловыми и мостиковыми атомами в

направлении  $x$  ( $y$ ),  $A_1$  ( $B_1$ ) между двумя мостиковыми атомами в направлении  $x$  ( $y$ ),  $A_2$  ( $B_2$ ) между двумя угловыми атомами в направлении  $x$  ( $y$ ).

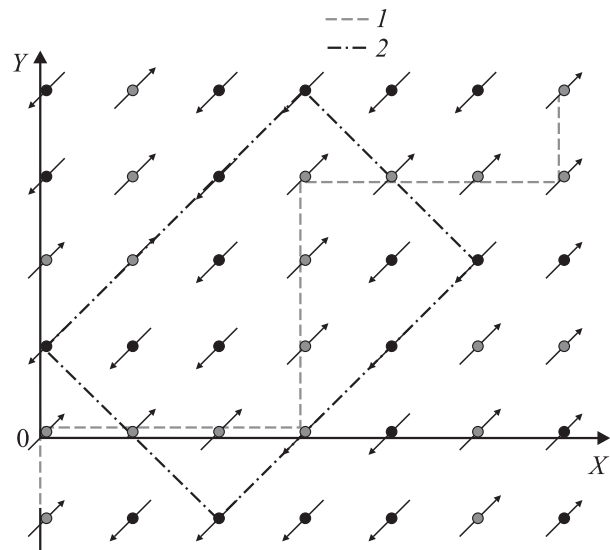
$$\begin{aligned} A &= \begin{pmatrix} a & 0 \\ -\sqrt{3}a & 0 \end{pmatrix}, & B &= \begin{pmatrix} b & 0 \\ \sqrt{3}b & 0 \end{pmatrix}, \\ A_1 &= \begin{pmatrix} -2a & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, & B_1 &= \begin{pmatrix} -2b & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ A_2 &= \begin{pmatrix} -\frac{a}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}a \\ \frac{\sqrt{3}}{2}a & -\frac{3}{2}a \end{pmatrix}, & B_2 &= \begin{pmatrix} -\frac{b}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}b \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}b & -\frac{3}{2}b \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (13)$$

С помощью этих матриц легко записать матрицу гамильтониана вырожденной модели многоступенчатой цепочки вида  $(n_1 \times m_1 \times n_2 \times m_2 \times \dots)$ . Так, в новых обозначениях матрица гамильтониана  $CE$ -цепочки ( $2 \times 2$ ) принимает вид

$$H^{CE} = H^{2 \times 2} = \begin{pmatrix} 0 & A & 0 & B \\ \tilde{A}^* & 0 & \tilde{A} & 0 \\ 0 & A^* & 0 & B^* \\ \tilde{B}^* & 0 & B & 0 \end{pmatrix}. \quad (14)$$

**3.5. Шестиатомные цепочки ( $3 \times 3$ ), ( $2 \times 1 \times 1 \times 2$ ), ( $5 \times 1$ ), ( $3 \times 1 \times 1 \times 1$ ) и ( $4 \times 2$ ).** 2D-элементарная ячейка магнитных структур, соответствующих цепочкам ( $3 \times 3$ ), ( $2 \times 1 \times 1 \times 2$ ) и ( $5 \times 1$ ) содержит двенадцать атомов. Ранее спектр таких структур не рассчитывался.

На рис. 4 показана магнитная структура, которую можно построить из ступенчатых ФМ-цепочек ( $3 \times 3$ )



**Рис. 4.** Магнитная структура, которую можно построить из ступенчатых ферромагнитных цепочек ( $3 \times 3$ ) с шестью атомами в одномерной элементарной ячейке (1), и 2D-элементарная ячейка, содержащая двенадцать атомов (2). Именно такая магнитная 2D-элементарная ячейка наблюдалась в нейтронных исследованиях  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ .

с шестью атомами в одномерной элементарной ячейке. Штрихпунктиром показана 2D-элементарная ячейка, содержащая двенадцать атомов. Размер соответствующей 3D-элементарной ячейки должен быть равен  $(3a \times b \times 2c)$ ,  $a = c = \sqrt{2}a_0$ ,  $b = 2a_0$ . Матрица гамильтониана цепочки  $(3 \times 3)$  имеет вид

$$H^{3 \times 3} = \begin{pmatrix} 0 & A & 0 & 0 & 0 & B \\ \tilde{A}^* & 0 & A_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{A}_1^* & 0 & \tilde{A} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A^* & 0 & B^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \tilde{B} & 0 & B_1^* \\ \tilde{B}^* & 0 & 0 & 0 & \tilde{B}_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Из секулярного уравнения  $E^{12} - 5E^{10} + 10.5E^8 - E^6[10 + \cos(k_1 a_0)/2] + 9E^4/16 = 0$  численно находится спектр  $E(k)$ , а на его основе — плотность состояний  $\rho(E)$ , которая представлена на рис. 5. В (15)  $k_1 = 3(k_x + k_y)$ ,  $\alpha = \pi/4$ ,  $-\pi/3\sqrt{2}a_0 < k < \pi/3\sqrt{2}a_0$ . Две нижние и две верхние зоны двукратно вырождены, поэтому магнитная структура, построенная из цепочек  $(3 \times 3)$ , будет диэлектриком при  $x = 1/3$  и  $2/3$ . Именно такая (скошенная) магнитная 2D (3D)-элементарная ячейка размером  $(3a \times b \times 2c)$ ,  $a = c = \sqrt{2}a_0$ ,  $b = 2a_0$ , состоящая из цепочек  $(3 \times 3)$ , наблюдалась в нейтронных исследованиях диэлектрика  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  [12].

Магнитные структуры, отвечающие цепочкам  $(2 \times 1 \times 1 \times 2)$  и  $(5 \times 1)$  и представленные на рис. 6 и 7, являются зонными диэлектриками для значений  $x = 1/6, 2/6, 3/6, 4/6, 5/6$  и 1. 2D-элементарная ячейка цепочки  $(5 \times 1)$  подобна элементарной ячейке магнитной структуры  $(3 \times 3)$ .

2D-элементарная ячейка менее симметричных магнитных структур, соответствующих цепочкам  $(4 \times 2)$  и  $(3 \times 1 \times 1 \times 1)$ , содержит 24 атома. В данной работе их спектр не вычислялся.

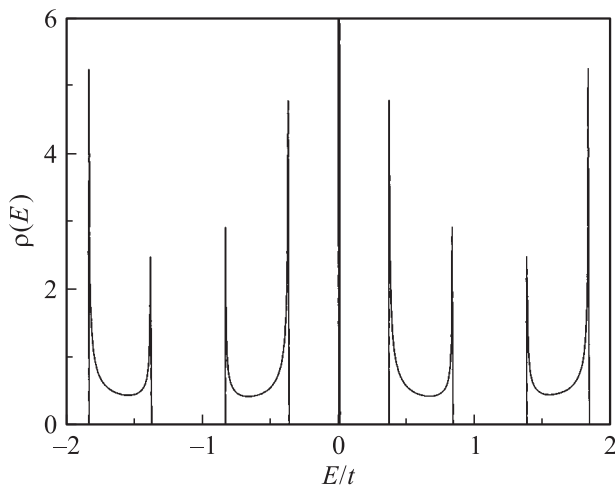


Рис. 5. Плотность состояний цепочки  $(3 \times 3)$ .

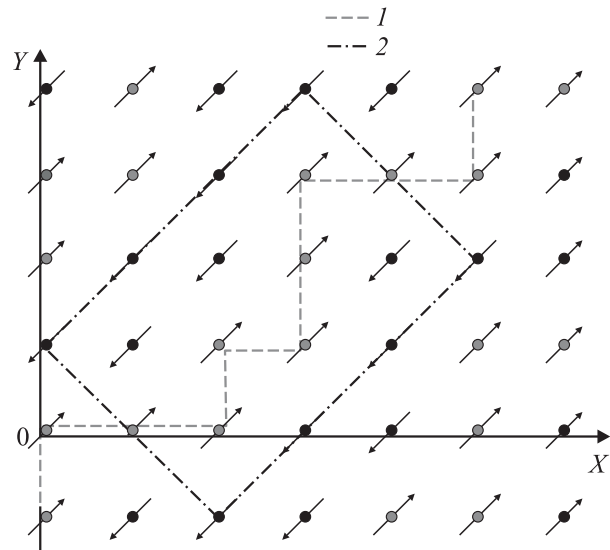


Рис. 6. Магнитная структура, которую можно построить из ступенчатых ферромагнитных цепочек  $(2 \times 1 \times 1 \times 2)$  с шестью атомами в одномерной элементарной ячейке (1), и 2D-элементарная ячейка, содержащая двенадцать атомов (2).

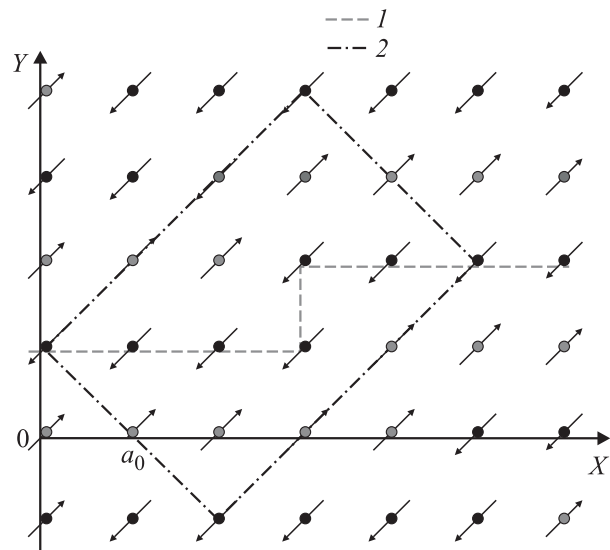


Рис. 7. Магнитная структура, которую можно построить из ступенчатых ферромагнитных цепочек  $(5 \times 1)$  с шестью атомами в одномерной элементарной ячейке (1), и 2D-элементарная ячейка, содержащая двенадцать атомов (2).

3.6. Восьмиатомные цепочки. Несмотря на чисто академический интерес, нами были рассмотрены и все типы цепочек, содержащих восемь атомов в элементарной ячейке. Это цепочки  $(4 \times 4)$ ,  $(3 \times 1 \times 1 \times 3)$ ,  $(7 \times 1)$ ,  $(2 \times 1 \times 1 \times 2 \times 1 \times 1)$ ,  $(1 \times 1 \times 1 \times 1 \times 2 \times 2)$ ,  $(5 \times 3)$  и  $(6 \times 2)$ . 2D-элементарная ячейка магнитных структур, соответствующих цепочкам  $(4 \times 4)$ ,  $(3 \times 1 \times 1 \times 3)$  и  $(7 \times 1)$ , содержит шестнадцать атомов.

Матрица гамильтониана цепочки ( $4 \times 4$ ), показанной на рис. 8, имеет вид, аналогичный матрице цепочки ( $3 \times 3$ ):

$$H^{4 \times 4} = \begin{pmatrix} 0 & A & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B \\ \tilde{A}^* & 0 & A_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{A}_1^* A & 0 & A_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{A}_1^* & 0 & \tilde{A} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A^* & 0 & B^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \tilde{B} & 0 & B_1^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \tilde{B}_1 & 0 & B_1^* \\ \tilde{B}^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \tilde{B}_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Подобным образом легко пострить матрицы любого размера для цепочек ( $m \times m$ ), ( $m_1 \times n_1 \times m_2 \times n_2$ ) и др.

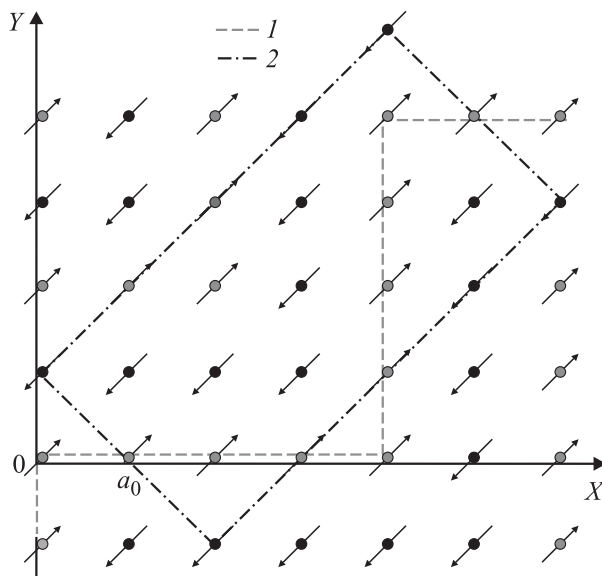


Рис. 8. Магнитная структура, которую можно пострить из ступенчатых ферромагнитных цепочек ( $4 \times 4$ ) с восемью атомами в одномерной элементарной ячейке (1), и 2D-элементарная ячейка, содержащая шестнадцать атомов (2).

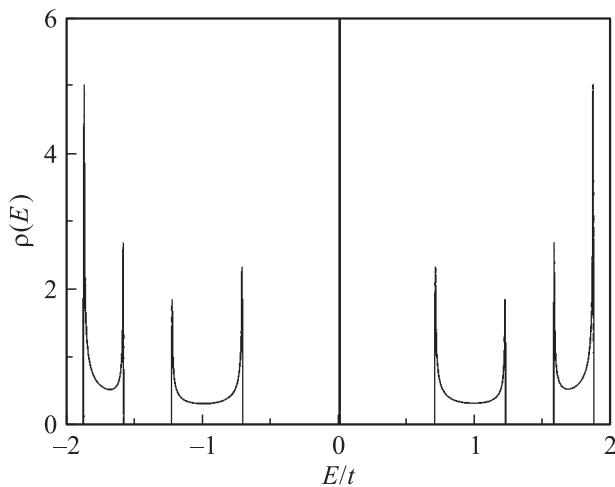


Рис. 9. Плотность состояний цепочки ( $4 \times 4$ ).

Плотность состояний цепочки ( $4 \times 4$ ) показана на рис. 9. Она является зонным изолятором для концентраций электронов  $x = 2/8, 4/8, 5/8, 6/8, 7/8$  и 1. Цепочки ( $7 \times 1$ ), ( $1 \times 1 \times 1 \times 1 \times 2 \times 2$ ) и ( $3 \times 1 \times 1 \times 3$ ) являются зонными изоляторами для концентраций электронов  $x = 1/8, 2/8, 3/8, 4/8, 5/8, 6/8, 7/8$  и 1, а цепочка ( $2 \times 1 \times 1 \times 2 \times 1 \times 1$ ) — для концентраций электронов  $x = 2/8, 4/8, 6/8, 7/8$  и 1. Энергия, приходящаяся на один атом, при  $x = 0.5$  для цепочки ( $4 \times 4$ ) равна  $-0.676t$ , для цепочки ( $7 \times 1$ ) —  $-0.669t$ , для остальных цепочек —  $-0.659t$ . Все эти значения находятся выше кинетической энергии  $CE$ -структуры, равной  $-0.69t$ .

#### 4. Заключение

В рамках модели двойного обмена представлена методика расчета электронного спектра ФМ-ступенчатых цепочек, который в приближении бесконечно большого внутриатомного хундовского взаимодействия соответствует спектру трехмерных АФ-структур. В результате рассмотрения различных ступенчатых (зигзагообразных) цепочек обнаружено, что в одномерном спектре  $e_g$ -электронов всегда возникает ряд запрещенных зон, которые при определенных значениях концентрации электронов  $x$  обеспечивают возникновение в соответствующих трехмерных АФ-структурах изоляторного состояния. Кроме известных спектров  $E$ - и  $CE$ -цепочек в работе впервые получен спектр зигзагообразной цепочки ( $3 \times 3$ ) с тремя ионами марганца в каждой ступеньке. Среди всех ступенчатых цепочек с шестью атомами в элементарной ячейке цепочка ( $3 \times 3$ ) при  $x = 2/3$  обладает минимальной энергией, а соответствующая ей трехмерная 3D-элементарная ячейка, состоящая из 24 атомов, качественно правильно описывает экспериментальную магнитную структуру манганита  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ . Дальнейшее теоретическое уточнение магнитной структуры данного соединения может быть выполнено в рамках подхода, предложенного авторами в [13]. Анализ зависимости спектра от формы цепочек показал, что минимальной энергии отвечают наиболее симметричные цепочки типа ( $2 \times 2$ ), ( $3 \times 3$ ) и т.д., 3D-элементарные ячейки которых обладают минимальными размерами.

#### Список литературы

- [1] J. Goodenough. Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [2] E.O. Wollan, W.C. Koehler. Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [3] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo. Phys. Rev. B **53**, R 1689 (1996).
- [4] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, Y. Kuwahara, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **78**, 4253 (1997).
- [5] B.J. Sternlieb, J.P. Hill, U.C. Wildgruber, G.M. Luke, B. Nachumi, Y. Moritomo, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **76**, 2169 (1996).

- [6] I.V. Solovyev, K. Terakura. Phys. Rev. Lett. **83**, 2825 (1999).
- [7] J. van den Brink, G. Khaliullin, D. Khomskii. Phys. Rev. Lett. **83**, 5118 (1999).
- [8] S. Yunoki, T. Hotta, E. Dagotto. Phys. Rev. Lett. **84**, 3714 (2000).
- [9] T. Hotta, M. Moraghebi, A. Feiguin, A. Moreo, S. Yunoki, E. Dagotto. Phys. Rev. Lett. **90**, 247 203 (2003).
- [10] A. Munoz, M.T. Casais, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, J.L. Martinez, M.T. Fernandez-Diaz. Inorg. Chem. **40**, 1020 (2001).
- [11] S.M. Dunaevsky, V.V. Deriglazov. Phys. Rev. B **68**, 212 406 (2003).
- [12] P.G. Radaelli, D.E. Cox, L. Capogna, S-W. Cheong, M. Marezio. Phys. Rev. B **59**, 14 440 (1999).
- [13] С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов. ФТТ **46**, 495 (2004).