

На правах рукописи

Орлов Юрий Сергеевич

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИЛЬНО  
КОРРЕЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ СО СПИНОВЫМ КРОССОВЕРОМ.

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Красноярск-2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: профессор, доктор физико-математических наук  
Овчинников С.Г.

Официальные оппоненты: профессор, доктор физико-математических наук  
Вальков В.В.,  
профессор, доктор физико-математических наук  
Иванова Н.Б.

Ведущая организация: Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН  
г. Москва

Защита состоится « 25 » февраля 2011 г. в 14.30 час. на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 при Учреждении Российской академии наук Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок 50, строение № 38 Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

Автореферат разослан « 25 » января 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук

Втюрин А.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Кобальт-оксидные соединения на основе  $\text{LaCoO}_3$  уже более полувека привлекают к себе внимание исследователей как материалы с разнообразными и уникальными физическими свойствами, среди которых выделяются гигантское магнетосопротивление, аномальное поведение магнитной восприимчивости, термоэдс, тепловое расширение кристаллической решетки, а также переходы металл – диэлектрик. Многообразие нетривиальных физических эффектов проявляется в соединениях этого ряда при изо- и иновалентном замещении редкоземельного элемента. Изучение и объяснение свойств кобальтитов как систем с сильными электронными корреляциями является одним из наиболее приоритетных направлений современной физики конденсированных сред. Сложные оксиды кобальта проявляют тесную взаимосвязь между структурными, магнитными и транспортными свойствами.

В последнее время рост интереса к оксидам кобальта обусловлен также перспективами их практического применения. Соединения на основе  $\text{LnCoO}_3$ , где Ln обозначает лантан (La) или лантаноид (Gd, Ho, Eu, Sm и т.д.), могут быть использованы в качестве элементов твердотельных источников питания (SOFCs), катализаторов, газовых сенсорах. Значительная термоэдс, наблюдаемая в кобальтитах редкоземельных металлов, позволяет рассматривать их как альтернативу традиционным полупроводниковым термоэлектрическим материалам.

Несмотря на полувековую историю изучения кобальт-оксидных соединений, вопросы о природе и степени устойчивости, как основного, так и вышележащих электронных состояний и в настоящее время остаются предметом дискуссий. Во многих случаях спиновое состояние иона кобальта изменяется с температурой и давлением. Этот переход сопровождается изменением транспортных, структурных и магнитных свойств.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных проблемам магнитной восприимчивости и переходу диэлектрик – металл в  $\text{LaCoO}_3$ , следует признать отсутствие консенсуса, как в теоретических, так и в

экспериментальных работах. Это означает необходимость дальнейших исследований. В данной работе предлагается 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.

**Целью данной работы** явилось:

1. Развитие обобщенного метода сильной связи для расчета электронной структуры оксидов переходных металлов при наличии кроссоверов многоэлектронных термов.
2. Рассчитать электронную структуру  $\text{LaCoO}_3$  в рамках метода LDA+GTB с полным учетом электронных корреляций, спин-орбитального взаимодействия и ковалентности.
3. Описать механизм спинового кроссовера и перехода диэлектрик – металл в  $\text{LaCoO}_3$ .
4. Проанализировать поведение зонной структуры  $\text{LaCoO}_3$  при наличии сильного магнитного поля, обуславливающего кроссовер низко- и высокоспинового термов.

**Научная новизна:**

1. Рассчитана температурная зависимость электронной структуры  $\text{LaCoO}_3$ . Показано возникновение внутрищелевых состояний при конечной температуре внутри запрещенной зоны.
2. В рамках единого подхода удалось описать магнитные и электронные свойства  $\text{LaCoO}_3$ .
3. Для сколь угодно малых температур получен переход диэлектрик – металл с ростом магнитного поля.

**Научная и практическая ценность.** Предложен способ построения собственных волновых функций многоэлектронных термов иона переходного

металла в кристаллическом поле с учетом полного гамильтониана электрон-электронного взаимодействия, ковалентности и спин-орбитального взаимодействия. Сконструированный многоэлектронный базис позволяет рассматривать реальные многоорбитальные системы с различными взаимодействиями и возможными спиновыми кроссоверами при изменении внешних условий с помощью обобщенной многозонной модели Хаббарда и применять к их исследованию многие методы, развитые для модели Хаббарда, в частности, обобщенный метод сильной связи для расчета зонной структуры квазичастиц.

Получена рекуррентная формула для вычисления матричных элементов оператора кулоновского взаимодействия между многоэлектронными состояниями с учетом эффектов ковалентности.

**Достоверность** полученных результатов достигнута применением адекватной и реалистичной обобщенной модели Хаббарда, построенной на базисе состояний многоэлектронных термов  $d^{n-1}$ ,  $d^n$  и  $d^{n+1}$  конфигураций, использованием хорошо развитого математического аппарата теории кристаллического поля и теории поля лигандов, а так же хорошим согласием теоретически рассчитанных и экспериментальных данных.

**Положения, вносимые на защиту:**

1. Метод построения многоэлектронных состояний  $\text{MeO}_6$  кластера с учетом сильных корреляций, ковалентности и спин-орбитального взаимодействия.
2. Продемонстрирована принципиальная возможность стабилизации промежуточнospинового состояния  $d^6$  иона за счет эффектов ковалентности.
3. Рассчитана электронная структура  $\text{LaCoO}_3$  методом LDA+GTB.
4. Объяснены аномалии магнитных свойств и переход диэлектрик – металл в  $\text{LaCoO}_3$ .
5. Предсказаны большое магнитосопротивление и переход диэлектрик – металл в  $\text{LaCoO}_3$  в сильном магнитном поле.

**Апробация работы.** Основные результаты работы обсуждались на международных конференциях: “XXXI Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка-2006»” (Кыштым-2006), “XXXIII Международная зимняя школа физиков – теоретиков «Коуровка-2010»” (Новоуральск-2010), на всероссийских конференциях: “Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ»” (Уфа-2007), “VII Сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и смежным проблемам «Окно»” (Новосибирск-2009), “XXXVII Межвузовская региональная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «НКСФ»” (Красноярск-2008), “VIII Сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и смежным проблемам «Окно»” (Красноярск-2010), а также докладывались на научных семинарах Института Физики СО РАН и ФИАН.

**Публикации:** Основные результаты диссертации изложены в 6 печатных работах, из них 5 статей в центральных рецензируемых журналах и 1 работа в трудах международной конференции.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 109 страницах, содержит 29 рисунков, 3 таблицы и список литературы из 136 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** отражена актуальность темы диссертации. Отмечено многообразие свойств и уникальность исследуемого соединения и соединений на его основе.

**Первая глава** является введение в проблему электронной структуры перовскитных редкоземельных кобальтитов. В ней приводится обзор основных сведений, и содержатся различные экспериментальные данные. Первая глава носит обзорный характер и посвящена описанию используемого метода расчета электронной структуры [1, 2], сочетающего технику Х-операторов Хаббарда и построение собственных многоэлектронных волновых функций  $MeO_6$ -кластера (Me – переходный металл). Приведено краткое изложение теории

кристаллического поля [3-5], содержащей необходимый математический аппарат. Во втором параграфе первой главы сформулированы цели и задачи работы. Остальные главы представляют собой оригинальные результаты.

**Во второй главе** изложен метод построения собственных многоэлектронных состояний  $\text{MeO}_6$ -кластера с учетом сильных электронных корреляций, спин-орбитального взаимодействия и ковалентности. Комплекс  $\text{MeO}_6$  описывается как смесь состояний ионных  $d^N(S\Gamma)$  и ковалентных с  $R$  дырками в анионной подсистеме  $d^{N+R}\underline{L}^R(S\Gamma)$ ,  $R=1,2,\dots,10-N$  или  $e_g^l(S_1\Gamma_1)t_{2g}^m(S_2\Gamma_2)S\Gamma$  и  $e_g^{l+n}(S'_1\Gamma'_1)t_{2g}^{m+k}(S'_2\Gamma'_2)\{\tilde{S}_1\tilde{\Gamma}_1\}\bar{p}_\sigma^n(S_3\Gamma_3)\bar{p}_\pi^k(S_4\Gamma_4)\{\tilde{S}_2\tilde{\Gamma}_2\}S\Gamma$ , где  $m+l=N$ ,  $n+k=R$ . Такая запись означает, что  $l+n$  электронов на  $e_g$ -орбитали формируют состояние  $S'_1\Gamma'_1$ ,  $m+k$  электронов на  $t_{2g}$ -орбитали составляют  $S'_2\Gamma'_2$  в свою очередь  $S'_1\Gamma'_1$  и  $S'_2\Gamma'_2$  формируют  $\tilde{S}_1\tilde{\Gamma}_1$ , точно также состояния лигандов  $\bar{p}_\sigma^n(S_3\Gamma_3)$  и  $\bar{p}_\pi^k(S_4\Gamma_4)$  объединяются в  $\tilde{S}_2\tilde{\Gamma}_2$ , наконец  $\tilde{S}_1\tilde{\Gamma}_1$  и  $\tilde{S}_2\tilde{\Gamma}_2$  формируют полную волновую функцию  $S\Gamma$ . Схема сильного кристаллического поля выбрана нами потому, что она позволяет естественно подойти к проблеме ковалентности, поскольку в кристаллах перемешиваются одноэлектронные волновые функции одинаковой точечной симметрии иона и его лигандов. Символы  $\bar{p}_\sigma$  и  $\bar{p}_\pi$  обозначают дырку на групповых кислородных орбиталях  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -симметрии.

$$\bar{p}_\sigma^n = p_\sigma^{4-n}, \quad \bar{p}_\pi^k = p_\pi^{6-k}.$$

Для построения операторов Хаббарда необходимо знание собственных волновых функций для каждой из рассматриваемой электронной конфигурации  $d^n$ . Волновая функция  $|\Gamma S M M_S\rangle$ , преобразующуюся по строке  $M$  представления  $\Gamma$ , имеющую полный спин  $S$  и проекцию спина  $M_S$  может быть записана в виде:

$$|\Gamma_1 S_1 \Gamma_2 S_2 \Gamma S M M_S\rangle = \sum_{M_1 M_2} \langle \Gamma_1 \Gamma_2 M_1 M_2 | \Gamma M \rangle \sum_{M_{S_1} M_{S_2}} \langle S_1 S_2 M_{S_1} M_{S_2} | S M_S \rangle |\Gamma_1 S_1 M_1 M_{S_1}\rangle |\Gamma_2 S_2 M_2 M_{S_2}\rangle.$$

Коэффициенты  $\langle \Gamma_1 \Gamma_2 M_1 M_2 | \Gamma M \rangle$  в правой части приводят прямое произведение  $\Delta^{\Gamma_1} \times \Delta^{\Gamma_2}$  к квазидиагональному виду и аналогичны по смыслу

коэффициентам векторного сложения. Их называют коэффициентами Клебша – Гордана точечных групп [6].  $\Delta^{\Gamma_1}$  и  $\Delta^{\Gamma_2}$  – матрицы представлений  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ . Здесь также введены  $\langle S_1 S_2 M_{S_1} M_{S_2} | S M_S \rangle$  – коэффициенты Клебша – Гордана для спиновой части волновой функции [7].

Спин-орбитальное взаимодействие рассматривается в формализме фиктивного орбитального момента [8]. При записи собственных функций фиктивного орбитального момента кубического терма ( $T_1$  или  $T_2$ ) используем выражение

$$|\pm 1\rangle = \mp \frac{\bar{X} \pm i\bar{Y}}{\sqrt{2}}, \quad |0\rangle = \bar{Z}. \quad (1)$$

$\bar{X}$ ,  $\bar{Y}$ ,  $\bar{Z}$  – базисные многоэлектронные волновые функции кубического триплетного терма  $T_1$  или  $T_2$ . Тогда выражение для волновых функций различных мультиплетов можно записать в следующем виде

$$|S\Gamma \tilde{J}, \tilde{J}_z\rangle = \sum_{L_z S_z} \langle \bar{L}=1 S, \bar{L}_z S_z | \tilde{J}, \tilde{J}_z \rangle |S\Gamma, \bar{L}_z S_z\rangle, \quad (2)$$

где волновые функции  $|S\Gamma, \bar{L}_z S_z\rangle$  за счет ковалентности даются суперпозицией волновых функций конфигураций  $d^N(S\Gamma)$  и  $d^{N+R}\underline{L}^R(S\Gamma)$ .

Рассмотрим более детально форму волновой функции кубического терма  ${}^5T_{2g}$  (орбитального триплета, происходящего из  ${}^5D$  терма) для иона  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрическом окружении. Под действием спин-орбитальной связи орбитальный триплет с его пятикратным вырождением по спину ( $S=2$ ) расщепляется на триплет, квинтет и септет, как показано на рис. 3. Триплет является самым нижним уровнем.

Для основного уровня  $\tilde{J}=1$  волновые функции состояний с  $\tilde{J}_z = \pm 1$  и  $\tilde{J}_z = 0$  определяются формулами векторного сложения:

$$\begin{aligned} |{}^5T_2 \tilde{J}=1, \tilde{J}_z=0\rangle &= -\sqrt{\frac{2}{5}} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_z=0, S=2, S_z=0\rangle + \\ &+ \sqrt{\frac{3}{10}} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_z=+1, S=2, S_z=-1\rangle + \sqrt{\frac{3}{10}} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_z=-1, S=2, S_z=+1\rangle, \\ |{}^5T_2 \tilde{J}=1, \tilde{J}_z=\pm 1\rangle &= \sqrt{\frac{1}{10}} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_z=\pm 1, S=2, S_z=0\rangle - \\ &- \sqrt{\frac{3}{10}} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_z=0, S=2, S_z=\pm 1\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_z=\mp 1, S=2, S_z=\pm 2\rangle \end{aligned}$$



где компоненты в правой части равны

$$\begin{aligned} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_Z, S=2, S_Z\rangle = & C_1 |t_{2g}^4 ({}^3T_1) e_g^2 ({}^3A_2) {}^5T_{2g} \bar{L}_Z, S_Z\rangle + \\ & + C_2 |t_{2g}^4 ({}^3T_1) [e_g^3 \bar{p}_\sigma] {}^3A_2 {}^5T_{2g} \bar{L}_Z, S_Z\rangle + C_3 \left[ [t_{2g}^5 e_g^2 ({}^3A_2)] {}^4T_1 \bar{p}_\pi {}^5T_{2g} \bar{L}_Z, S_Z \right] \end{aligned}$$

Для примера возьмем  $\bar{L}_Z=0$  и  $S_Z=0$ . Тогда, используя выражение (1),

получим

$$\begin{aligned} |{}^5T_2 \bar{L}=1, \bar{L}_Z=0, S=2, S_Z=0\rangle = & C_1 \frac{1}{\sqrt{6}} d_{\zeta\uparrow}^+ d_{\zeta\downarrow}^+ (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + \\ & + d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+) |0\rangle + \\ & + C_2 \frac{1}{\sqrt{6}} d_{\zeta\uparrow}^+ d_{\zeta\downarrow}^+ (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\downarrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\theta\downarrow}^+] + d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\downarrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\theta\uparrow}^+] + \\ & + d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\uparrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ \bar{p}_{\theta\downarrow}^+] + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\downarrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\theta\uparrow}^+] + \\ & + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\uparrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ \bar{p}_{\theta\downarrow}^+] + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\uparrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ \bar{p}_{\theta\uparrow}^+]) |0\rangle + \\ & + C_3 \frac{1}{\sqrt{6}} d_{\zeta\uparrow}^+ d_{\zeta\downarrow}^+ \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\xi\downarrow}^+ - d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\downarrow}^+) d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ + \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \bar{p}_{\xi\uparrow}^+ - d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\uparrow}^+) d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + \right. \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \bar{p}_{\xi\downarrow}^+ - d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\downarrow}^+) d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\xi\uparrow}^+ - d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\uparrow}^+) d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + \\ & \left. + \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \bar{p}_{\xi\downarrow}^+ - d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\downarrow}^+) d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ + \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\xi\uparrow}^+ - d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\uparrow}^+) d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ \right\} |0\rangle \end{aligned}$$

Индексы  $\theta, \varepsilon$  и  $\zeta, \xi, \eta$  обозначают строки неприводимых представлений  $e_g$  и  $t_{2g}$  соответственно.

Коэффициенты  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  определяются диагонализацией матрицы гамильтониана для  ${}^5T_{2g}$ -терма, в базисе  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ :

$$\varphi_1 = |t_{2g}^4 ({}^3T_1) e_g^2 ({}^3A_2) {}^5T_{2g}\rangle, \varphi_2 = |t_{2g}^4 ({}^3T_1) [e_g^3 \bar{p}_\sigma] {}^3A_2 {}^5T_{2g}\rangle, \varphi_3 = \left[ [t_{2g}^5 e_g^2 ({}^3A_2)] {}^4T_1 \bar{p}_\pi {}^5T_{2g} \right]$$

Сконструированный многоэлектронный базис может использоваться для расчета электронной структуры оксидов переходных металлов, реальных многоорбитальных систем с различными взаимодействиями, в которых имеются кроссоверы многоэлектронных термов с различными спинами.

**Третья глава** посвящена спиновым кроссоверам для  $d^6$ -ионов.

Физика явлений, протекающих в РЗМ-кобальтатах чрезвычайно разнообразна, и очень многие ее вопросы в данный момент не решены до конца. Одним из наиболее важных вопросов является так называемая проблема спинового состояния ионов  $Co^{3+}$  [9]. Так в  $LaCoO_3$  многочисленные и самые современные исследования до сих пор не дали однозначного свидетельства в

пользу реализации IS- или HS-состояния в промежуточной области температур 100–500K. В третьей главе приведено краткое описание состояния проблемы и сравнение различных результатов. Продемонстрирована принципиальная возможность стабилизации промежуточно-спинового состояния  $d^6$  иона. В расчете находятся собственные значения и волновые функции состояний LS, IS и HS (многоэлектронных термов  $^1A_1$ ,  $^3T_1$  и  $^5T_2$  соответственно) конфигурации  $d^6$ , представленной в виде суперпозиции  $d^6 + d^7\bar{L}$ . Схема уровней сильно зависит от параметров гамильтониана, однако существует область, для которой получена последовательность LS-IS-HS кроссоверов (рис. 1).

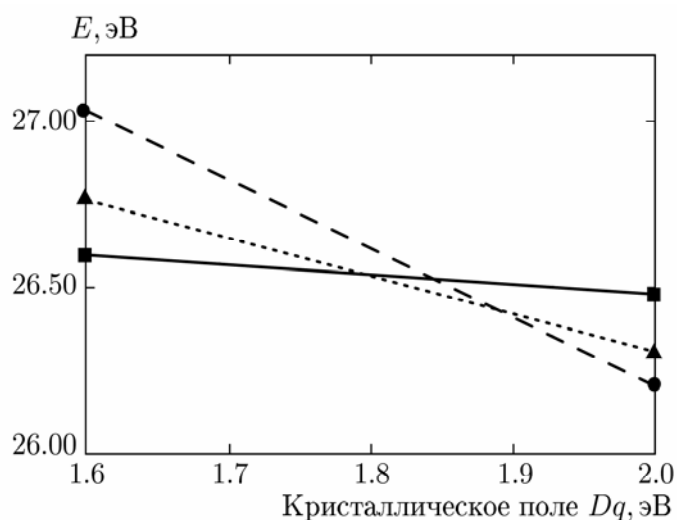


Рис. 1. Стабилизация IS-состояния при учете ковалентности для иона  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{CoO}_6$ -октаэдре.

Необходима отметить, что полученная схема уровней (рис. 1) может рассматриваться как результат более последовательных вычислений с явным учетом эффектов ковалентности и сильных электронных корреляций, однако вряд ли соответствует действительности в  $\text{LaCoO}_3$ , поскольку противоречит результатам ЭПР [10, 11]. Величина g-фактора ( $g=3,4$ ) соответствует высокоспиновому состоянию. Иными словами отмеченная область параметров, при которых удастся стабилизировать промежуточнospиновое состояние не соответствует таковым в  $\text{LaCoO}_3$ .

Второй параграф третьей главы посвящен магнитному переходу в магнетите  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , индуцированному давлением. В совместной с нами работе [12]

группой ученых из синхротронного центра Аргонской национальной лаборатории были проделаны XMCD (synchrotron – based x – ray magnetic circular dichroism) измерения при различных давлениях и температурах для исследования магнитных свойств магнетита. XMCD измерения обнаружили магнитный переход в районе 12–16 .

Мы рассмотрели несколько возможных вариантов объяснения магнитного перехода, и пришли к выводу о смене спинового состояния (высокоспинового HS и промежуточнospинового IS) иона  $\text{Fe}^{2+}$ , находящегося в октаэдрическом окружении. Это предположение подтверждено независимыми XES (x-ray emission spectroscopy) измерениями и нашими теоретическими кластерными вычислениями. Рассчитанная схема уровней представлена на рис.2.

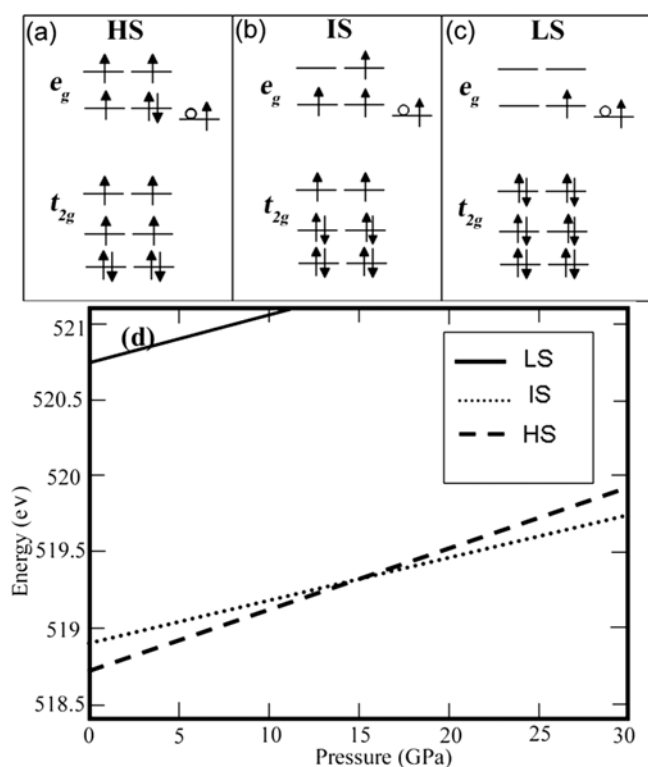


Рис. 2. Схема  $d^6 + d^7 L$  конфигурации иона  $\text{Fe}^{2+}$  в (a) высокоспиновом состоянии (HS  $S=2$ ), (b) промежуточнospиновом (IS  $S=1$ ) и (c) низкоспиновом (LS  $S=0$ ). (d) энергетическая схема уровней.

Здесь при  $P=0$  основным является высокоспиновое HS состояние, а при увеличении давления до 15 происходит кроссовер HS – IS. Расчеты для  $\text{Fe}^{3+}$

в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении показали, что высокоспиновый терм HS иона  $\text{Fe}^{3+}$  остается стабильным вплоть до 50 .

**В четвертой главе** предложен механизм перехода диэлектрик – металл, наблюдаемого в  $\text{LaCoO}_3$  в области температуры от 500 до 600K. Для этого методом LDA+GTB [2], представляющим реализацию идей Хаббарда для многоэлектронных и многоорбитальных систем, была рассчитана электронная структура  $\text{LaCoO}_3$  при конечных температурах. На рис. 3 приведен необходимый набор низкоэнергетических термов  $d^n$  ( $n=5,6,7$ ) конфигураций иона кобальта в октаэдрическом поле. Положение многоэлектронных термов конфигурации  $d^6$  ( $N_e = 6$  на рисунке) соответствует работе [11].

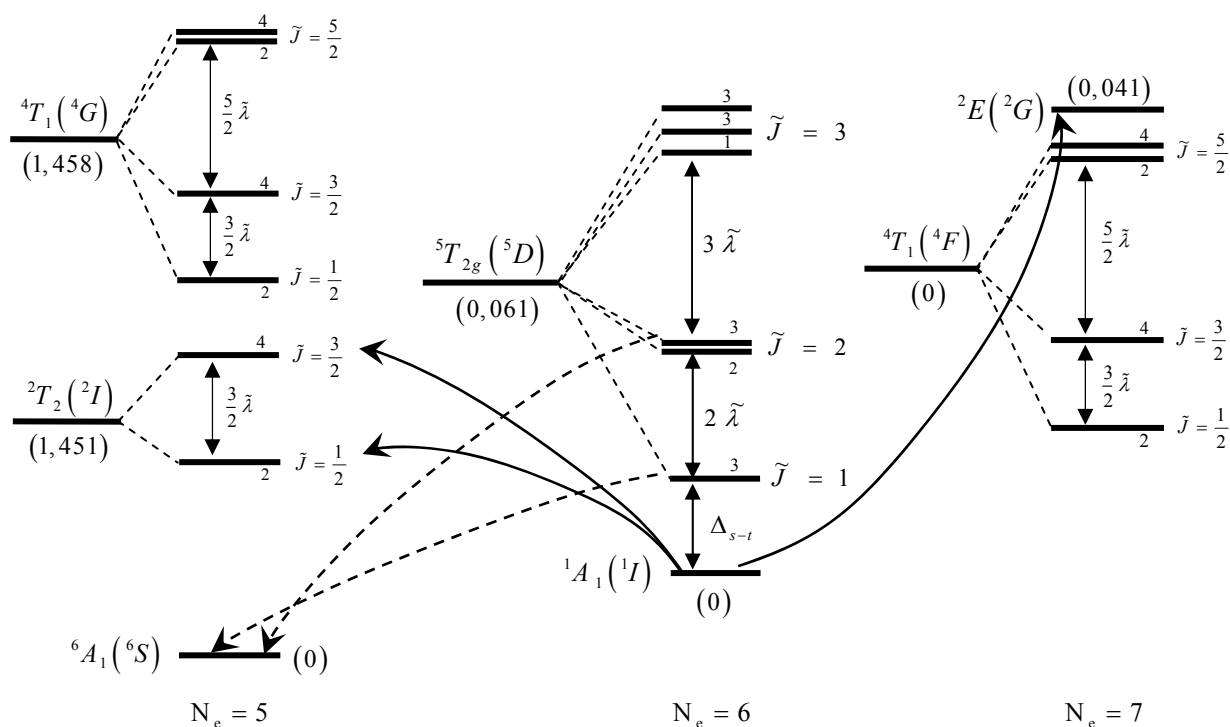


Рис. 3. Набор низкоэнергетических термов для  $d^{N_e}$ ,  $N_e = 5, 6, 7$  электронных конфигураций в кристаллическом поле. При  $T = 0\text{K}$  заселен только основной низкоспиновый синглет  ${}^1A_1$  ( $N_e = 6$ ). Фермиевские возбуждения, формирующие дно зоны проводимости и потолок валентной зоны обозначены сплошными линиями. Пунктирными линиями отмечены переходы, ответственные за формирование внутрищелевых состояний с ростом температуры. Их спектральный вес определяется заселенностью возбужденного высокоспинового состояния конфигурации  $d^6$ . В скобках указаны величины энергии термов относительно нижнего для каждой конфигурации в единицах , при этом для каждого из трех подпространств гильбертова пространства выбрано свое начало отсчета энергии.

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. 3 (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  $\Omega_{v_1} = E(d^6, {}^1A_1) - E(d^5, {}^2T_2, \tilde{J} = 1/2)$  и  $\Omega_{v_2} = E(d^6, {}^1A_1) - E(d^5, {}^2T_2, \tilde{J} = 3/2)$  формируют валентную зону, а переходы  $d^6 {}^1A_1 \rightarrow d^7 {}^2E$ ,  $\Omega_c = E(d^7, {}^2E) - E(d^6, {}^1A_1)$  – зону проводимости см. рис. 4.

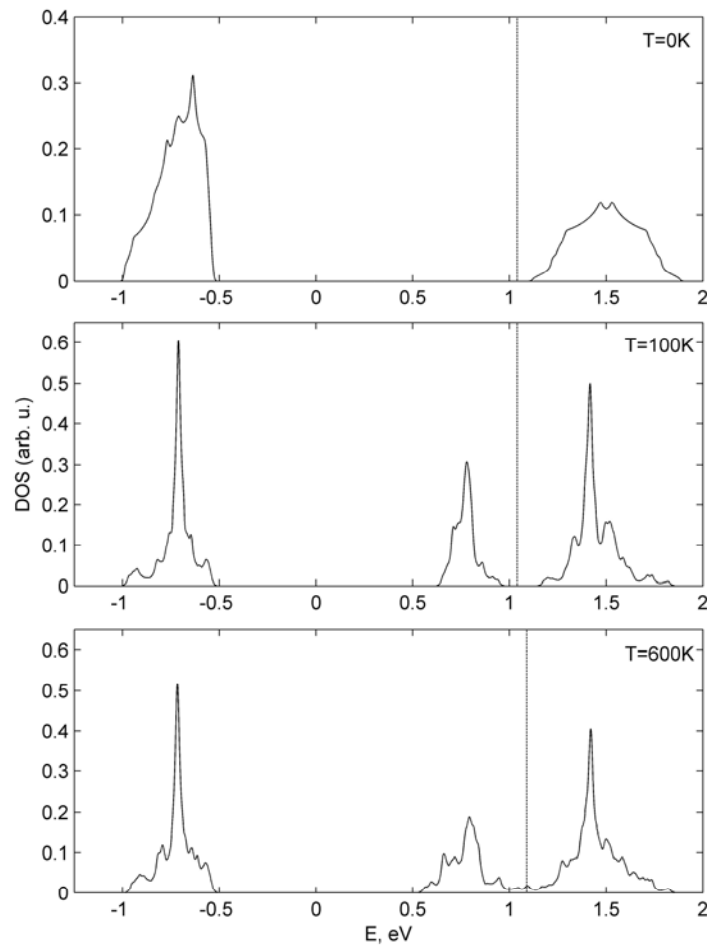


Рис. 4. Плотность состояний для трех характерных значений температуры. При  $T = 0K$ ,  $\text{LaCoO}_3$  – диэлектрик с шириной щели  $E_g \approx 1,5$ . При  $T = 100K$  – рост внутрищелевых состояний, а при  $T = 600K$  зонная структура уже имеет металлический тип. Пунктирной линией показано положение химического потенциала.

Энергии переходов определяют положение центров зон. Валентная зона является полностью заполненной, а химический потенциал лежит в щели

шириной  $E_g \approx 1,5$  . Очевидно, что зоны  $\Omega_{V1,2}$  и  $\Omega_C$  являются аналогами нижней (ЛНВ) и верхней (УНВ) Хаббардовских подзон в модели Хаббарда.

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 пунктирными линиями на рис. 3, с энергией  $\Omega_{V1}^* = E(d^6, {}^5T_{2g}, \tilde{J}=1) - E(d^5, {}^6A_1)$  и  $\Omega_{V2}^* = E(d^6, {}^5T_{2g}, \tilde{J}=2) - E(d^5, {}^6A_1)$  ответственны за появление внутрищелевых состояний (величина возбуждений  $\Omega_{V1}^*$  и  $\Omega_{V2}^*$  больше  $\Omega_{V1}$  и  $\Omega_{V2}$ , но меньше  $\Omega_C$ ) и уменьшение диэлектрической щели. Результаты самосогласованного расчета зонной структуры и положения химического потенциала  $\mu$  (пунктирная линия) для температур  $T=100K$  и  $T=600K$  представлены на рис. 4.

Спектральный вес и ширина внутрищелевой зоны пропорциональны заселенности подуровней  $\tilde{J}=1$  и  $\tilde{J}=2$  высокоспинового состояния. При  $T=100K$   $LaCoO_3$  все еще сохраняются диэлектрические свойства, ширина щели составляет немногим более 0,2 . Повышение температуры до  $T_{IMT} \approx 600K$  приводит к тому, что зоны, образованные  $d^6 {}^5T_2 \tilde{J}=1, \tilde{J}=2 \rightarrow d^5 {}^6A_1$ ,  $d^6 {}^5T_2 \tilde{J}=1, \tilde{J}=2 \rightarrow d^7 {}^4T_1 \tilde{J}=1/2, \tilde{J}=3/2, \tilde{J}=5/2$  и  $d^6 {}^1A_1 \rightarrow d^7 {}^2E$  переходами, начинают перекрываться и диэлектрическая щель исчезает вовсе, см. рис. 5 (а),  $LaCoO_3$  приобретает металлические свойства.

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

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT).$$

Здесь  $k$  – постоянная Больцмана,  $E_a$  – энергия активации проводимости. Попробуем с ее помощью описать, насколько это возможно, экспериментально

известное поведение электрического сопротивления  $\text{LaCoO}_3$ . Важно отметить то, что в нашем случае величина щели есть функция температуры, см. рис. 5 (а). Значение  $\sigma_0$  взято из эксперимента при  $T = 800\text{K}$ .

Результаты вычислений и экспериментальные данные [13] для сравнения представлены на рис. 5 (б).

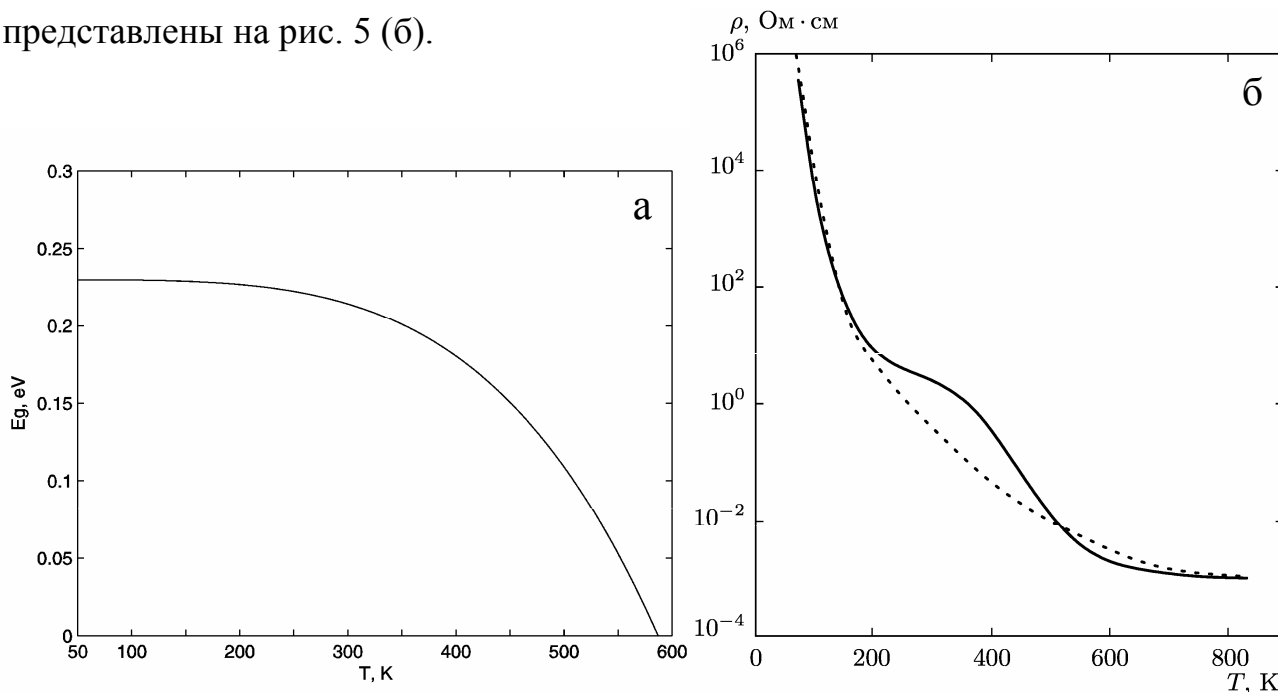


Рис. 5. (а) Зависимость ширины диэлектрической щели  $E_g$  от температуры.  $E_g = 0$  при  $T = T_{MT} \approx 587\text{K}$ . (б) Температурная зависимость сопротивления. Сплошной линией представлены экспериментальные данные [13], пунктирной – полученные теоретически.

Как видно, теоретическая кривая описывает общую закономерность, вклад в сопротивление обусловленный температурной зависимостью концентрации носителей заряда, исключая особенность при  $T \approx 300\text{K}$ . Это отклонение обусловлено дополнительными механизмами рассеяния и взаимодействиями. Так, коэффициент теплового расширения имеет схожую особенность в том же температурном диапазоне [14], а температура Дебая для  $\text{LaCoO}_3$  составляет  $300\text{K}$ , поэтому спин-фононное и электрон-фононное взаимодействия ответственны за наличие расхождения.

Исследована перестройка зонной структуры в  $\text{LaCoO}_3$  во внешнем магнитном поле. Под воздействием внешнего магнитного поля трехкратно вырожденный уровень  $\tilde{J} = 1$  и пятикратно вырожденный уровень  $\tilde{J} = 2$  терма  ${}^5T_2$  конфигурации  $d^6$  расщепятся, как показано на рис. 6. При критическом

значении магнитного поля  $B \approx 65$  [10] происходит кроссовер между основным низкоспиновым орбитальным синглетом  ${}^1A_1$  и подуровнем с эффективным угловым моментом  $\tilde{J}=1$  и проекцией  $m_{\tilde{J}=1}=1$ .

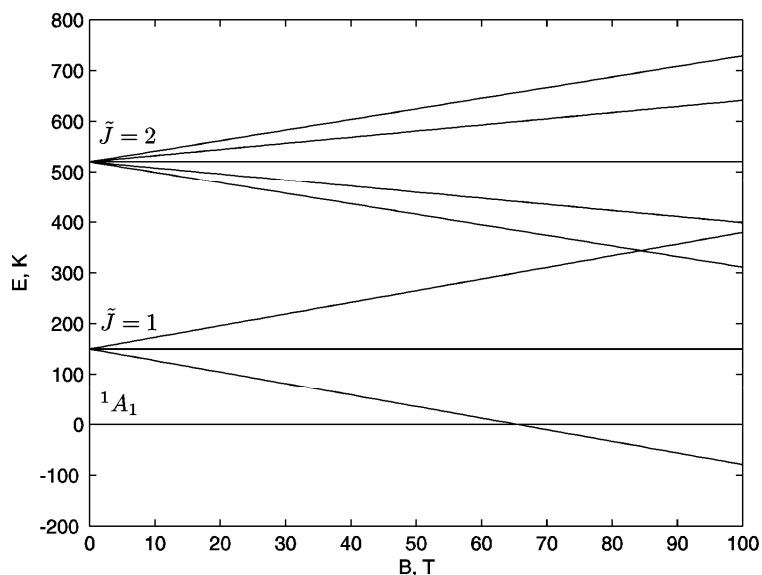


Рис. 6. Энергия низко лежащих состояний иона  $\text{Co}^{3+}$  в магнитном поле.

Пересечение уровней индуцирует магнитный переход, обнаруженный авторами [15] при измерении намагниченности  $\text{LaCoO}_3$ . Величина критического поля соответствует точке перехода. Расщепление уровней в магнитном поле приведет к перераспределению их термической заселенности и, следовательно, к перераспределению спектрального веса квазичастичных возбуждений, образованных переходами из состояний с различной проекцией углового момента  $m_{\tilde{J}=1}=0, \pm 1$  и  $m_{\tilde{J}=2}=0, \pm 1, \pm 2$ . Магнитное поле приводит к снятию вырождения многоэлектронных состояний, поэтому при расчете в схеме ГТВ расщепление уровней учитывается для всех рассматриваемых  $d^{n-1}$ ,  $d^n$  и  $d^{n+1}$  конфигураций. В отличие от внешнего или химического давления магнитное поле приводит к уменьшению энергии перехода синглет-триплет и увеличивает скорость активации внутрищелевых состояний в зонном спектре с ростом температуры.

Особый интерес представляет переход диэлектрик – металл с изменением магнитного поля для сколь угодно малых температур. При температуре  $T=0$  и



магнитном поле меньше критического значения  $B < B_C$  заселен только основной терм низкоспиновый синглет  $^1A_1$ . Зонная структура, образованная переходами (возбуждениями) для валентной зоны  $d^{6^1}A_1 \rightarrow d^5 \ ^2T_2$ ,  $\tilde{J} = 1/2, \tilde{J} = 3/2$  и  $d^{6^1}A_1 \rightarrow d^7 \ ^2E$  для зоны проводимости (сплошные линии на рис. 3), имеет диэлектрическую щель (рис. 4). Однако при  $B > B_C$  основным становится высокоспиновое состояние  $|d^6 \ ^5T_2, \tilde{J} = 1, m_{j=1} = 1\rangle$  (рис. 6). В результате меняется схема формирования хаббардовских фермионов. Квазичастичные переходы  $d^6 \ ^5T_2, \tilde{J} = 1, m_{j=1} = 1 \rightarrow d^7 \ ^4T_1, \tilde{J} = 1/2, \tilde{J} = 3/2, \tilde{J} = 5/2$  и аналогичные для  $d^5(^4T_1)$ , формируют зону проводимости и валентную зону соответственно. Переходы  $d^6 \ ^5T_2, \tilde{J} = 1, m_{j=1} = 1 \rightarrow d^5 \ ^6A_1$ , формирующие внутрищелевые состояния, имеют наибольший спектральный вес, а зонная структура принимает металлический тип (рис. 7)

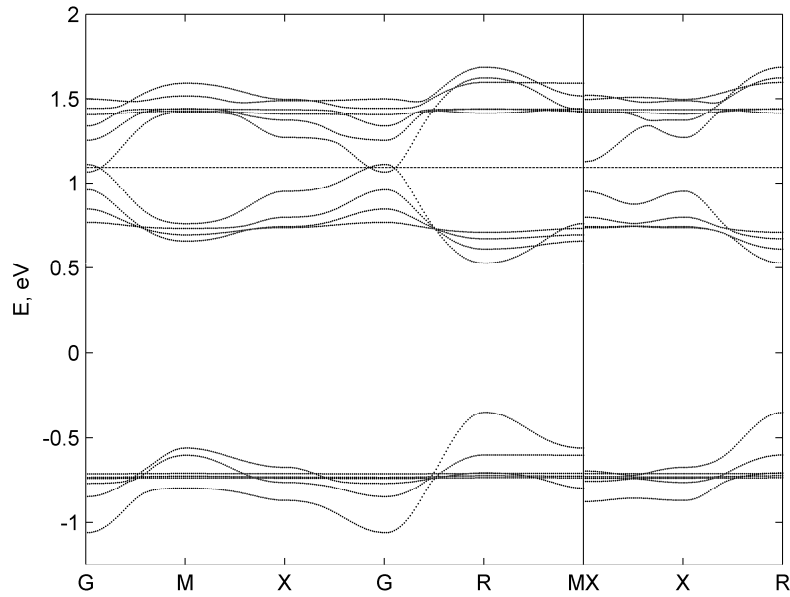


Рис. 7. Квазичастичный спектр при  $T = 0K$  и магнитном поле  $B > B_C$ . Пунктирной линией показано положение химического потенциала.

Поле меньше критического  $B_C \approx 65$  уменьшает диэлектрическую щель в  $\text{LaCoO}_3$ , сдвигая характерную температуру перехода  $T_{IMT}$  из состояния с диэлектрическими в состояние с металлическими свойствами в область

меньших значений и приводит к отрицательному магнитосопротивлению, достигающего по модулю максимального значения при  $T = 300 \div 500\text{K}$  (рис. 8).

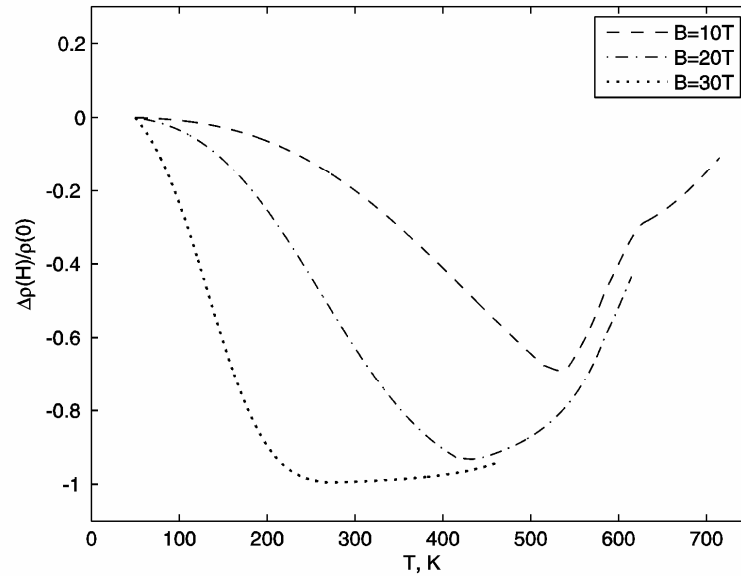


Рис. 8. Температурная зависимость магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho = (\rho(B) - \rho(0))/\rho(0)$  для различных значений магнитного поля.

**В заключении** сформулированы основные результаты и выводы.

**В приложении** приведена рекуррентная формула для вычисления матричных элементов скалярного оператора кулоновского взаимодействия между многоэлектронными состояниями четырехподоболочечной конфигурации  $e_g^l t_{2g}^m p_\sigma^n p_\pi^{M-(l+m+n)}$  ( $M$  – общее число электронов в системе), возникающей при учете ковалентных эффектов. В пределе  $n=0$  при полном числе электронов в системе  $M=l+m$ , соотношение принимает вид рекуррентного соотношения для двухподоболочечного случая  $e_g^l t_{2g}^m$  [16].

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен способ построения собственных волновых функций многоэлектронных термов иона переходного металла в кристаллическом поле с учетом полного гамильтониана электрон-электронного взаимодействия, ковалентности и спин-орбитального взаимодействия. Получена рекуррентная формула для вычисления матричных элементов

оператора кулоновского взаимодействия между многоэлектронными состояниями с учетом эффектов ковалентности. Процедура построения и расчета была продемонстрирована на примере  ${}^5T_{2g}$ -терма для конфигурации  $d^6$  иона переходного металла в октаэдрическом поле. Показан механизм возникновения магнитной анизотропии в S-ионах ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) за счет ковалентного подмешивания в основное состояние состояний с конфигурацией  $d^6\bar{L}$  и ненулевым орбитальным моментом ( $\bar{L}$  – дырка на лигандах).

2. Продемонстрирована принципиальная возможность стабилизации промежуточно-спинового состояния  $d^6$  иона. Показано, что спиновый кроссовер термов с  $S=2$  и  $S=1$  индуцирует новый магнитный переход под давлением в окрестности 15 ГПа в монокристаллах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , обнаруженный методом рентгеновского кругового дихроизма.
3. Методом LDA+GVB рассчитана электронная структура  $\text{LaCoO}_3$ . Показано возникновение внутрищелевых состояний при конечной температуре внутри запрещенной зоны. Спектральный вес этих состояний растет пропорционально степени заполнения возбужденных состояний иона  $\text{Co}^{3+}$ .
4. Заполнение возбужденных высокоспиновых состояний иона  $\text{Co}^{3+}$  приводит к максимуму восприимчивости Кюри при  $T \sim 100\text{K}$  и одновременно приводит к сужению диэлектрической щели, которая обращается в нуль при  $T \sim 600\text{K}$ . Переход в металлическое состояние дает дополнительный пик в восприимчивости за счет появления дополнительной намагниченности от электронов проводимости.
5. Показано, что внешнее магнитное поле уменьшает диэлектрическую щель в  $\text{LaCoO}_3$  и приводит к минимуму магнетосопротивления при  $T = 300 \div 500\text{K}$ . Спиновый кроссовер в поле  $B_c \approx 65$  Тл обуславливает переход диэлектрик – металл с ростом магнитного поля.

**Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

1. С.Г. Овчинников, Ю.С. Орлов, Стабилизация состояния с промежуточным спином за счет ковалентности и особенности магнитной восприимчивости в  $\text{LaCoO}_3$ . // ЖЭТФ.–2007.–Т. 131, в. 3.– С. 485–493.
2. Y. Ding, D. Haskel, S.G. Ovchinnikov, Yu-C. Tseng, Yu.S. Orlov, J.C. Lang, and Ho-kwang Mao, Novel Pressure-Induced Magnetic Transition in Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V. 100. – P. 045508(1-4).
3. Ю.С. Орлов, С.Г. Овчинников, Построение многоэлектронного базиса для моттовских диэлектриков с учетом сильных электронных корреляций, спин-орбитального взаимодействия и ковалентности. // ЖЭТФ. – 2009. – Т. 136, в. 2(8). – С. 377 – 392.
4. С.Г. Овчинников, Ю.С. Орлов, И.А. Некрасов, З.В. Пчелкина, Электронная структура, магнитные свойства и механизм перехода диэлектрик – металл в  $\text{LaCoO}_3$  с учетом сильных электронных корреляций. // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 139, в. 1. – С. 162 – 174.
5. С.Г. Овчинников, Ю.С. Орлов, Магнитосопротивление и переход диэлектрик – металл в  $\text{LaCoO}_3$ , индуцированный сильным магнитным полем. // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т. 92. в. 9. – С. 678 – 682.
6. Ю.С. Орлов, С.Г. Овчинников, Электронная структура  $\text{LaCoO}_3$  при конечных температурах с учетом сильных электронных корреляций и спинового кроссовера с ростом температуры. // Тезисы XXXIII Международной зимней школы физиков-теоретиков «Коуровка-2010» Новоуральск – 22-27 февраля 2010. – С. 128.

**СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. S.G. Ovchinnikov and I.S. Sandalov The band structure of strong-correlated electrons in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  // Physica C.-1989.-V.161.-P.607-617.
2. M.M. Korshunov, V.A. Gavrichkov, S.G. Ovchinnikov et al. Hybrid LDA and generalized tight-binding method for electronic structure calculations of strongly correlated electron systems // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – P. 165104(1-13).

3. Вонсовский С.В., Грум-Гржимайло С.В., Черепанов В.И., Мень А.Н., Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф., Никифоров А.Е. Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d-оболочкой. – Москва: Наука, 1969.
4. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. – М.: Наука, 1977.
5. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.П. Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М.: Наука, 1976.
6. E.P. Wigner In "Quantum Theory of Angular Momentum". – N.Y. - London: Acad. Press, 1965. – 87 p.
7. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц Квантовая механика. – Москва: Физматгиз, 1963.
8. А. Абрагам, Б. Блини Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. – Москва: Мир, 1972.
9. Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов и др. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочения в кобальтатах // УФН. – 2009. – Т. 179. – С. 837-860.
10. S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda et al. Evidence for the excited triplet of  $\text{Co}^{3+}$  in  $\text{LaCoO}_3$  // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66. – P. 094404(1-5).
11. Z. Ropka, R.J. Radwanski  $^5\text{D}$  term origin of the excited triplet in  $\text{LaCoO}_3$  // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67. – P. 172401(1-4).
12. Y. Ding, D. Haskel, S.G. Ovchinnikov et al. Novel Pressure-Induced Magnetic Transition in Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) // Phys. Rev. Lett. - 2008. - V. 100. - P. 045508(1-4).
13. S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi, and Y. Tokura Spin-state transition and high-spin polarons in  $\text{LaCoO}_3$  // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53. – P. R2926-R2929.
14. K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori et al. Neutron-scattering study of the spin-state transition and magnetic correlations in  $\text{LaCoO}_3$  ( $x=0$  and  $0.08$ ) // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 3025-3032.
15. K. Sato, A. Matsuo, K. Kindo et al. Field Induced Spin-State Transition in  $\text{LaCoO}_3$  // J. Phys. Soc. Jpn. – 2009. – V. 78. – P. 093702(1-4).
16. Y. Tanabe and S. Sugano On the Absorption Spectra of Complex Ions. I (II) // J. Phys. Soc. Jap. – 1954. – V. 9. – P. 753-766 (766-779).

---

Подписано в печать 24. 01. 2011

Формат 60x85/ 16. у.-и. л. 1.

Усл. печ. л. 1. Тираж 70. Заказ № 14 .

---

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН

660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН.