

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ ПЕРЕХОДА ДИЭЛЕКТРИК–МЕТАЛЛ В LaCoO_3 С УЧЕТОМ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

С. Г. Овчинников^{a,b,c}, Ю. С. Орлов^{a*}, И. А. Некрасов^d, З. В. Пчелкина^e

^a Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^b Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия

^c Сибирский аэрокосмический университет
660014, Красноярск, Россия

^d Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук
620016, Екатеринбург, Россия

^e Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 17 мая 2010 г.

Методом LDA+GTV рассчитана электронная структура LaCoO_3 при конечных температурах с учетом сильных электронных корреляций и возможного спинового кроссовера с ростом температуры. В энергетическом спектре LaCoO_3 выявлены внутрищелевые состояния, уменьшающие ширину диэлектрической щели при повышении температуры, что позволило описать переход диэлектрик–металл, наблюдаемый в этом соединении при $T = 500\text{--}600$ К. Температурная зависимость магнитной восприимчивости с максимумом при $T \approx 100$ К объясняется вкладом Кюри от термически возбужденных термов иона Co^{3+} . При высоких температурах добавляется паулиевский вклад от зонных электронов и полная намагниченность LaCoO_3 рассматривается в виде суммы $M_{tot} = M_{loc} + M_{band}$. Второе слагаемое описывает зонный вклад, возникающий при переходе диэлектрик–металл и способствующий появлению высокотемпературной аномалии магнитной восприимчивости LaCoO_3 .

1. ВВЕДЕНИЕ

Кобальтиты редкоземельных металлов с общей химической формулой LnCoO_3 , где Ln обозначает лантан (La) или лантаноид (Gd, Ho, Eu, Sm и т. д.), а также соединения с частичным замещением лантаноида на щелочноземельный элемент в течение уже более тридцати лет привлекают к себе пристальное внимание как материалы с яркими физическими свойствами [1], такими как колоссальное магнитосопротивление [2], высокотемпературный ферромагнетизм [3], зарядовое упорядочение [4], электронное разделение фаз [5], переходы металл–диэлектрик [6], эффекты памяти [7], каскад

магнитных переходов [8], образование гигантских поляронов [9]. Кроме того, в последнее время наметились перспективы практического применения этих материалов в качестве катодов в твердотельных элементах питания. Базовым представителем этого ряда кобальтитов является LaCoO_3 с валентной формулой $\text{La}^{3+}\text{Co}^{3+}\text{O}_3^{2-}$.

Впервые соединение LaCoO_3 привлекло к себе внимание благодаря необычной температурной зависимости его магнитной восприимчивости $\chi(T)$ [10], которая имеет два широких максимума при $T_1 \approx 100$ К и $T_2 = 500\text{--}600$ К. Высокотемпературная аномалия магнитной восприимчивости LaCoO_3 сопровождается плавным переходом диэлектрик–металл в проводимости, свидетельствующим о делокализации носителей заряда [11, 12]. При

*E-mail: jso.krasn@mail.ru

этом значительное уменьшение сопротивления наблюдается и в области температур выше 500 К. Необходимо отметить, что появление высокотемпературной особенности в литературе часто соотносится с переходом в проводящее состояние. Изучение рассеяния поляризованных нейтронов [13] в LaCoO_3 показало, что при низких температурах ионы кобальта находятся в немагнитном низкоспиновом состоянии, а при повышении температуры это состояние сменяется парамагнитным. Конкуренция низкоспинового (1A_1), t_{2g}^6 , высокоспинового (5T_2), $t_{2g}^4 e_g^2$, и промежуточноспинового (3T_1), $t_{2g}^5 e_g^1$, состояний иона Co^{3+} ответственна за основные особенности магнитных, структурных и транспортных свойств редкоземельных кобальтитов. Изначально в наиболее ранних работах предлагалось, что вместо высокоспинового состояния благодаря наличию кристаллического поля для d^6 -конфигурации иона Co^{3+} реализуется низкоспиновое состояние с энергетическим интервалом между ними, определяемым величиной спиновой щели $\Delta_S = E(HS) - E(LS) \sim 100$ К. Термическое заселение высокоспинового состояния обеспечивает быстрое увеличение магнитной восприимчивости с максимумом в районе 100 К. Существенная разница между величиной спиновой щели и величиной энергии активации электрической проводимости $E_a \approx 0.1$ эВ для незначительных температур подразумевает, что LaCoO_3 не является простым зонным диэлектриком [11]. Более того, значительное различие между величиной зарядовой щели $2E_a \approx 2300$ К и температурой перехода диэлектрик–металл $T_{IMT} \approx 600$ К означает, что последний вряд ли может быть просто объяснен в рамках модели узкощелевого полупроводника [14].

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных проблемам магнитной восприимчивости и переходу диэлектрик–металл в LaCoO_3 , следует признать отсутствие консенсуса как в теоретических, так и в экспериментальных работах. Это означает необходимость дальнейших исследований. Мы предлагаем теоретическое описание этого перехода с учетом сильных электронных корреляций (СЭК), играющих важную роль в формировании различных свойств оксидов переходных металлов. Традиционные одноэлектронные подходы оказываются не в состоянии описать многие из них, к тому же все более понятным становится то, что для описания этих свойств необходимо принять во внимание орбитальные, спиновые, зарядовые и решеточные степени свободы. Обычно даже в многоэлектронных моделях для описания электрон-электронного взаимодействия используется в лучшем случае приближение

Канамори, в котором из всей совокупности кулоновских матричных элементов сохраняются взаимодействие плотность–плотность и обменное взаимодействие. В работе [15] была подчеркнута и обоснована важность учета именно полного гамильтониана для электрон-электронного взаимодействия и продемонстрирована ее роль в формировании энергетической щели Мотта–Хаббарда:

$$U(d^n) = E(d^{n-1}) + E(d^{n+1}) - 2E(d^n).$$

Чем точнее и корректнее определяется набор термов для рассматриваемых d^{n-1} -, d^n -, d^{n+1} -конфигураций иона переходного металла, тем лучше определяется параметр Хаббарда U . Это становится особенно важным при наличии кроссоверов между многоэлектронными термами с изменением каких-то внешних условий, например, давления или температуры. В работе [16] было показано, как спиновые кроссоверы изменяют величину $U(d^n)$ и влияют на переход Мотта–Хаббарда. Одним из адекватных способов рассмотрения таких систем, учитывающих необходимые замечания, являются обобщенный метод сильной связи (ГТВ) [17] и его *ab initio* версия LDA+ГТВ [18], представляющие, по сути, реализацию идей Хаббарда для многоэлектронных и многоорбитальных систем. Ниже, в разд. 2 приведено краткое изложение основных положений этого метода. Построение функций Ванье и расчет параметров многоорбитальной p - d -модели из LDA-вычислений *ab initio* приведены в разд. 3. Результаты LDA+ГТВ-расчетов электронной структуры LaCoO_3 для различных значений температуры представлены в разд. 4. Раздел 5 посвящен электронным свойствам. Поведение магнитной восприимчивости и ее особенности рассматриваются в разд. 6.

2. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЛЕМАНА И ОБОБЩЕННЫЙ МЕТОД СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

Согласно точному спектральному представлению Лемана [19], одноэлектронная функция Грина с проекцией спина σ при $T = 0$ может быть представлена в виде

$$G_\sigma(k, \omega) = \sum_m \left(\frac{A_{\sigma m}(k, \omega)}{\omega - \Omega_m^+} + \frac{B_{\sigma m}(k, \omega)}{\omega - \Omega_m^-} \right),$$

где энергия квазичастиц равна

$$\Omega_m^+ = E_m(N+1) - E_0(N) - \mu,$$

$$\Omega_m^- = E_0(N) - E_m(N-1) - \mu,$$

а их спектральные веса определяются матричными элементами

$$A_{\sigma m}(k, \omega) = |\langle 0, N | a_{k\sigma} | m, N + 1 \rangle|^2,$$

$$B_{\sigma m}(k, \omega) = |\langle m, N - 1 | a_{k\sigma} | 0, N \rangle|^2.$$

Здесь $|m, N\rangle$ обозначает многоэлектронное собственное состояние системы с N электронами и порядковым номером m ,

$$H |m, N\rangle = E_m |m, N\rangle,$$

индекс m нумерует квазичастицу со спином $1/2$, зарядом e , энергией $\Omega_m^+(\Omega_m^-)$ и спектральным весом $A_{\sigma m}(B_{\sigma m})$.

Представление Лемана описывает электрон как суперпозицию различных квазичастиц, для которых индекс m служит зонным индексом квазичастицы.

При конечных температурах представление Лемана может быть записано, например, для запаздывающей функции Грина (см. [20, 21]) следующим образом:

$$G_{\sigma}(k, \omega) = \sum_{m,n} W_n \frac{A_{\sigma, mn}(k, \omega)}{\omega - \Omega_{mn}^+} \left[1 + \exp\left(-\frac{\Omega_{mn}^+}{T}\right) \right].$$

Здесь

$$\Omega_{mn}^+ = E_m(N + 1) - E_n(N) - \mu,$$

статистический вес состояния $|n\rangle$ определяется распределением Гиббса с термодинамическим потенциалом Ω ,

$$W_n = \exp \frac{\Omega - E_n + \mu N}{T}.$$

Поскольку при $T \neq 0$ заселено не только основное состояние $|0, N\rangle$, но и возбужденные состояния $|n, N\rangle$, квазичастица нумеруется двумя индексами, m и n , и определяется как возбуждение в многоэлектронной системе, связанное с добавлением к N -электронной системе в состоянии $|n, N\rangle$ электрона с переходом в конечное состояние $|m, N + 1\rangle$.

В представлении Лемана $|m, N\rangle$ есть неизвестное состояние всего кристалла. В схеме обобщенного метода сильной связи представление Лемана реализуется по теории возмущений. Локальная функция Грина $G^{(0)}$ имеет такую же структуру, но определяется она локальными многоэлектронными термами $|m, N\rangle$. В нашем случае для LaCoO_3 существенны термы с $N = 5, 6, 7$, соответствующие конфигурациям d^5, d^6, d^7 иона кобальта.

Представим гамильтониан обобщенной многозонной модели Хаббарда в виде

$$H = H_0 + H_1, \quad H_0 = \sum_f H_c(f),$$

$$H_1 = \sum_{fg} H_{cc}(f, g),$$

где $H_c(f)$ — внутриячеечная часть гамильтониана H , $H_{cc}(f, g)$ описывает перескок и взаимодействие между f -й и g -й ячейками. Обобщенный метод сильной связи можно схематично представить состоящим из трех шагов.

а) С помощью точной диагонализации внутриячеечной части $H_c(f)$ находятся собственные многоэлектронные состояния $|m, N\rangle \equiv |p\rangle$ для различных секторов гильбертова пространства, нумеруемых количеством N электронов в ячейке. В предыдущей работе [22] изложен метод построения такого набора собственных волновых функций в представлении вторичного квантования с учетом электронных корреляций, спин-орбитального взаимодействия и ковалентности.

б) X -оператор на узле f определяется как

$$X_f^{pq} = |p\rangle \langle q| = |m, N\rangle \langle m', N'|.$$

Предполагается, что собственные состояния $|p\rangle$ для соседних ячеек ортогональны. Если же это неверно, как, например, в случае кобальтитов, где два соседних CoO_6 -кластера содержат общий кислород, необходимо использовать процедуру ортогонализации. Для LaCoO_3 вместо групповых кислородных молекулярных орбиталей, классифицированных по неприводимым представлениям группы O_h , были явно выписаны функции Ванье.

В стандартной записи X -операторов приходится иметь дело с громоздкими и неуклюжими обозначениями, нумерующими начальное и конечное состояния. Для их упрощения воспользуемся идеей Зайцева [23] и введем вместо пары индексов (p, q) так называемый корневой вектор $(p, q) \leftrightarrow \alpha(p, q) \equiv \alpha$. Более того, поскольку множество таких векторов счетно, пронумеруем каждый из них $\alpha \leftrightarrow \alpha_n$, и в дальнейшем будем указывать только номер корневого вектора n :

$$X_f^{pq} \leftrightarrow X_f^{\alpha(p,q)} \leftrightarrow X_f^{\alpha_n} \leftrightarrow X_f^n.$$

Определим векторы α так, чтобы они соответствовали процессу уничтожения электрона, т. е. $N_q - N_p = +1$. Тогда операторы уничтожения (рождения) электрона в состоянии $|f\lambda\sigma\rangle$ могут быть точно записаны в X -представлении в виде

$$a_{f\lambda\sigma} = \sum_n \gamma_{\lambda\sigma}(n) X_f^n,$$

$$a_{f\lambda\sigma}^\dagger = \sum_n \gamma_{\lambda\sigma}^*(n) (X_f^n)^\dagger, \quad (1)$$

$$\gamma_{\lambda\sigma}(n) = \langle p | a_{f\lambda\sigma} | q \rangle.$$

Индекс λ пробегает весь набор рассматриваемых электронных орбиталей.

в) В представлении X -операторов полный гамильтониан примет вид

$$H = \sum_{f,p} E_p X_f^{pp} + \sum_{fg} \sum_{nn'} t_{fg}^{nn'} X_f^{\dagger n} X_g^{n'}. \quad (2)$$

Поскольку гамильтониан H_c в представлении операторов Хаббарда диагонален, локальная функция Грина вычисляется непосредственно и равна

$$G_{\lambda\sigma}^{(0)}(k, \omega) = \sum_n |\gamma_{\lambda\sigma}(n)|^2 \frac{F(n)}{\omega - \Omega_n}, \quad (3)$$

где $\Omega_n = E_{m'}(N+1) - E_m(N)$, фактор заполнения $F(n) = \langle X_f^{pp} \rangle + \langle X_f^{qq} \rangle$.

Очевидно, что функция Грина (3) реализует представление Лемана внутри элементарной ячейки, но в отличие от невычисляемых энергий и матричных элементов в представлении Лемана все величины, входящие в формулу (3), вычисляются через локальные характеристики термов. Здесь индекс n нумерует квазичастицы с зарядом e , спином $1/2$, энергией Ω_n и спектральным весом

$$A_{\lambda\sigma}(n) = |\gamma_{\lambda\sigma}(n)|^2 F(n).$$

В то же время в силу полноты базиса многоэлектронных состояний $|p\rangle$ суммарный спектральный вес сохраняется таким же, как для свободных электронов. Очевидное сходство формулы (2) с гамильтонианом модели Хаббарда позволяет применить многие методы теории возмущений по параметру $t/U \ll 1$, известные для модели Хаббарда.

В диаграммной технике для X -операторов [24, 25] ряды теории возмущений строятся не для электронной функции Грина

$$G_{\lambda\lambda',\sigma}(k, \omega) = \left\langle \left\langle a_{k\lambda\sigma} a_{k\lambda'\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle,$$

а для матричной функции Грина

$$D_{nn'}(k, \omega) = \left\langle \left\langle X_k^n \left| \left(X_k^{n'} \right)^\dagger \right. \right\rangle \right\rangle_\omega,$$

связанных в силу соотношений (1) равенством

$$G_{\lambda\lambda',\sigma}(k, \omega) = \sum_{n,n'} \gamma_{\lambda\sigma}(n) \gamma_{\lambda'\sigma}^*(n') D_{nn'}(k, \omega).$$

Через фермиевскую одночастичную функцию Грина выражаются спектральная плотность одночастичных возбуждений

$$A_\sigma(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\lambda,n,n'} \gamma_{\lambda\sigma}(n) \gamma_{\lambda\sigma}^*(n') \times \\ \times \text{Im} D_{nn'}(k, \omega + i\delta) = -\frac{1}{\pi} \sum_\lambda \text{Im} (G_{\lambda\lambda,\sigma}(k, \omega))$$

и плотность одночастичных состояний для данной проекции спина (N_k — нормировочный множитель):

$$N_\sigma(\omega) = \frac{1}{N_k} \sum_k A_\sigma(k, \omega).$$

Для функции Грина \hat{D} может быть записано обобщенное уравнение Дайсона [24]

$$\hat{D}_\sigma(k, \omega) = \left\{ [G_\sigma^0(k, \omega)]^{-1} + \hat{\Sigma}_\sigma(k, \omega) \right\}^{-1} \times \\ \times \hat{P}_\sigma(k, \omega). \quad (4)$$

Здесь $\hat{\Sigma}_\sigma(k, \omega)$ и $\hat{P}_\sigma(k, \omega)$ — соответственно массовый и силовой операторы. Наличие силового оператора связано с перераспределением спектрального веса и является принципиальным эффектом СЭК. Функция Грина $G_\sigma^0(k, \omega)$ в формуле (4) определяется соотношением

$$[\hat{G}_\sigma^0(k, \omega)]^{-1} = \hat{G}_0^{-1}(\omega) - \hat{P}_\sigma(k, \omega) \hat{T}_\sigma(k),$$

где $\hat{G}_0(\omega)$ — локальный (внутриячеечный) пропагатор, $\hat{T}_\sigma(k)$ — матричный элемент взаимодействия.

В приближении Хаббард-I сохраняется структура точной функции Грина (4), но массовый оператор полагается равным нулю, а силовой оператор $P_\sigma^{mn}(k, \omega) \rightarrow P_{0\sigma}^{mn} = \delta_{mn} F_\sigma^m$, где

$$F_\sigma^m \equiv F(p, q) = \langle X_f^{pp} \rangle + \langle X_f^{qq} \rangle$$

— фактор заполнения, названный в диаграммной технике для X -операторов [23] конечным множителем. Используя приближение Хаббард-I, из уравнения (4) получаем

$$\hat{D}_\sigma^{(0)}(k, \omega) = \left\{ \hat{G}_0^{-1}(\omega) - \hat{P}_{0\sigma} \hat{T}_\sigma(k) \right\}^{-1} \hat{P}_{0\sigma}.$$

В результате для закона дисперсии квазичастиц получается следующее дисперсионное уравнение:

$$\det \|\delta_{nn'}(\omega - \Omega_n)/F(n) - T_{nn'}(k)\| = 0.$$

Это уравнение близко по виду к дисперсионному уравнению метода сильной связи в одноэлектронной зонной теории, отличаясь от него несколькими обстоятельствами: индексы m, n нумеруют одночастичные возбуждения (квазичастицы) в многоэлектронной системе; локальные энергии Ω_n уже содержат внутриячеечные кулоновские взаимодействия в

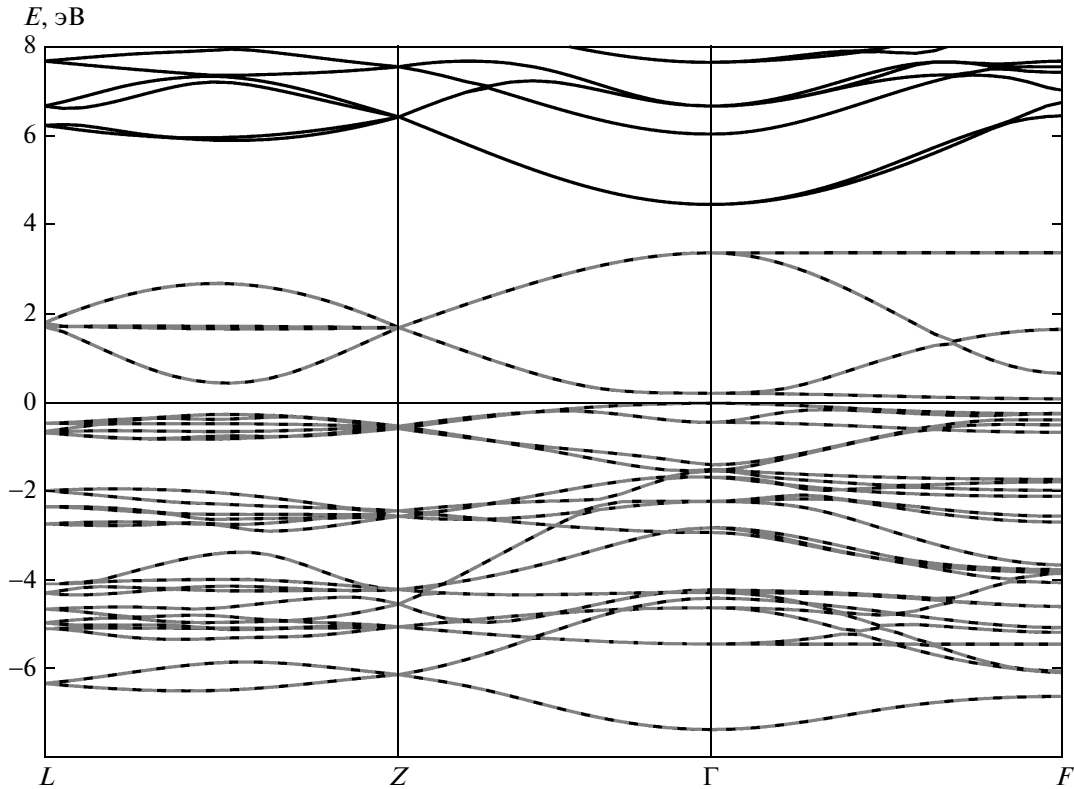


Рис. 1. Зонная LDA-структура LaCoO_3 показана сплошными черными и серыми линиями. Штриховые линии — зоны, полученные при помощи проекционной процедуры для пяти d -орбиталей кобальта и трех p -орбиталей кислорода, полностью воспроизводят зоны LDA. Уровень Ферми соответствует нулевой энергии на графике

отличие от одноэлектронных энергий; через факторы заполнения $F(n)$ зонная структура квазичастиц зависит от концентрации электронов, температуры и внешних полей; одноэлектронной модели жесткой зоны для квазичастиц быть не может.

Для нахождения чисел заполнения и факторов $F(n)$ необходимо решать уравнение для химического потенциала, которое в X -представлении может быть записано в виде

$$N_e = \sum_{f,m,N} N \langle X_f^{mN,mN} \rangle.$$

Здесь $\langle X_f^{mN,mN} \rangle$ — число заполнения термина с номером m конфигурации d^N на узле f , каждый терм конфигурации d^N дает вклад в число электронов, равный N , их сумма по всем состояниям равна полному числу электронов N_e .

3. ОДНОЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА LaCoO_3 И ПАРАМЕТРЫ МНОГОЗОННОГО ГАМИЛЬТониАНА

Результаты расчетов ГТВ-методом количественно зависят от используемого набора микроскопических параметров, таких как, например, интегралы перескока металл–кислород t_{pd} , кислород–кислород t_{pp} . Используя формализм функций Ванье, можно рассчитать параметры соответствующей модели, основываясь на реальной кристаллической структуре исследуемых систем и связывая тем самым модельный подход с характерными особенностями реальных химических соединений. На рис. 1 представлены LDA-расчеты зонной структуры LaCoO_3 в базисе линейризованных орбиталей muffin-tin (LMTO) [26], используя структурные данные [27]. Сами по себе зоны LDA, полученные без дополнительного учета СЭК, неправильно определяют металлическое состояние, что характерно для LDA-расчетов всех окислов $3d$ с эффектами СЭК. Мы используем волновые функции LDA $\psi_\lambda(k)$ для расчета функций Ванье с помощью

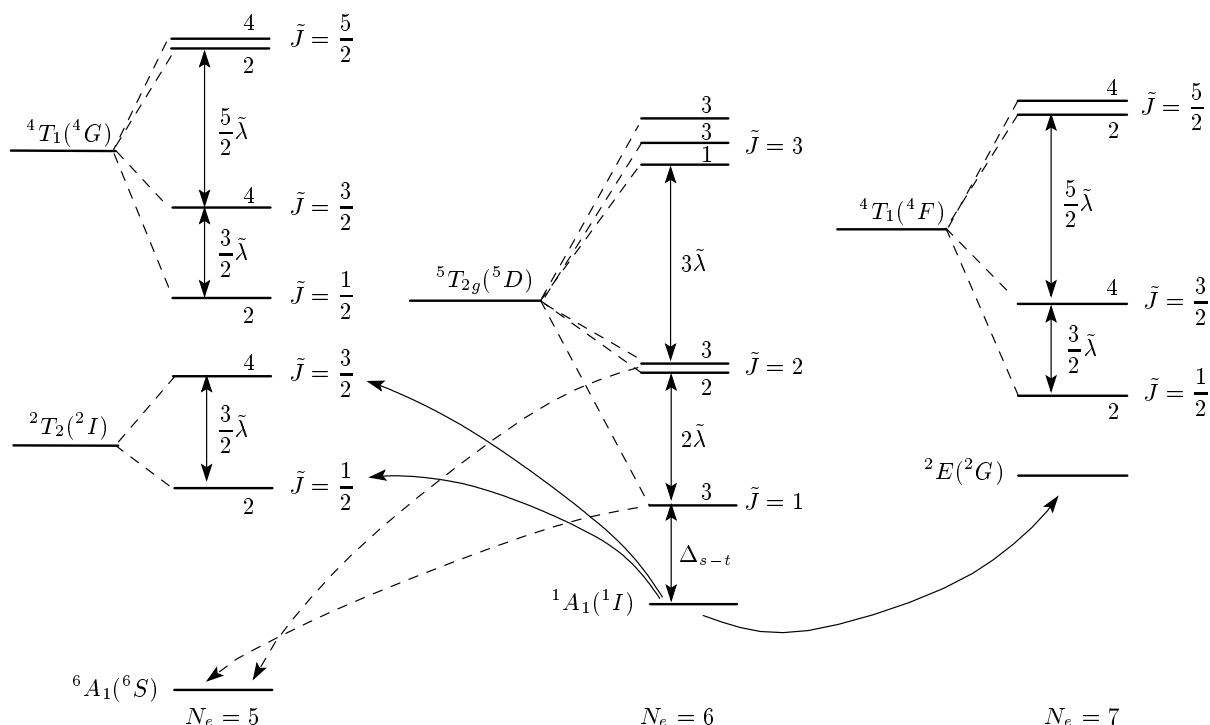


Рис. 2. Набор низкоэнергетических термов для d^{N_e} , $N_e = 5, 6, 7$ электронных конфигураций в кристаллическом поле. При $T = 0$ заселен только основной низкоспиновый синглет 1A_1 ($N_e = 6$), фермиевские возбуждения, формирующие дно зоны проводимости и потолок валентной зоны, обозначены сплошными линиями. Штриховыми линиями отмечены переходы, ответственные за формирование внутривалентных состояний с ростом температуры. Их спектральный вес определяется заселенностью высокоспинового состояния конфигурации d^6

проекционной техники [28], в базе которых вычислены одноэлектронные параметры гамильтониана сильной связи. С этими параметрами также вычислена зонная структура, показанная на рис. 1 штриховыми линиями. Совпадение двух разных расчетов показывает надежность вычисленных параметров перескока и одноэлектронных энергий. Эти параметры равны: $t_{pd}^{\sigma} = 1.57$ эВ, $t_{pd}^{\pi} = 0.84$ эВ, $t_{pp} = 0.3$ эВ, $E_{xy,yz,xz} = 2.356$ эВ, $E_{3z^2-r^2,x^2-y^2} = 1.902$ эВ, $E_{px} = 3.744$ эВ, $E_{py} = 3.961$ эВ, $E_{pz} = 3.792$ эВ.

4. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА LaCoO_3 ПРИ КОНЕЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Рассмотрим схему формирования электронной структуры LaCoO_3 с учетом СЭК. Последние, как известно, приводят к тому, что $3d$ -электроны иона переходного металла можно считать достаточно локализованными. Поэтому можно говорить о совокупности ионов с электронной конфигурацией d^n ($n = 6$ для Co^{3+}) в кристаллическом поле. Как и в диэлектрике Мотта – Хаббарда, кинетическая энергия элек-

тронов мала по сравнению с их потенциальной энергией, но все же приводит к флуктуациям заряда типа

$$d^n + d^n \leftrightarrow d^{n+1} + d^{n-1}. \tag{5}$$

Наличие лигандов с их электронной структурой приводит к возможности существования эффектов, связанных с переносом заряда и флуктуациям типа

$$d^n \leftrightarrow d^{n+1} \underline{L} \tag{6}$$

(\underline{L} — спектроскопическое обозначение дырки на лигандах). Поэтому о конфигурации иона d^n нужно говорить как о суперпозиции вида $d^n + d^{n+1} \underline{L}$. Такую суперпозицию можно назвать эффектом ковалентности или ковалентного подмешивания. В дальнейшем рассмотрение состояний иона будет проводиться с учетом указанной суперпозиции. Описание распространения возмущений (5) и (6) с помощью функций Грина и квазичастичных представлений в схеме обобщенного метода сильной связи является предметом настоящей работы для LaCoO_3 . Для этого на рис. 2 приведен необходимый набор низкоэнергетических термов d^n ($n = 5, 6, 7$) конфигураций

иона кобальта в октаэдрическом поле. Хорошо развитый математический аппарат теории кристаллического поля позволяет находить положения многоэлектронных термов различных конфигураций и их волновые функции при наличии спин-орбитального взаимодействия и компонент кристаллического поля с симметрией более низкой, чем кубическая. Однако в такой чисто ионной картине, как теория кристаллического поля, не учитывается электронная структура лигандов. Указанное ковалентное подмешивание было рассмотрено в работе [22], предваряющей данную в качестве методологического введения. Волновые функции многоэлектронных термов на рис. 2 были определены с учетом орбиталей кислородного окружения.

Положение термов в d^6 -секторе ($N_e = 6$ на рисунке) соответствует работе [29]. Основным термом при низкой температуре является низкоспиновый синглет 1A_1 , отделенный от триплетного уровня щелью $\Delta_{s-t} \approx 140$ К. В рамках этой схемы удается описать ЭПР-спектры для LaCoO_3 [30] и получить g -фактор, совпадающий с экспериментальным. Важный общий вывод, сделанный авторами работы [29], состоит в том, что орбитальный момент в LaCoO_3 «разморожен» в отличие от такового в привычной картине спинового магнетизма в оксидах $3d$ -металлов.

При температуре равной нулю заселен только основной терм — низкоспиновый синглет 1A_1 , поэтому ненулевой вклад имеют только те переходы (возбуждения), которые показаны сплошными линиями на рис. 2 (остальные переходы запрещены правилом отбора по спину и проекции спина). Их фактор заполнения равен единице. Переходы

$$d^6 \ {}^1A_1 \rightarrow d^5 \ {}^2T_2 \ \tilde{J} = 1/2, \ \tilde{J} = 3/2$$

с энергиями

$$\Omega_{V1} = E(d^6, \ {}^1A_1) - E(d^5, \ {}^2T_2, \ \tilde{J} = 1/2),$$

$$\Omega_{V2} = E(d^6, \ {}^1A_1) - E(d^5, \ {}^2T_2, \ \tilde{J} = 3/2)$$

формируют валентную зону, а переходы

$$d^6 \ {}^1A_1 \rightarrow d^7 \ {}^2E, \quad \Omega_C = E(d^7, \ {}^2E) - E(d^6, \ {}^1A_1)$$

— зону проводимости, см. рис. 3. Энергии переходов определяют положение центров зон. Валентная зона является полностью заполненной, а химический потенциал лежит в щели шириной $E_g \approx 1.5$ эВ. Очевидно, что зоны $\Omega_{V1,2}$ и Ω_C являются аналогами нижней (ЛНВ) и верхней (УНВ) хаббардовских подзон в модели Хаббарда.

Полную спектральную интенсивность $A(k, \omega)$ можно представить в виде суммы спектральных интенсивностей

$$A(k, \omega) = \sum_{\lambda} A_{\lambda}(k, \omega),$$

где индекс λ нумерует как орбитали иона переходного металла, так и групповые кислородные орбитали, классифицированные по строкам неприводимых представлений e_g и t_{2g} группы O_h . Видно, что для зоны проводимости ненулевой вклад имеют орбитали e_g -подсистемы, а для валентной зоны — орбитали t_{2g} -подсистемы. Действительно, явная запись волновых функций $|p\rangle$ энергетических термов, изображенных на рис. 2, в представлении вторичного квантования [22] позволяет вычислять матричные элементы $\gamma_{\lambda\sigma}(m) = \langle p | a_{\lambda\sigma} | q \rangle$ амплитуды переходов соответствующих корневых векторов $\alpha_m(pq)$. Ненулевыми матричными элементами для переходов $d^6 \ {}^1A_1 \rightarrow d^7 \ {}^2E$ являются матричные элементы, для которых $\lambda = x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$, а для переходов $d^6 \ {}^1A_1 \rightarrow d^5 \ {}^2T_2$ $\tilde{J} = 1/2, \tilde{J} = 3/2$ — матричные элементы, для которых $\lambda = xy, yz, xz$.

С повышением температуры квазичастичный спектр претерпевает существенные изменения. Увеличивается термическая заселенность подуровней $\tilde{J} = 1$ и $\tilde{J} = 2$ 5T_2 -терма и, как следствие, появляются вклады от всевозможных переходов, не запрещенных правилом отбора по спину и проекции спина. Переходы

$$d^6 \ {}^5T_2 \ \tilde{J} = 1, \ \tilde{J} = 2 \rightarrow d^5 \ {}^6A_1,$$

показанные штриховыми линиями на рис. 2, с энергией

$$\Omega_{V1}^* = E(d^6, \ {}^5T_{2g}, \ \tilde{J} = 1) - E(d^5, \ {}^6A_1),$$

$$\Omega_{V2}^* = E(d^6, \ {}^5T_{2g}, \ \tilde{J} = 2) - E(d^5, \ {}^6A_1)$$

ответственны за появление внутрищелевых состояний (величина возбуждений Ω_{V1}^* и Ω_{V2}^* больше Ω_{V1} и Ω_{V2} , но меньше Ω_C) и уменьшение диэлектрической щели. Результаты самосогласованного расчета зонной структуры и положения химического потенциала μ (штриховые линии) для температур $T = 100$ К и $T = 600$ К представлены на рис. 4. Спектральный вес и ширина внутрищелевой зоны пропорциональны заселенности подуровней $\tilde{J} = 1$ и $\tilde{J} = 2$ высокоспинового состояния. При $T = 100$ К LaCoO_3 все еще сохраняет диэлектрические свойства, ширина щели составляет немногим более 0.2 эВ. Повышение температуры до

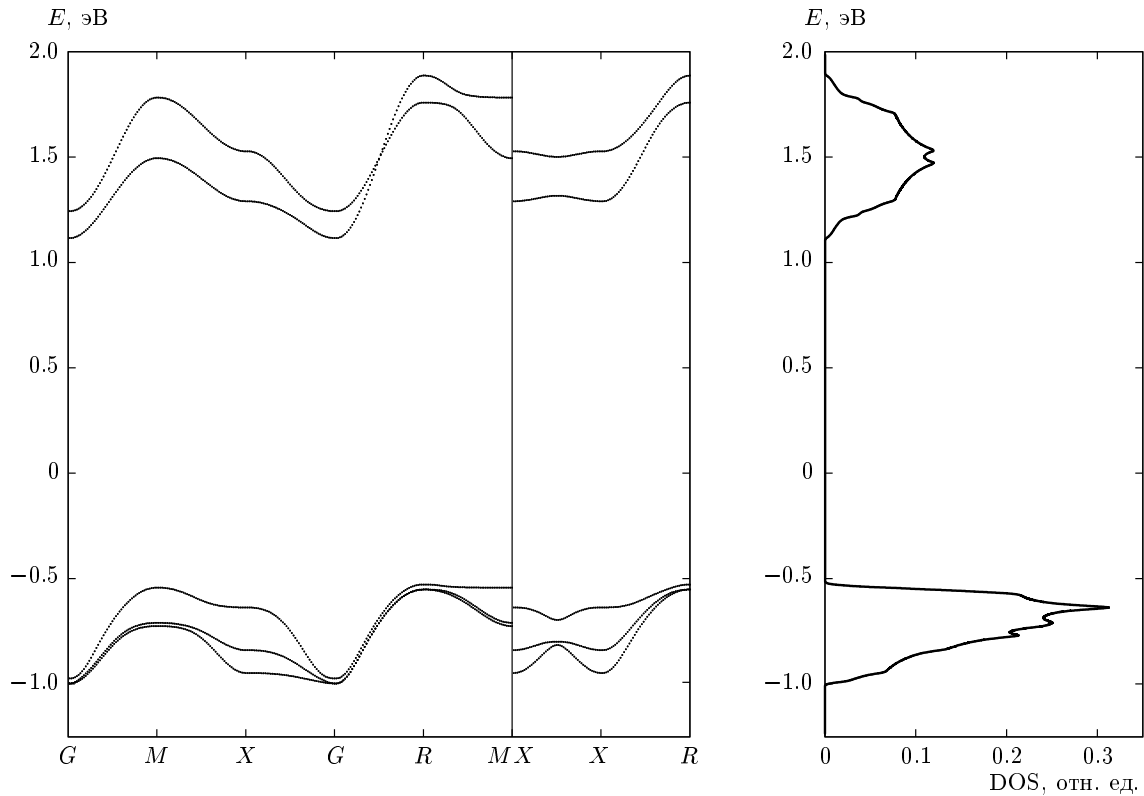


Рис. 3. Квазичастичный спектр и плотность состояний при $T = 0$, LaCoO_3 — диэлектрик с переносом заряда и с шириной щели $E_g \approx 1.5$ эВ; $G(0, 0, 0)$, $M(\pi, \pi, 0)$, $X(\pi, 0, 0)/(0, \pi, 0)$, $R(\pi, \pi, \pi)$ — симметричные точки зоны Бриллюэна

$T_{IMT} \approx 600$ К приводит к тому, что зоны, образованные переходами $d^6 \ ^5T_2 \ \tilde{J} = 1, \tilde{J} = 2 \rightarrow d^5 \ ^6A_1$, $d^6 \ ^5T_2 \ \tilde{J} = 1, \tilde{J} = 2 \rightarrow d^7 \ ^4T_1 \ \tilde{J} = 1/2, \tilde{J} = 3/2$, $\tilde{J} = 5/2$ и $d^6 \ ^1A_1 \rightarrow d^7 \ ^2E$, начинают перекрываться и диэлектрическая щель исчезает вовсе (см. рис. 5), LaCoO_3 приобретает металлические свойства.

Необходимо отметить, что переход из диэлектрического состояния в металлическое, а вернее в полуметаллическое не является в LaCoO_3 фазовым переходом, диэлектрическая щель не является термодинамическим параметром порядка.

Яркой особенностью редкоземельных кобальтитов является их аномальное тепловое расширение. К тому же известно, что LaCoO_3 проявляет аномально большую сжимаемость длины L Co-O -связи, $\beta_L = -L^{-1}(\partial L/\partial P)_T = 4.8 \cdot 10^{-3}$ ГПа $^{-1}$ [31]. Это рекордно большое значение для сжимаемости V-O -связи во всех перовскитах ABO_3 . По-видимому, такая большая сжимаемость приводит к достаточно сильной температурной зависимости длин связи. Так, при $T = 5$ К $L = 1.9254$ Å, а при $T = 550$ К величина $L = 1.9446$ Å [27]. Отсюда следует, что и кри-

сталлическое поле Dq должно заметно уменьшаться с ростом температуры. В обычной теории кристаллического поля величина расщепления $\Delta = 10 Dq$ определяется выражением

$$\Delta = \varepsilon(E_g) - \varepsilon(T_{2g}) = \frac{5}{3}eqF_4(R),$$

где R — расстояние от шести отрицательных зарядов q до центрального атома. По мнению авторов работы [32], подобное уменьшение кристаллического поля приводит к тому, что интервал Δ_{s-t} становится равным нулю при $T = 500$ – 600 К. Другими словами, происходит кроссовер между низкоспиновым синглетом 1A_1 и триплетом $\tilde{J} = 1$. Такие особенности в поведении могут быть учтены при расчете электронной структуры LaCoO_3 с помощью простой линейной зависимости кристаллического поля от температуры. Действительно, характерным размером в атомной физике является первый борковский радиус $a_0 \approx 0.53$ Å, а изменение длины Co-O -связи составляет примерно 0.02 Å.

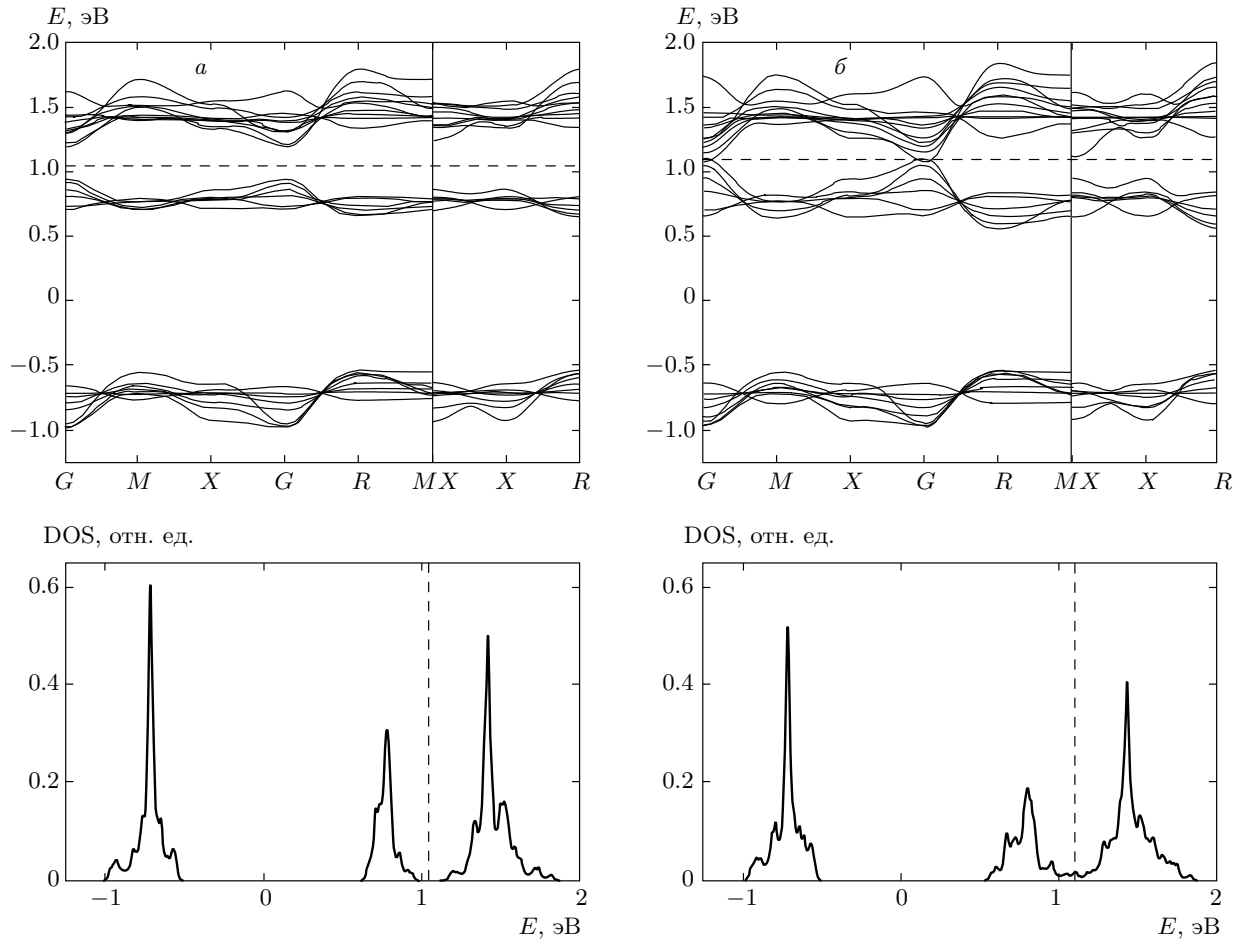


Рис. 4. Квазичастичный спектр и плотность состояний для двух характерных значений температуры. При $T = 100$ К (а) наблюдается рост внутрищелевых состояний, а при $T = 600$ К (б) зонная структура уже имеет металлический тип

5. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА

5.1. Температурная зависимость электропроводности

Предполагая, что подвижность носителей слабо зависит от температуры, а концентрация при $T < T_{IMT}$ определяется активационным возбуждением через щель E_g , для определения удельной электрической проводимости σ воспользуемся классической формулой

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).$$

Здесь k — постоянная Больцмана, E_a — энергия активации проводимости. Попробуем с ее помощью описать, насколько это возможно, экспериментально известное поведение электрического сопротивления LaCoO_3 .

Удельное электрическое сопротивление равно:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \rho_0 \exp\frac{E_g}{2kT}.$$

Важно отметить то, что в нашем случае величина щели есть функция температуры, см. рис. 5. Значение ρ_0 взято из эксперимента при $T = 800$ К.

Результаты вычислений и экспериментальные данные [11] для сравнения представлены на рис. 6. Как видно, теоретическая кривая описывает общую закономерность, исключая особенность при $T \approx 300$ К. Это расхождение может быть обусловлено дополнительными взаимодействиями, не рассматриваемыми нами. Так, коэффициент теплового расширения имеет схожую особенность в том же температурном диапазоне [33], поэтому, возможно, спин-фононное и электрон-фононное взаимодействия ответственны за наличие расхождения.

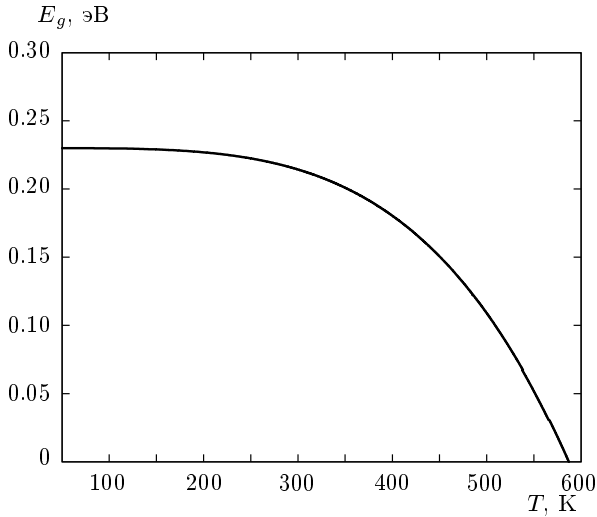


Рис. 5. Зависимость ширины диэлектрической щели E_g от температуры, $E_g = 0$ при $T = T_{MT} \approx 587$ К

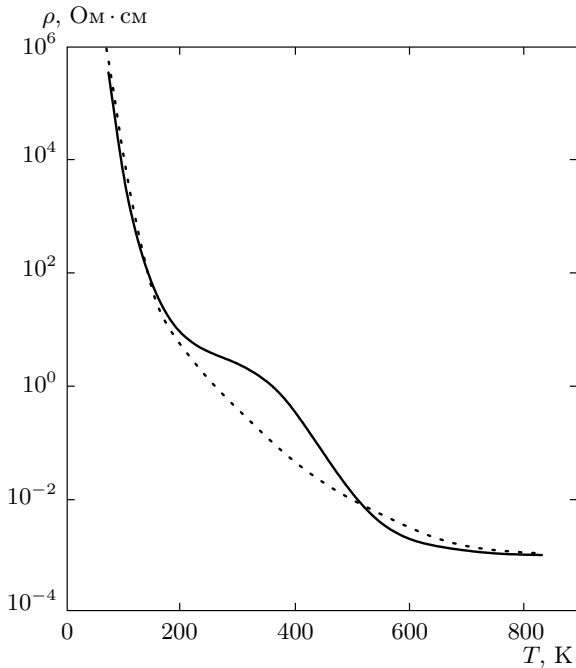


Рис. 6. Температурная зависимость сопротивления. Сплошной линией представлены экспериментальные данные [11], пунктирной — полученные теоретически

5.2. Температурная зависимость среднего магнитного момента

Пусть \hat{Q} — произвольный оператор. Представление одноузельных операторов через операторы Хаббарда проще всего записать, если воспользоваться

дираковской системой обозначений. Тогда

$$\hat{Q} = \hat{1} \cdot \hat{Q} \cdot \hat{1} = \sum_{pq} |p\rangle \langle p| \hat{Q} |q\rangle \langle q| = \sum_{pq} \langle p| \hat{Q} |q\rangle X^{pq},$$

где матричный элемент $\langle p| \hat{Q} |q\rangle$ может рассматриваться как количественная мера, определяющая интенсивность перехода из состояния $|q\rangle$ в состояние $|p\rangle$, при физическом воздействии, описываемом оператором \hat{Q} . Кет-векторы $|p\rangle$ и $|q\rangle$ по-прежнему определяют полный набор собственных ортонормированных одноионных или одноэлектронных состояний.

В качестве оператора \hat{Q} возьмем квадрат оператора полного углового момента. Тогда для среднего значения квадрата углового момента получим выражение

$$\langle \hat{j}^2 \rangle = \sum_{pq} \langle p| \hat{j}^2 |q\rangle \langle X^{pq} \rangle.$$

В нашем случае состояния $|p\rangle$ и $|q\rangle$ — собственные состояния оператора \hat{j}^2 (см. рис. 2), поэтому

$$\langle \hat{j}^2 \rangle = \sum_N \sum_{p(N)} \langle p(N)| \hat{j}^2 |p(N)\rangle \langle X^{p(N)p(N)} \rangle,$$

где сумма по N есть сумма по секторам гильбертова пространства ($N = 5, 6, 7$).

В качестве меры среднего значения оператора углового момента возьмем корень квадратный из среднего значения квадрата углового момента

$$J_{av} = \sqrt{\langle \hat{j}^2 \rangle},$$

а поскольку средние значения $\langle X^{pp} \rangle$ зависят от температуры, то и J_{av} есть функция температуры, см. рис. 7.

При довольно низких значениях температуры среднее значение углового момента близко к нулю, что соответствует немагнитному состоянию LaCoO_3 . Ожидаемое для высокоспинового состояния значение $J_{av} \approx 2$ достигается только при $T \approx 1000$ К. При температуре равной 100 К среднее значение углового момента близко к единице. По нашему мнению, это может быть причиной широко распространенной точки зрения об определяющем вкладе промежуточнospинового состояния в спиновый переход при температуре 100 К в LaCoO_3 .

6. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

За последнее время LaCoO_3 был удостоен значительного внимания, поскольку испытывает два широких магнитоэлектронных перехода с ростом температуры, часто называемых кроссоверами. Первый

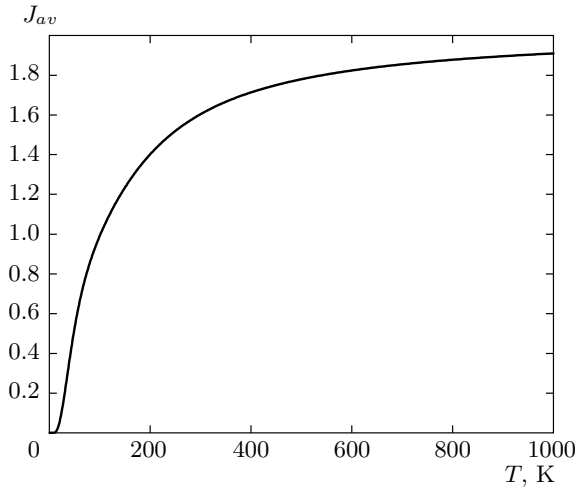


Рис. 7. Зависимость среднего значения углового момента от температуры. Переход из немагнитного низкоспинового состояния при $T \approx 0$ в парамагнитное состояние с ростом температуры. При температуре спинового перехода $T \sim 100$ К величина $J_{av} \approx 1$

кроссовер, ярко выраженный в поведении магнитной восприимчивости χ , рассматривают как спиновый переход. При незначительных значениях температуры ($T < 30$ К) ионы кобальта в LaCoO_3 существуют в немагнитном низкоспиновом состоянии 1A_1 , $\chi \approx 0$. Резкое увеличение магнитной восприимчивости до максимального значения в районе $T = 100$ К свидетельствует о термическом возбуждении состояния с более высоким спином и с ненулевым магнитным моментом. При увеличении температуры выше 100 К снова наблюдается спад. Второй высокотемпературный кроссовер ($T \approx 600$ К) наблюдается при переходе диэлектрик–металл.

Решая самосогласованное уравнение для среднего значения магнитного момента $\langle \mu \rangle$ на узел в пределах теории среднего поля, авторы работы [34] смогли описать экспериментальное поведение магнитной восприимчивости при $T \leq 200$ К с учетом ближних антиферромагнитных корреляций. При этом во внимание брались только основной немагнитный низкоспиновый синглет 1A_1 и триплет $\tilde{J} = 1$, что, по мнению авторов, послужило причиной их ограниченного рассмотрения по температуре. Однако в рамках предложенного подхода не составит труда включить в рассмотрение и вышележащий квинтетный уровень $\tilde{J} = 2$. На рис. 8а, следуя работе [34], сплошной линией показан результат вычисления для $\langle \mu \rangle / g\mu_B$, в магнитном поле 10 Тл. Ниже приве-

дем значения используемых величин: $\Delta_{s-t} = 145$ К; одноосное тригональное искажение (расщепление в нулевом кристаллическом поле) $D = 7$ К; факторы Ланде $g = 3.4$ для триплета $\tilde{J} = 1$ и $g' = 3.1$, $g'' = 1.8$ для квинтета $\tilde{J} = 2$; константа антиферромагнитного взаимодействия $J = -28$ К. Природа взаимодействия между ионами кобальта в LaCoO_3 до конца не ясна, однако характерное кюри-вейссовское поведение магнитной восприимчивости при $T > 130$ К дает основания полагать о наличии антиферромагнитных корреляций, изначально обсуждаемых и отмеченных в работах [5, 11, 35].

Полную намагниченность LaCoO_3 можно представить в виде суммы

$$M_{tot} = M_{loc} + M_{band}.$$

Первое слагаемое $M_{loc} = N_A \langle \mu \rangle$ описывает вклад локализованных магнитных моментов ионов Co^{3+} , а второе — зонный вклад коллективизированных электронов, имеющий место в окрестности и выше перехода в металлическое состояние. Для его оценки поведение валентной зоны и зоны проводимости в окрестности точки их пересечения (рис. 4) в области температуры T_{IMT} рассматривается с помощью эффективной двухзонной модели, схематично представленной на рис. 9, с квадратичным законом дисперсии $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ и эффективной массой $m^* \approx 4.5m_e$.

В магнитном поле H зоны 1 и 2 расщепляются на две подзоны с противоположными проекциями спина. Более заселенной оказывается лежащая ниже (низкоэнергетическая) подзона, у электронов которой спиновый магнитный момент направлен по полю, что приводит к формированию магнитного момента $M_{band} = \chi_{Pauli} H$. Восприимчивость Паули χ_{Pauli} определяется стандартным образом [36]. На рис. 8а штриховой линией показан паулиевский вклад зонных электронов в среднее значение магнитного момента из расчета на одну структурную единицу вещества. Итоговое (суммарное) поведение магнитной восприимчивости (сплошная линия) на фоне экспериментальной зависимости [37] (точки) представлено на рис. 8б. Как видно, оба графика имеют схожие особенности. Примечательно, что температурное плато сопряжено с плавным переходом диэлектрик–металл и поэтому, возможно, обуславливается появлением дополнительной намагниченности от электронов проводимости.

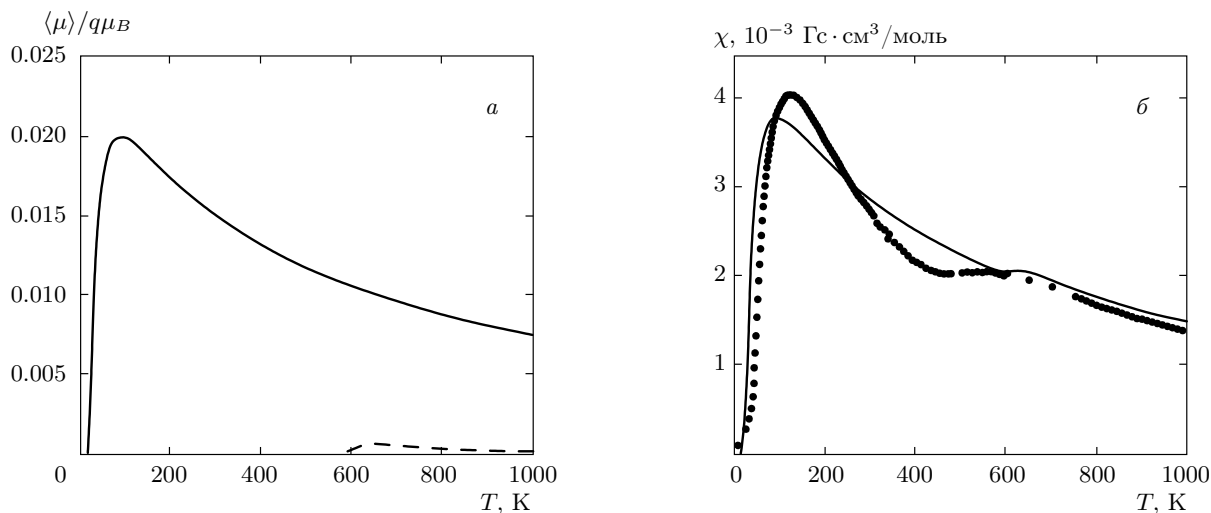


Рис. 8. а) Средний магнитный момент на узел (ячейку) в единицах магнетона Бора μ_B для локализованных (сплошная линия) и коллективизированных (штриховая линия) электронных состояний. б) Восприимчивость Кюри ионов Co^{3+} . Точки — экспериментальная зависимость [37], сплошная линия — модельный расчет

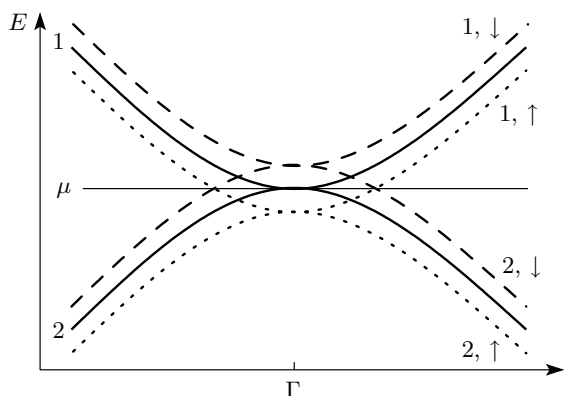


Рис. 9. Эффективная двухзонная модель для рассмотрения намагниченности Паули. В магнитном поле зоны 1 и 2 (сплошные линии) расщепляются на две подзоны (пунктирные и штриховые линии) с противоположными проекциями спина; μ — положение химического потенциала

7. ВЫВОДЫ

Модель Хаббарда призвана описывать переходные металлы, в которых атомные магнитные моменты $3d$ -оболочек частично коллективизируются в кристалле, так что одни и те же d -электроны ответственны и за проводимость (наряду с s -электронами внешних оболочек атомов), и за локальные магнитные моменты. Упрощенная от конкретных деталей, эта модель дает возможность описать самые общие явления в веществах с СЭК. Когда задача со-

стоит в более детальном описании какой-либо узкой группы веществ, модель может быть расширена добавлением многоорбитальности и специфических взаимодействий, например, магнитной анизотропии, спин-орбитального взаимодействия, кристаллического поля и т. д. Различного рода взаимодействия и ковалентность были учтены при рассмотрении свойств и электронной структуры LaCoO_3 . Корректное описание электрона в сильнокоррелированной системе в виде линейной комбинации квазичастичных возбуждений между различными многоэлектронными состояниями позволяет рассчитать и проанализировать поведение зонной структуры. Математическим языком, позволяющим осуществить такой подход, является представление X -операторов Хаббарда. Спектральный вес квазичастичных возбуждений определяется заселенностью локальных многоэлектронных состояний. Так, в случае LaCoO_3 особый интерес представляют внутрищелевые состояния, обусловленные переходами из высокоспинового состояния d^6 -конфигурации в высокоспиновое состояние конфигурации d^5 . С ростом температуры вклад таких состояний становится определяющим, что приводит к уменьшению диэлектрической щели, а в конечном итоге к переходу диэлектрик–металл. Таким образом, несмотря на температурное различие между спиновым переходом ($T = 80\text{--}120 \text{ K}$) и переходом диэлектрик–металл ($T = 500\text{--}600 \text{ K}$), основополагающий механизм этих явлений остается неизменным и обуславливается термической заселенностью высокоспинового состояния ${}^5T_{2g}$.

Авторы выражают благодарность Г. А. Заватскому, М. В. Хаверкорт, С. В. Николаеву и В. А. Гавричкову за обсуждение ряда вопросов, возникших при подготовке статьи. Работа выполнена при финансовой поддержке СОРАН–УРОРАН (интеграционный проект № 40), отделения физических наук РАН (программа 2.3), РФФИ (гранты №№ 09-02-00171-а, 10-02-00251) и фонда «Династия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов и др., УФН **179**, 837 (2009).
2. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, Phys. Rev. Lett. **90**, 227201 (2003).
3. W. Kobayashi, S. Ishiwata, I. Terasaki et al., Phys. Rev. B **72**, 104408 (2005).
4. Y. Morimoto, M. Takeo, X. J. Liu et al., Phys. Rev. B **58**, R13334 (1998).
5. D. Phelan, Despina Louca, S. Rosenkranz et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 027201 (2006).
6. J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener et al., Phys. Rev. B **71**, 014443 (2005).
7. V. P. S. Awana, J. Nakamura, M. Karppinen et al., J. Magn. Magn. Mater. **250**, 6 (2002).
8. Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, С. R. Michel и др., ФТТ **49**, 1427 (2007).
9. A. Podlesnyak, M. Russina, A. Furrer et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 247603 (2008).
10. V. G. Bhide, D. S. Rajoria, G. Rama Rao et al., Phys. Rev. B **6**, 1021 (1972).
11. S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi et al., Phys. Rev. B **53**, R2926 (1996).
12. M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori et al., Phys. Rev. B **47**, 16124 (1993).
13. K. Asai, P. Gehring, H. Chou et al., Phys. Rev. B **40**, 10982 (1989).
14. S. Yamaguchi, Y. Okimoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **54**, R11022 (1996).
15. M. W. Haverkort, arXiv:cond-mat/0505214v1.
16. С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **134**, 172 (2008).
17. S. G. Ovchinnikov and I. S. Sandalov, Physica C **161**, 607 (1989).
18. M. M. Korshunov, V. A. Gavrichkov, S. G. Ovchinnikov et al., Phys. Rev. B **72**, 165104 (2005).
19. H. Lehman, Nuovo Cim. **11**, 342 (1954).
20. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, Физматгиз, Москва (1962).
21. Д. Н. Зубарев, УФН **71**, 71 (1960).
22. Ю. С. Орлов, С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **136**, 377 (2009).
23. Р. О. Зайцев, ЖЭТФ **70**, 1100 (1976).
24. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, *Квазичастицы в сильнокоррелированных системах*, СО РАН, Новосибирск (2001).
25. Ю. А. Изюмов, М. И. Кацнельсон, Ю. Н. Скрябин, *Магнетизм коллективизированных электронов*, Физматгиз, Москва (1994).
26. O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
27. P. G. Radaelly and S. W. Cheong, Phys. Rev. B **66**, 094408 (2002).
28. V. I. Anisimov et al., Phys. Rev. B **71**, 125119 (2005).
29. Z. Ropka and R. J. Radwanski, Phys. Rev. B **67**, 172401 (2003).
30. S. Noguchi, S. Kawamata, and K. Okuda, Phys. Rev. B **66**, 094404 (2002).
31. T. Vogt, J. A. Hriljac, N. C. Hyatt et al., Phys. Rev. B **67**, 140401 (2003).
32. R. J. Radwanski and Z. Ropka, arXiv:cond-mat/0404713v1.
33. K. Asai, O. Yokokura, and N. Nishimori, Phys. Rev. B **50**, 3025 (1994).
34. M. J. R. Hoch, S. Nellutla, J. van Tol et al., Phys. Rev. B **79**, 214421 (2009).
35. M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, J. Sol. St. Chem. **116**, 224 (1995).
36. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, т. 2, Мир, Москва (1979).
37. J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener et al., Phys. Rev. B **71**, 014443 (2005).