

## Магнитная и орбитальная структуры манганитов в области электронного легирования

© С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук, 188350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: dunaevsk@mail.pnpi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 26 августа 2002 г.)

Рассчитаны полные энергии различных магнитных и орбитальных конфигураций манганитов лантана  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$  в области электронного легирования  $y > 0.5$  с учетом расщепления  $e_g$ -уровня марганца. Для определения состояния системы впервые выполнена минимизация полной энергии как по углу между спинами соседних ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , так и по двум углам орбитального смешивания, определяющим тип орбитального упорядочения в рассматриваемой системе. Полученные для  $T = 0\text{ К}$  фазовые диаграммы манганитов правильно описывают наблюдаемое в эксперименте с ростом концентрации электронов чередование магнитных орбитально упорядоченных структур в области реальных значений межионного обменного параметра Гейзенберга, параметра внутриионного обмена и интеграла перескока.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-62-16729 и российско-белорусский грант № 02-02-81012 Бел2002-а).

Одной из особенностей физики манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $y = 0-1$ ) является наблюдаемая асимметрия их фазовых диаграмм относительно значения  $y = 0.5$  [1,2], природа которой пока до конца не выяснена. В [3] было отмечено, что одной из причин асимметрии свойств является различие спектров  $E(\mathbf{k})$  носителей заряда в антиферромагнитных (АФ) структурах  $A$ ,  $G$  и  $C$ , возникающее в результате учета орбитального вырождения  $e_g$ -уровня в модели двойного обмена. В [4] показано, что учет орбитального вырождения не только изменяет спектр носителей  $E(\mathbf{k})$  при переходе от одной магнитной структуры к другой, но и влияет на условия возникновения либо коллинеарных, либо скошенных ( $A$ ,  $G$ ,  $C$  и  $F$ ) магнитных структур, отвечающих минимуму полной энергии. Для нахождения магнитной конфигурации основного состояния системы при фиксированном значении  $x = 1 - y$  необходимо было вычислять спектр  $E(\mathbf{k}, \theta)$  носителей заряда (электронов) в скошенных  $A$ ,  $G$ ,  $C$  и  $F$  магнитных структурах, зависящий от угла  $\theta$  между спинами ионов марганца, принадлежащих различным магнитным подрешеткам. Здесь следует отметить, что ранее [5-8] для расчета энергий АФ структур  $A$ ,  $G$  и  $C$  использовался спектр  $E(\mathbf{k})$ , рассчитанный для ферромагнитного (ФМ) типа спинового упорядочения ( $\theta = 0$ ), а минимизации полной энергии по углу  $\theta$  не проводилось. Выполненные в [4] расчеты позволили получить наблюдаемое в эксперименте чередование фаз  $G-C-A$  с ростом концентрации носителей (электронов) в области реальных значений параметров межатомного и внутриатомного обмена. Правильное качественное описание эксперимента было достигнуто только в результате учета расщепления  $e_g$ -уровня марганца для АФ структур  $A$  и  $C$  и задания для каждой структуры определенного типа орбитального упорядочения. В данной работе тип орбитального упорядочения, зависящий

от искажений кислородного октаэдра, не задавался, а находился в результате минимизации полной энергии по углу  $\theta$  и по двум углам орбитального внутриатомного смешивания  $\varphi_i$ . Таким образом, найдены равновесные магнитные и орбитальные конфигурации манганитов  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$  при  $T = 0\text{ К}$  и значениях  $y = 0.5-1$ .

### 1. Метод расчета

Данная работа посвящена расчетам равновесных магнитных и орбитальных структур манганитов при  $T = 0\text{ К}$  для значений  $y = 0.5-1$ , когда в первом приближении можно не рассматривать внутри- и межатомные кулоновские взаимодействия.

В работе использовался эффективный гамильтониан манганитов, учитывающий двойной обмен, внутриатомное хундовское взаимодействие  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -электронов, гейзенберговское взаимодействие локальных магнитных моментов  $t_{2g}$ -электронов  $\mathbf{S}_i$  друг с другом и ян-теллеровское расщепление  $e_g$ -уровня марганца

$$H = \sum_{i\alpha\sigma} \varepsilon_{i\alpha\sigma} d_{i\alpha\sigma}^+ d_{i\alpha\sigma} + \sum_{ij\alpha\beta\sigma'\sigma} t_{ij\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} d_{i\alpha\sigma}^+ d_{j\beta\sigma'} + \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_{i\alpha\beta\sigma} \Delta_i \cdot (d_{i\alpha\sigma}^+ d_{i\beta\sigma}^+) \begin{pmatrix} \cos \varphi_i & \sin \varphi_i \\ \sin \varphi_i & -\cos \varphi_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{i\alpha\sigma} \\ d_{i\beta\sigma} \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Индексы  $\alpha, \beta$  нумеруют  $e_g$ -орбитали; индексы  $i, j$  — атомы;  $\varepsilon_{i\alpha\uparrow} = \varepsilon_{d\alpha} - J_H S$ ,  $\varepsilon_{i\alpha\downarrow} = \varepsilon_{d\alpha} + J_H(S + 1)$ ,  $\varepsilon_{d\alpha}$  — энергия невозмущенного  $e_g$ -уровня иона  $\text{Mn}^{4+}$  типа  $\alpha$ ,  $J_H$  — внутриатомный хундовский интеграл (для  $\text{Mn}^{3+}$  его значение, вычисленное в [3], оказалось равным  $0.25\text{ eV}$ );  $d_{i\alpha\sigma}^+$  ( $d_{i\alpha\sigma}$ ) — операторы рождения (уничтожения)  $e_g$ -электрона типа  $\alpha$  на узле  $i$ ;  $\sigma$  — спиновый индекс;  $J_{ij} = J_{AF}$  — обменные интегралы модели Гейзенберга локализованных  $t_{2g}$ -электронов;

$t_{ija\beta}$  — интегралы перескока между орбиталями  $\alpha$  и  $\beta$  ионов марганца  $i$  и  $j$ . Явный вид всех интегралов перескока для атомного базиса, когда  $|\alpha\rangle = |1\rangle = |z^2\rangle$  и  $|\beta\rangle = |2\rangle = |x^2 - y^2\rangle$ , приведен в [3]. В модели двойного обмена интеграл перескока  $t_{ija\beta}$  зависит от угла между локальными магнитными моментами ближайших ионов марганца  $\theta_{ij}$ , а численное значение  $t$  для марганитов лежит в интервале 0.1–0.3 eV (см. [3]). В АФ структуре  $G$  для ближайших соседей  $\theta_{ij} = \pi$ . В  $C$ -структуре спины ионов Mn образуют ФМ цепочки, перпендикулярные плоскости  $XY$ . В этой плоскости  $\theta_{ij} = \theta_{xy} = \pi$ , а в цепочке  $\theta_{ij} = \theta_z = 0$ . В  $A$ -структуре соседние ФМ плоскости, в которых  $\theta_{ij} = \theta_{xy} = 0$ , упорядочены антиферромагнитно относительно друг друга, т.е.  $\theta_{ij} = \theta_z = \pi$ , когда атомы с индексами  $i$  и  $j$  принадлежат соседним плоскостям. В ФМ структуре всегда  $\theta_{ij} = 0$ . Для всех рассматриваемых АФ структур может быть отличен от нуля всего один угол  $\theta_{ij}$ , поскольку более сложные АФ структуры, характеризующиеся двумя различными углами  $\theta_{ij}$ , в марганитах в эксперименте до сих пор не наблюдались. Параметр  $\Delta_i$  описывает ян-теллеровское расщепление изначально вырожденного  $e_g$ -уровня. Чтобы учесть влияние орбитального упорядочения на формирование той или иной магнитной структуры, в работе использовался произвольный атомный базис  $|\alpha\rangle_i$  и  $|\beta\rangle_i$ , связанный с исходным базисным преобразованием

$$\begin{pmatrix} |\alpha\rangle_i \\ |\beta\rangle_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\varphi_i}{2} & \sin \frac{\varphi_i}{2} \\ -\sin \frac{\varphi_i}{2} & \cos \frac{\varphi_i}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1\rangle_i \\ |2\rangle_i \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где  $\varphi_i$  — угол внутриатомного орбитального смешивания. После такого преобразования интеграл перескока  $t_{ija\beta}$  зависит уже от трех углов:  $\theta_{ij}$ ,  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$ . Поскольку в работе рассматриваются только АФ структуры, состоящие из двух магнитных подрешеток, возможные типы орбитального упорядочения совпадают с типами магнитных конфигураций ( $A, G, C, F$ ). Так, орбитальная ФМ структура соответствует всего лишь одному углу смешивания  $\varphi_i$  на всех узлах. В АФ орбитальных структурах  $A, G$  и  $C$  каждой подрешетке отвечает свой угол орбитального смешивания —  $\varphi_1$  или  $\varphi_2$  — а сами подрешетки определяются так же, как и для магнитных конфигураций. При значениях  $\varphi_i = 0$  либо  $\pi$  орбитальные структуры являются коллинеарными, а при  $\varphi_i \neq 0$  — скошенными.

Без учета последнего члена в гамильтониане (1) преобразование (2) никак не влияет на спектр и полную энергию магнитных конфигураций. Однако при учете ян-теллеровского расщепления  $e_g$ -уровня электронная часть полной энергии системы начинает зависеть от типа орбитального порядка (значений  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ ). Известно, что в соединении  $(\text{La-Nd})_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  [9] для значений  $y = 0.52$ – $0.62$  экспериментально наблюдалась АФ структура  $A$  с преимущественным заполнением орбиталей типа  $|2\rangle$ . Кроме того, существуют и теоретические предположения [7,10] для утверждения, что в магнитной

фазе  $A$   $2\Delta = \varepsilon_{d1} - \varepsilon_{d2} > 0$  (кроме случая  $y = 0$ ). Для магнитной фазы  $C$  знак расщепления будет обратным (см. [10]). Расщепление  $2\Delta$  принималось пропорциональным  $x = 1 - y$  таким образом, чтобы в предельном случае  $y = 0$  получить значение  $|\varepsilon_{d1} - \varepsilon_{d2}| = 0.3$ – $0.5$  eV [11] для  $A$ -фазы  $\text{LaMnO}_3$ .

Численные расчеты были проведены для различных значений концентрации электронов  $x = 1 - y$  и наборов параметров  $J_H/t$  и  $J_{AF}/t$ , где  $J_{AF} = 1.5$  meV (в отсутствие легирования для  $\text{CaMnO}_3$   $T_N = 141$  K). Полученные результаты не распространяются на область в непосредственной близости от стехиометричного состава  $x = 0.5$ , так как в работе не рассматривалась магнитная  $CE$ -структура, связанная с эффектом зарядового упорядочения. Полные энергии всех конфигураций минимизировались по соответствующим углам  $\theta$  и  $\varphi_i$ , в результате чего для каждого значения электронной концентрации определялись равновесные магнитная и орбитальная структуры.

Энергия, приходящаяся на один атом марганца фазы  $G$ , вычислялась как

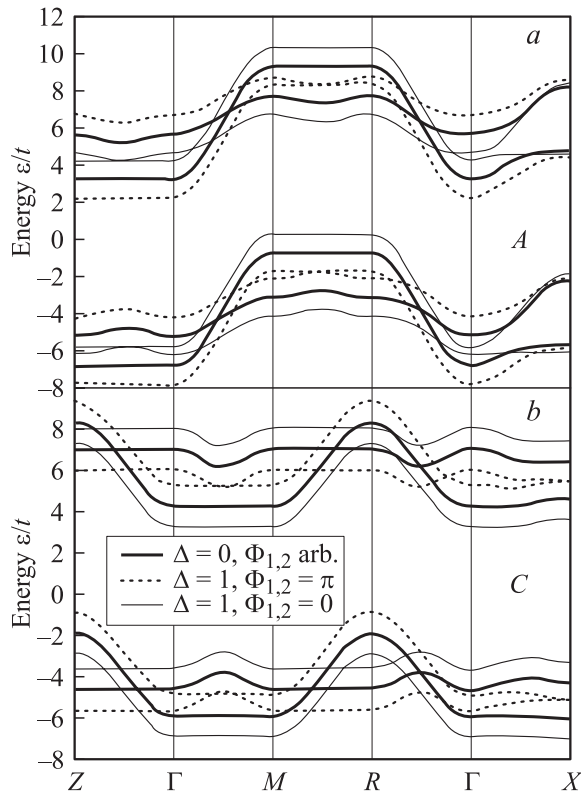
$$E_G(x, \theta, \varphi_1, \varphi_2) = -3J_{AF}S^2 \cos \theta + \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \varepsilon n_G(\varepsilon, \theta, \varphi_1, \varphi_2) d\varepsilon, \quad (3)$$

где  $S = 3/2$ ,  $\varepsilon_F$  — уровень Ферми, а  $n_G(\varepsilon, \theta, \varphi_1, \varphi_2)$  — плотность состояний фазы  $G$ . Плотность состояний находилась суммированием по соответствующей зоне Бриллюэна спектра  $E(\mathbf{k}, \theta, \varphi_1, \varphi_2)$ , вычисленного путем диагонализации матрицы ( $8 \times 8$ ) из [3] гамильтониана  $G$ -структуры, модифицированной с учетом преобразования (2). Аналогичным образом вычислялись полные энергии всех остальных магнитных структур (см. [4]).

## 2. Результаты расчета и их обсуждение

На рис. 1 представлены зонные структуры для магнитных фаз  $A$  и  $C$ . В отсутствие расщепления  $e_g$ -уровня (жирная линия) зонная структура для обеих фаз не зависит от углов орбитального смешивания. При расщеплении  $e_g$ -уровня ( $\Delta = 1$ ) электронные зоны претерпевают изменение в зависимости от типа орбитального порядка. Видно, что для структуры  $A$  ФМ орбитальное упорядочение  $|x^2 - y^2\rangle$  ( $\varphi_{1,2} = \pi$ , точечная линия) выгоднее, чем упорядочение  $|3z^2 - r^2\rangle$  ( $\varphi_{1,2} = 0$ , тонкая сплошная линия), тогда как для структуры  $C$  ситуация обратная.

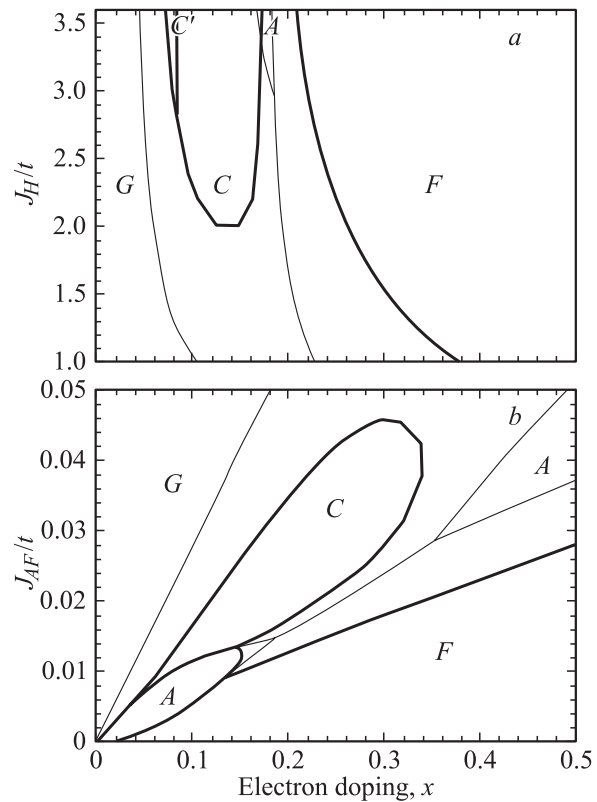
В отсутствие свободных электронов магнитные фазы в порядке возрастания их магнитных энергий располагаются как  $G, C, A$  и  $F$ . С ростом  $x$  в результате конкуренции между кинетической и магнитной энергиями системы реализуется одно из магнитных состояний. На рис. 2 представлены фазовые диаграммы системы  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$  в области  $x = 0$ – $0.5$  без расщепления



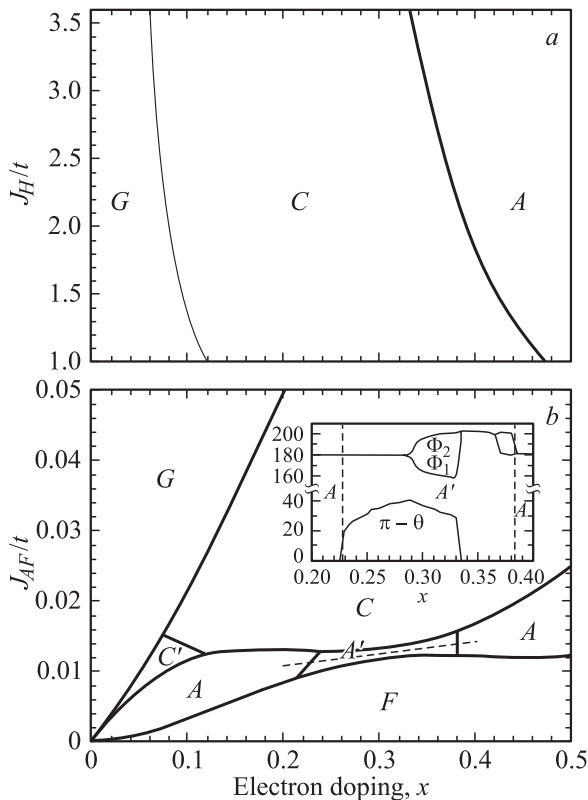
**Рис. 1.** Зонные структуры фаз А (а) и С (b) для случаев вырожденного  $e_g$ -уровня (жирные линии,  $\Delta = 0$ ) и расщепленного  $e_g$ -уровня ( $\Delta = \pm t$ ) для двух типов ферромагнитного орбитального порядка  $\varphi_{1,2} = 0$  (тонкие линии) и  $\pi$  (точки).

$e_g$ -уровня в координатах  $(x, J_H/t)$  для обменного параметра  $J_{AF} = 0.015t$ , характерного для  $\text{CaMnO}_3$  при  $t = 0.1 \text{ eV}$ , и в координатах  $(x, J_{AF}/t)$  для  $J_H = 2.5t$ . Тонкие линии соответствуют межфазным границам в коллинеарном приближении, а жирные линии — при допущении возможности скашивания спинов. В широкой области значений  $J_{AF}$  и  $x$  равновесной магнитной структурой является ФМ фаза. Это противоречит экспериментальному факту, согласно которому ФМ фаза в области концентраций  $x < 0.5$  наблюдается крайне редко (см. [9]). Обычно в области электронного легирования наблюдаются магнитные фазы С ( $x \cong 0.1-0.4$ ) и А ( $x \cong 0.4-0.5$ ) [12]. Из расчета следует, что „правильное“ чередование фаз  $G-C-A$  с ростом  $x$  возможно в коллинеарном приближении лишь в интервале  $0.033 < J_{AF}/t < 0.043$ , соответствующем слишком большим значениям  $J_{AF}$ . Скашивание подрешеток только усугубляет ситуацию: скошенная фаза  $G$  существенно вытесняет остающиеся коллинеарными фазы (существует лишь узкая область  $C'$  скошенной фазы  $C$  при  $x \cong 0.08$ ), при этом фаза  $A$  в промежуточной области легирования  $x > 0.4$  полностью исчезает. Соответствующие углы скаса для структуры  $G$  примерно пропорциональны  $x$  и достигают  $180^\circ$  на границе  $G-F$ .

На рис. 3 изображены фазовые диаграммы, рассчитанные с учетом расщепления  $e_g$ -уровня, пропорционального электронной концентрации  $2\Delta = 3tx$ , и с оптимизацией по спиновому углу  $\theta$  и орбитальным углам  $\varphi_{1,2}$ . Расщепление существенно изменяет характер фазовых диаграмм. В области  $x \geq 0.4$  на диаграмме в координатах  $(x, J_H/t)$  вновь возникает фаза А, а межфазные границы лишь незначительно сдвигаются с ростом параметра  $J_H/t$ . В результате качественный вид фазовой диаграммы  $(J_{AF}/t, x)$  практически не зависит от  $J_H$ . В скошенной фазе  $G$  реализуется ФМ орбитальный порядок типа  $|3z^2 - r^2\rangle$  ( $\varphi_{1,2} = 0$ ). Он трехкратно вырожден: равновероятны орбитальные порядки  $|3y^2 - r^2\rangle$  ( $\varphi_{1,2} = 2\pi/3$ ) и  $|3x^2 - r^2\rangle$  ( $\varphi_{1,2} = 4\pi/3$ ). Фаза  $C$  коллинеарна, за исключением небольшой области  $C'$  с ФМ орбитальным порядком  $|3z^2 - r^2\rangle$ . Две области коллинеарной фазы А с ФМ типом орбитального порядка  $|x^2 - y^2\rangle$  ( $\varphi_{1,2} = \pi$ ) связаны узкой областью  $A'$ , в которой конкуренция между орбитальным и спиновым упорядочением порождает различные комбинации коллинеарной либо скошенной спиновой структуры типа А с ФМ орбитальным порядком, к которому может подмешиваться АФ орбитальный порядок. Поведение угла скашивания  $(\pi - \theta)$  и орбитальных углов  $\varphi_{1,2}$  вдоль штриховой прямой, проходящей через область  $A'$ , пока-



**Рис. 2.** Магнитные фазовые диаграммы для случая вырожденного  $e_g$ -уровня ( $\Delta = 0$ ):  $(J_H/t, x)$  (а) и  $(J_{AF}/t, x)$  (b), рассчитанные в коллинеарном приближении (тонкие линии) и с учетом скашивания спинов (жирные линии).



**Рис. 3.** Магнитные фазовые диаграммы для случая расщепленного  $e_g$ -уровня ( $\Delta \sim x$ ):  $(J_H/t, x)$  (a) и  $(J_{AF}/t, x)$  (b), на вставке показана зависимость от степени легирования угла спинового скашивания ( $\pi - \theta$ ) и углов орбитального смешивания  $\phi_{1,2}$  вдоль штриховой линии, проходящей через область  $A'$ .

зано на вставке нижней диаграммы рис. 3. ФМ фаза  $F$  имеет ФМ орбитальный порядок, аналогичный фазе  $G$ .

Расщепление  $e_g$ -уровня стабилизирует магнитный и орбитальный порядки, которые в основном определяются величиной расщепления  $\Delta$  и его зависимостью степени легирования. В области реальных значений  $0.013 < J_{AF}/t < 0.02$  чередование магнитных фаз  $G-C-A$  и положение межфазных границ хорошо согласуются с экспериментом [9]. Численные расчеты также подтверждают экспериментально наблюдаемую коллинеарность фаз  $A$  и  $C$ , как это следует, например, из данных по нейтронному рассеянию в  $A$ -фазе  $\text{Nd}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  ( $y > 0.52$ ) [13] и в  $C$ -фазе  $\text{Sm}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$  ( $y = 0.8$ ) [14].

В заключение отметим, что в работе представлены результаты численных расчетов магнитных фазовых диаграмм манганитов в области электронного легирования, выполненных на основе законов дисперсии  $E(\mathbf{k})$  основных типов антиферромагнитного упорядочения манганитов с учетом расщепления  $e_g$ -уровня, скашивания магнитных подрешеток и орбитального упорядочения. Полученные результаты достаточно хорошо описывают существующие экспериментальные данные: чередование наблюдаемых с ростом  $x$  магнитных структур с харак-

терным для них орбитальным порядком при концентрации электронов  $x = 0-0.5$  для реальных значений параметров внутри- и межзонного обмена.

## Список литературы

- [1] S. Mori, C.H. Chen, S.W. Cheong. Nature (London) **392**, 473 (1998).
- [2] R. Maczono, S. Ishihara, N. Nagaosa, Phys. Rev. B **57**, R13993 (1998).
- [3] С.М. Дунаевский. ФТТ **43**, 2161 (2001).
- [4] С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов. ФТТ **44**, 12, 2169 (2002).
- [5] H. Shiba, R. Shina, A. Takahashi. J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 941 (1997).
- [6] J. van den Brink, D. Khomskii. Phys. Rev. Lett. **82**, 1016 (1999).
- [7] Liang-Jian Zou. Phys. Rev. B **63**, 155 103 (2001).
- [8] G. Venketeswara Pai. Phys. Rev. B **63**, 064 431 (2001).
- [9] T. Akimoto, Y. Maruyama, Y. Moritomo, A. Nakamura, K. Hirota, K. Ohoyama, M. Ohashi. Phys. Rev. B **57**, R5594 (1998).
- [10] R. Maczono, S. Ishihara, N. Nagaosa. Phys. Rev. B **58**, 11 583 (1998).
- [11] J.W. Liu, Z. Zeng, Q.Q. Zheng, H.Q. Lin. Phys. Rev. B **60**, 12 968 (1999).
- [12] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, M. Ohashi. Phys. Rev. B **60**, 9506 (1999).
- [13] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **78**, 4253 (1997).
- [14] C. Autret, B. Raveau, M. Hervieu, A. Maignon, C. Martin, G. Andre, F. Bourée, A. Kurbakov, V. Trunov. J. Magn. Magn. Mater. (2002), in press.