

04,05

## Обменное взаимодействие в $\text{LaCoO}_3$ между ионами кобальта $\text{Co}^{3+}$ в различных спиновых состояниях

© С.И. Полукеев, В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников

Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: psi@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 7 июля 2022 г.

В окончательной редакции 7 июля 2022 г.

Принята к публикации 10 июля 2022 г.

Исследованы величины и знаки вкладов в суперобменное взаимодействие ионов  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{LaCoO}_3$  в одинаковом промежуточном состоянии, а также пары ионов, один из которых находится в промежуточном, а другой — в высокоспиновом состоянии. С этой целью в рамках многозонного обобщения модели Хаббарда исследованы виртуальные электронно-дырочные пары, рождающиеся в ходе суперобмена (т.н. обменные петли). Показано, что ионы кобальта в промежуточном состоянии упорядочены ферромагнитно, в то время как пара ионов, один из которых находится в промежуточном, а другой — в высокоспиновом состоянии, дает антиферромагнитный вклад в суперобмен.

**Ключевые слова:** суперобменное взаимодействие, магнитная структура, модель Хаббарда, метод проекционных операторов, обменная петля.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53642.426

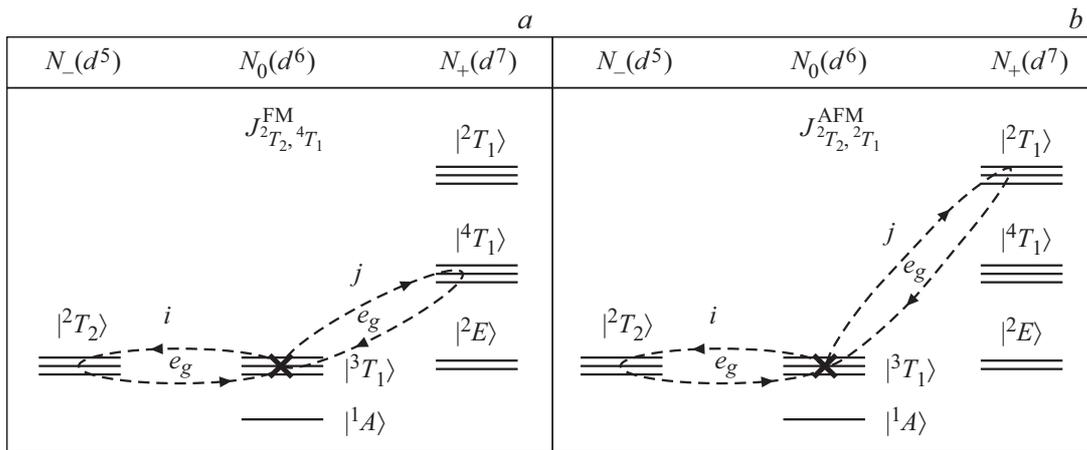
### 1. Введение

Необычные свойства недопированного  $\text{LaCoO}_3$  с ионами  $\text{Co}^{3+}$  в низкоспиновом (LS) состоянии  $^1A_1$  и термически индуцированных спиновых состояниях  $^3T_1$  и  $^5T_2$  вызывают большой интерес [1–3]. В эксперименте наблюдают два размытых перехода: из диамагнитного в парамагнитное состояние при  $T_S \approx 120$  К и переход диэлектрик–металл с дальнейшим повышением температуры до  $T_M \approx 530$  К [4–7]. Существующее при низких температурах LS-состояние характеризуется нулевым спином на ионе  $\text{Co}^{3+}$  и отсутствием магнитных моментов в объемном образце. В этом состоянии кристалл  $\text{LaCoO}_3$  является немагнитным диэлектриком [8]. Обнаруженные при температурах ниже 35 К магнитные вклады связаны с наличием примесей [6] и дефектов кристаллической решетки [2,9]. Повышение температуры до 100 К приводит к переходу в парамагнитное состояние. Есть множество работ, связывающих этот переход с заселением среднеспиновых (IS) [10–15] и высокоспиновых (HS) [16–21] состояний, однако до сих пор не ясно, какие из них ответственны за парамагнетизм. При этом энергия IS-состояний значительно выше, и их тепловое заселение маловероятно, а HS-состояния могут быть заселены при конечных температурах или при оптическом возбуждении [22]. Исследование зависимости намагниченности от температуры приводит к выводу о наличии антиферромагнитного (АФМ) обменного взаимодействия [16]. Однако есть экспериментальные свидетельства наличия ферромагнитного порядка в поликристаллических образцах [23], на поверхности

монокристаллов [24] и в тонких пленках  $\text{LaCoO}_3$  с растягивающей подложкой [25–31].

Магнитная структура деформированного  $\text{LaCoO}_3$  была рассмотрена в [32] с использованием теории функционала плотности. Было показано, что при растяжении возникает конкуренция между ферромагнитным (ФМ) обменом между ближайшими соседями (так называемые *nn*-связи) и более сильным АФМ-взаимодействием между вторыми соседями. Изучение тонких пленок  $\text{LaCoO}_3$  методом численного моделирования [33] показало, что ферромагнитное упорядочение в таких пленках обусловлено эффективными суперобменными взаимодействиями между атомами в HS-состояниях, каждое из которых можно рассматривать как связанную пару двух IS-экситонов, совершающих виртуальные перескоки на соседние узлы. Эти флуктуации опосредуют HS–HS взаимодействия за пределами *nn*-связей.

В работе [8] было исследовано межатомное обменное взаимодействие между HS-состояниями в  $\text{LaCoO}_3$  в рамках многоэлектронного подхода, позволяющего представить полное обменное взаимодействие в виде суммы парциальных вкладов от всех основных и возбужденных термов катиона [34–36]. Этот подход является обобщением метода проекционных операторов для вычисления андерсоновского суперобменного взаимодействия [37]. В результате было выведено выражение для суперобменного взаимодействия между двумя ионами  $\text{Co}^{3+}$  в возбужденных HS-состояниях, которое имеет вид суммы ФМ и АФМ вкладов, а результирующая величина и знак суперобмена зависят от соотношения между внутриатомным хундовским взаимодействием  $J_H$  и эффективным параметром Хаббарда  $U_{eff}$  [8]. Вопрос



**Рис. 1.** Схема нейтральных, дырочных и электронных термов ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Две обменные петли  $J_{2T_2, 4T_1}^{FM}$  (a) и  $J_{2T_2, 2T_1}^{AFM}$  (b), дающие основной вклад в суперобменное взаимодействие для IS-состояний в  $\text{LaCoO}_3$ .

о величине и знаке обменного взаимодействия между ионами  $\text{Co}^{3+}$  в IS-состояниях не рассматривался. В настоящей работе мы обобщили результаты работы [8] на обменное взаимодействие в  $\text{LaCoO}_3$  между ионами кобальта  $\text{Co}^{3+}$  в IS-состояниях, а также на неоднородный случай, когда один из взаимодействующих ионов находится в IS-состоянии, а другой — в HS-состоянии.

## 2. Обменное взаимодействие в $\text{LaCoO}_3$ между ионами кобальта $\text{Co}^{3+}$ в промежуточном IS-состоянии

В основе вычисления суперобменного взаимодействия лежит многозонное обобщение модели Хаббарда. С помощью унитарного преобразования строится теория возмущений второго порядка, где выделяются межзональные перескоки электронов межзонального характера, дающие выражение суперобменного гамильтониана [34–37]. Это делается при помощи метода проекционных операторов, разработанного в работе [37] для однозонной модели Хаббарда и обобщенного на случай произвольного спектра виртуальных возбуждений [34–36]. В стандартной модели Хаббарда с одним электроном на атом суперобменное взаимодействие формируется в результате рождения и последующего уничтожения виртуальных электронно-дырочных пар. В начальный момент два иона находятся в конфигурации  $d^1$  (назовем их электронейтральными). В результате рождения электронно-дырочной пары появляются виртуальные дырочные термы  $d^0$  и электронные термы  $d^2$ . В многозонном случае принцип тот же, но нейтральный ион  $d^n$  с числом электронов  $n_0 = 6$  для  $\text{Co}^{3+}$ , а также дырочный с  $n_h = n_0 - 1$  и электронный  $d^{n+1}$  с  $n_e = n_0 + 1$  могут находиться в различных мультиплетных состояниях. Представление  $X$ -операторов Хаббарда позволяет проанализировать парциальные вклады в обмен от различных термов нейтрального иона, как основного, так и возбужденных.

Полученный в результате гамильтониан суперобменного взаимодействия

$$\hat{H}_S = - \sum_{i \neq j} J_{ij}^{tot} \left( \hat{S}_{i n_0} \hat{S}_{j n_0} - \frac{1}{4} \hat{n}_{i n_0}^{(h)} \hat{n}_{j n_0}^{(e)} \right), \quad (1)$$

где  $J_{ij}^{tot}$  — полный обмен пары узлов,  $\hat{S}_{i n_0}$  — оператор спина на  $i$ -м узле,  $\hat{n}_{i n_0}^{(h,e)}$  — операторы числа квазичастиц для дырочного ( $h$ ) и электронного ( $e$ ) термов, представляет собой сумму вкладов от всех основных и возбужденных состояний, каждый из которых можно графически представить в виде виртуальной электронно-дырочной пары или так называемой обменной петли [38]. Знак каждого вклада определяется соотношением спинов  $S(d^{n+1})$  и  $S(d^{n-1})$  электронного и дырочного термов, если  $S(d^{n-1}) = S(d^{n+1})$ , то взаимодействие антиферромагнитно. Когда  $S(d^{n-1}) = S(d^{n+1}) \pm 1$ , то формируется ферромагнитный обмен. Основной вклад в суперобмен IS-состояний в  $\text{LaCoO}_3$  дают две обменные петли противоположного знака, показанные на рис. 1.

Согласно рис. 1, а ферромагнитный вклад в суперобмен дает обменная петля  $J_{2T_2, 4T_1}^{FM}$ . Величина этого вклада равна

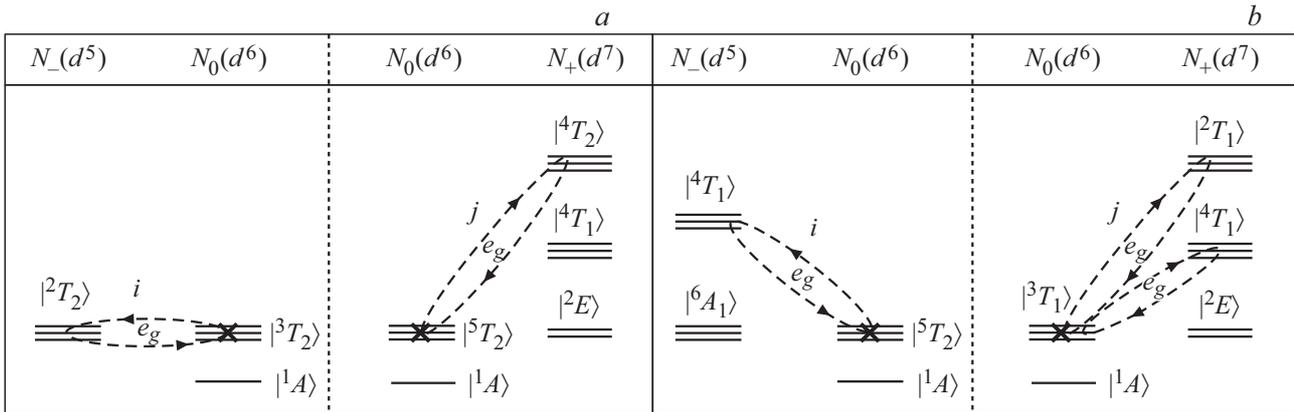
$$J_{2T_2, 4T_1}^{FM} = \frac{1}{(2S_h + 1)} \frac{1}{(2S_{n_0} + 1)} \frac{2t^2}{(2T_2, 4T_1)}, \quad (2)$$

где  $S_h, S_{n_0}$  — спины нейтрального и дырочного термов,  $t$  — интеграл перескока, а  $\Delta = E(d^5) + E(d^7) - 2E(d^6)$  — энергетический знаменатель, аналогичный параметру  $U$  в модели Хаббарда. Энергии участвующих в данной обменной петле дырочного, электронейтрального и электронного термов равны

$$E(d^5) = -20Dq - 4J_H + 10U, \quad (3)$$

$$E(d^6) = -14Dq - 7J_H + 15U, \quad (4)$$

$$E(d^7) = -8Dq - 11J_H + 21U, \quad (5)$$



**Рис. 2.** Обменные петли, составляющие основной вклад в обмен между ионами  $\text{Co}^{3+}$  в HS- и IS-состояниях: петля  $J_{2T_2,4T_2}^{AFM}$ , дающая вклад в обмен в случае, когда в HS-состоянии находится  $j$ -й ион (а), и две петли  $J_{4T_1,4T_1}^{AFM}$ ,  $J_{4T_1,2T_1}^{AFM}$ , дающие основной вклад в обмен, когда в HS-состоянии находится  $i$ -й ион (б).

где  $J_H$  и  $Dq$  — параметры хундовского взаимодействия и кристаллического поля, соответственно. Отсюда  $\Delta = U - J_H$ . Таким образом, вклад от ферромагнитной петли в суперобмен равен

$$J_{2T_2,4T_1}^{FM} = \frac{1}{2} \frac{1}{3} \frac{2t^2}{U - J_H}. \quad (6)$$

Аналогично для антиферромагнитной обменной петли  $J_{2T_2,2T_1}^{AFM}$ , показанной на рис. 2, б, энергии образующих ее термов и энергетический знаменатель равны

$$E(d^5) = -20Dq - 4J_H + 10U, \quad (7)$$

$$E(d^6) = -14Dq - 7J_H + 15U, \quad (8)$$

$$E(d^7) = -8Dq - 9J_H + 21U, \quad (9)$$

$$\Delta = U + J_H, \quad (10)$$

откуда величина АФМ-вклада в суперобмен

$$J_{2T_2,2T_1}^{AFM} = -\frac{1}{2} \frac{1}{3} \frac{2t^2}{U + J_H}. \quad (11)$$

Суммируя полученные выражения, получаем общий вклад от IS-состояний в полное суперобменное взаимодействие ионов  $\text{Co}^{3+}$ , который является ферромагнитным:

$$\begin{aligned} J_{tot}^{FM} &= \frac{t^2}{3} \left\{ \frac{2J_H}{(U^2 - J^2)} \right\} = \frac{2}{3} \frac{4}{100} \frac{1}{16 - 1} \\ &= 0.002 \text{ eV} = 2 \text{ meV}. \end{aligned} \quad (12)$$

При численной оценке использовались следующие значения параметров, характерные для оксидов переходных металлов:  $J_H = 1 \text{ eV}$ ,  $U = 4 \text{ eV}$ ,  $t = 0.2 \text{ eV}$ . Важно, что суммарный ферромагнитный вклад получается при любых значениях параметров, поскольку  $U > J_H$ .

### 3. Обменное взаимодействие в $\text{LaCoO}_3$ между ионами кобальта $\text{Co}^{3+}$ в промежуточном IS- и высокоспиновом HS-состояниях

Пара ионов  $\text{Co}^{3+}$ , один из которых находится в высокоспиновом HS-, а другой — в промежуточном IS-состояниях, связаны суперобменом, состоящим из трех обменных петель: двух антиферромагнитных  $J_{2T_2,4T_1}^{AFM}$ ,  $J_{4T_1,2T_1}^{AFM}$  и одной ферромагнитной  $J_{4T_1,4T_1}^{FM}$  (рис. 2).

Ситуация в этом случае зависит от того, какой из узлов переходит в состояние с дополнительным электроном, и какой — в состояние с дополнительной дыркой. Есть одна обменная петля  $J_{2T_2,4T_2}^{AFM}$ , соответствующая рождению виртуального электрона на высокоспиновом ионе и дырки на ионе с промежуточным спином (см. рис. 2, а). Для вычисления величины обмена необходимо учесть энергии HS- и IS-состояний:

$$E(d^5) = -20Dq - 4J_H + 10U, \quad (13)$$

$$E_{IS}(d^6) = -14Dq - 7J_H + 15U, \quad (14)$$

$$E_{HS}(d^6) = -4Dq - 10J_H + 15U, \quad (15)$$

$$E(d^7) = 2Dq - 11J_H + 21U, \quad (16)$$

$$\Delta = U + J_H, \quad (17)$$

$$J_{2T_2,4T_2}^{AFM} = -\frac{1}{2} \frac{1}{5} \frac{2t^2}{U + 2J_H}. \quad (18)$$

Рождению электрона на IS-ионе и дырки на HS-ионе отвечают две обменные петли противоположного знака  $J_{4T_1,2T_1}^{AFM}$  и  $J_{4T_1,4T_1}^{FM}$  (рис. 2, б). Аналогичное вычисление дает следующие величины для этих петель:

$$J_{4T_1,2T_1}^{AFM} = -\frac{1}{4} \frac{1}{3} \frac{2t^2}{U + 2J_H}, \quad (19)$$

$$J_{4T_1,4T_1}^{FM} = \frac{1}{4} \frac{1}{3} \frac{2t^2}{U}. \quad (20)$$

Полная величина обменного взаимодействия равна сумме вкладов от трех обменных петель и имеет антиферромагнитный знак

$$J_{tot}^{AFM} = J_{2T_2, 4T_2}^{AFM} + J_{4T_1, 2T_1}^{AFM} + J_{4T_1, 4T_1}^{AFM} \\ \sim -3 \cdot 10^{-4} \text{ eV} = -0.3 \text{ meV}. \quad (21)$$

## 4. Заключение

Таким образом, ионы кобальта  $\text{Co}^{3+}$  в одинаковых состояниях IS связаны ФМ-суперобменом  $J_{tot}^{FM} = 2 \text{ meV}$ , а ионы в различных состояниях IS и HS — АФМ-взаимодействием  $J_{tot}^{AFM} = 0.5 \text{ meV}$ , однако последнее уступает первому по величине, причем соотношение между ними не зависит от величины кристаллического поля  $10Dq$ . С учетом результатов работы [8] об АФМ-взаимодействии между ионами  $\text{Co}^{2+}$  в одинаковых HS-состояниях, мы идентифицируем наблюдаемое ФМ-взаимодействие в некоторых кобальтатах как признаки наличия ионов кобальта  $\text{Co}^{3+}$  в промежуточном спиновом состоянии IS.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-42-240016).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J.B. Goodenough. Prog. Solid State Chem. **5**, 145 (1971).
- [2] M.A. Senaris-Rodriguez, J.B. Goodenough. J. Solid State Chem. **116**, 2, 224 (1995).
- [3] Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов, И.М. Ерёмин, Н.В. Казак. УФН **179**, 8, 837 (2009).
- [4] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi, Y. Tokura. Phys. Rev. B **53**, 2926R (1996).
- [5] S. Tajima, A. Masaki, S. Uchida, T. Matsuura, K. Fueki, S. Sugai. J. Phys. C **20**, 3469 (1987).
- [6] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, Y. Tokura. Phys. Rev. B **55**, 14, 8666R (1997).
- [7] A. Ishikawa, J. Nohara, S. Sugai. Phys. Rev. Lett. **93**, 136401 (2004).
- [8] Yu.S. Orlov, S.V. Nikolaev, V.A. Gavrichkov, S.G. Ovchinnikov. Comput. Mater. Sci. **204**, 111134 (2022).
- [9] S. Zhou, L. Shi, J. Zhao, L. He, H. Yang, S. Zhang. Phys. Rev. B **76**, 17, 172407 (2007).
- [10] K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. Tranquada, G. Shirane, K. Kohn. J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 1, 290 (1998).
- [11] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, M. Takano. Phys. Rev. B **55**, 4257 (1997).
- [12] R.F. Klie, J.C. Zheng, Y. Zhu, M. Varela, J. Wu, C. Leighton. Phys. Rev. Lett. **99**, 047203 (2007).
- [13] C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Grüninger, T. Lorenz, P. Reutler, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **66**, 020402 (2002).
- [14] C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Grüninger, T. Lorenz, P. Reutler, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **71**, 019902 (2005).
- [15] P.G. Radaelli, S.-W. Cheong. Phys. Rev. B **66**, 094408 (2002).
- [16] M.J.R. Hoch, S. Nellutla, J. van Tol, E.S. Choi, J. Lu, H. Zheng, J.F. Mitchell. Phys. Rev. B **79**, 21, 214421 (2009).
- [17] S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri, M. Motokawa. Phys. Rev. B **66**, 9, 094404 (2002).
- [18] M.W. Haverkort, Z. Hu, J.C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N.B. Brookes, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, L.H. Tjeng. Phys. Rev. Lett. **97**, 176405 (2006).
- [19] A. Podlesnyak, S. Streule, J. Mesot, M. Medarde, E. Pomjakushina, K. Conder, A. Tanaka, M.W. Haverkort, D.I. Khomskii. Phys. Rev. Lett. **97**, 247208 (2006).
- [20] A. Podlesnyak, K. Conder, E. Pomjakushina, A. Mirmelstein, P. Allenspach, D. Khomskii. J. Magn. Magn. Mater. **310**, 2, 1552 (2007).
- [21] M. Rotter, Z.-S. Wang, A.T. Boothroyd, D. Prabhakaran, A. Tanaka, M. Doerr. Sci. Rep. **4**, 7003 (2014).
- [22] T. Ishikawa, K. Yamada, H. Itoh, S. Iwai, T. Arima, S. Yamada, T. Sasaki. EPJ Web Conf. **41**, 03013 (2013).
- [23] J. Androulakis, N. Katsarakis, J. Giapintzakis. Phys. Rev. B **64**, 17, 174401 (2001).
- [24] J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **70**, 1, 014402 (2004).
- [25] A. Harada, T. Taniyama, Y. Takeuchi, T. Sato, T. Kyomen, M. Itoh. Phys. Rev. B **75**, 18, 184426 (2007).
- [26] D. Fuchs, C. Pinta, T. Schwarz, P. Schweiss, P. Nagel, S. Schuppler, R. Schneider, M. Merz, G. Roth, H.V. Lohneysen. Phys. Rev. B **75**, 14, 144402 (2007).
- [27] A. Herklotz, A.D. Rata, L. Schultz, K. Dorr. Phys. Rev. B **79**, 9, 092409 (2009).
- [28] V.V. Mehta, M. Liberati, F.J. Wong, R.V. Chopdekar, E. Arenholz, Y. Suzuki. J. Appl. Phys. **105**, 7, 07E503 (2009).
- [29] N. Biskup, J. Salafranca, V. Mehta, M.P. Oxley, Y. Suzuki, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides, M. Varela. Phys. Rev. Lett. **112**, 8, 087202 (2014).
- [30] H. Liu, L. Shi, Y. Guo, S. Zhou, J. Zhao, C. Wang, L. He, Y. Li. J. Alloys Compd. **594**, 158 (2014).
- [31] Q. Feng, D. Meng, H. Zhou, G. Liang, Z. Cui, H. Huang, J. Wang, J. Guo, C. Ma, X. Zhai, Q. Lu, Y. Lu. Phys. Rev. Mater. **3**, 7, 074406 (2019).
- [32] H. Seo, A. Posadas, A.A. Demkov. Phys. Rev. B **86**, 014430 (2012).
- [33] A. Sotnikov, K.-H. Ahn, J. Kunes. Sci. Post Phys. **8**, 082, 1 (2020).
- [34] V.A. Gavrichkov, S.I. Polukeev, S.G. Ovchinnikov. Phys. Rev. B **95**, 14, 144424 (2017).
- [35] В.А. Гавричков, С.И. Полукеев, С.Г. Овчинников. ЖЭТФ **154**, 4, 835 (2018).
- [36] R.V. Mikhaylovskiy, T.J. Huisman, V.A. Gavrichkov, S.I. Polukeev, S.G. Ovchinnikov, D. Afanasiev, R.V. Pisarev, T. Rasing, A.V. Kimel. Phys. Rev. Lett. **125**, 15, 157201 (2020).
- [37] K.A. Chao, J. Spalek, A.M. Oles. J. Phys. C **10**, 10, L271 (1977).
- [38] V.A. Gavrichkov, S.I. Polukeev, S.G. Ovchinnikov. Phys. Rev. B **101**, 10, 094409 (2020).

Редактор Е.Ю. Флегонтова