ЖЭТФ, 2007, том 131, вып. 3, стр. 485–493 © 2007

СТАБИЛИЗАЦИЯ СОСТОЯНИЯ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ СПИНОМ ЗА СЧЕТ КОВАЛЕНТНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ В $LaCoO_3$

С. Г. Овчинников

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

Ю. С. Орлов

Красноярский государственный университет
660041, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 3 июля 2006 г.

Методом точной диагонализации многоэлектронного гамильтониана многозонной pd-модели для CoO_6-кластера найдены энергии термов со спинами $S = 0$, 1, 2. Показано, что перескоки Co (e_g-орбиталь)–O, формирующие ковалентную σ-связь, понижают энергию состояния с промежуточным спином $S = 1$ (IS) по сравнению с энергией состояния с низким спином $S = 0$ (LS). Построен аналог диаграммы Танабе–Сугано для CoO_6-кластера с учетом ковалентности. Показано, что при определенных параметрах модели состояние с $S = 1$ является основным. Установлено, что повышение температуры приводит к уменьшению кристаллического поля и тем самым способствует переходу основного состояния из LS в IS при $T = 100$ K, а при $T = 550$ K смене основного IS-состояния на состояние с высоким спином $S = 2$ (HS). Магнитная восприимчивость, вычисленная с учетом LS-, IS и HS-состояний, а также того, что для HS-состояния имеется трехкратное орбитальное вырождение t_{2g}-оболочки, приводящее к эффективному орбитальному моменту $L = 1$ и важности спин-орбитального взаимодействия, хорошо согласуется с зависимостью $\chi(T)$ в $LaCoO_3$.

PACS: 71.70.Ch, 74.25.Ha, 75.30.Wx

1. ВВЕДЕНИЕ

Появление высококачественных монокристаллов кобальтитов $RCoO_3$ (где R — редкоземельный ион) и $RBaCo_2O_{5+y}$ ($0 \le y \le 1$) возобновило интерес к этим материалам в последнее время, ранее изучавшихся в виде поликристаллов [1, 2]. В $LaCoO_3$ давно известны две магнитные особенности в восприимчивости $\chi(T)$ в районе температур 100 K и 500 K [1, 3, 8]. Основное состояние $LaCoO_3$ является немагнитным диэлектриком с низкоспиновым (LS) $S = 0$ состоянием Co^{3+} с t_{2g}^6-конфигурацией в кристаллическом поле CoO_6-октаэдра. В окрестности $T = 100$ K происходит переход в парамагнитное состояние, что очевидно из резкого роста $\chi(T)$. Однако спиновое состояние Co^{3+} выше $T = 100$ K долгое время оставалось загадкой. Согласно диаграммам Танабе–Сугано, для d^6-иона (рис. 1) с изменением кристаллического поля $10Dq$ возможен кроссовер между LS- и HS-термами [4]. Эксперименты же указывают скорее на IS-состояние. Для объяснения обеих особенностей была предложена двухстадийная модель [5], согласно которой переход при $T = 100$ K связан с термическим возбуждением иона Co^{3+} из LS- в IS-состояние, а при $T = 500$ K происходит кроссовер из IS- в HS-состояние. Уменьшение объема за счет внешнего гидростатического давления [6, 7] или химического давления при замещении иона La^{3+} на другой R^{3+} меньшего ионного радиуса [8, 9] сдвигает оба спиновых кроссовера в область высоких температур и сближает их между собой, что на языке двухстадийной модели означает уменьшение стабильности IS-состояния. В рамках стандартной модели d^6-иона в кристаллическом поле [4] энергия IS-состояния настолько больше, чем для LS- и HS-состояний, что о термическом заселе-

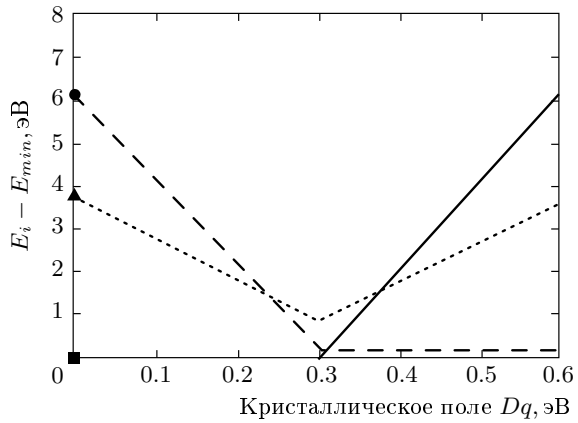

Рис. 1. Диаграмма Танабе–Сугано для иона кобальта в кубическом кристаллическом поле. Сплошная линия, маркированная квадратом, соответствует HS-состоянию, пунктирная линия с треугольником — IS, штриховая линия с кружочком — LS. Вычисления были проделаны для следующих значений параметров: $U_d = 4$ эВ, $U_d = 2.48$ эВ

нии не может быть и речи (см. ниже рис. 1). Отметим также, что выше $T = 500$ K сопротивление заметно понижается, что связывается с плавным переходом диэлектрик–металл [10].

Вопрос об устойчивости IS-состояния активно обсуждается в литературе [6, 9, 11–14]. Поскольку конфигурация IS-состояния $t_{2g}^5 e_g^1$, возникла гипотеза о возможной стабилизации IS-терма относительно LS за счет ковалентности. Действительно, $pd\sigma$-связь e_g-электрона кобальта с p-электронами кислорода сильнее, чем $pd\pi$-связь, характерная для t_{2g}^6-конфигурации LS-состояния. В литературе считается, что эта гипотеза подтверждена расчетами из первых принципов с учетом корреляционных эффектов методом LDA+U [15]. Однако в расчетах LDA+U предполагается расщепление энергий электронных состояний по спину, что может быть оправдано в магнитоупорядоченных веществах. В $LaCoO_3$ нет дальнего магнитного порядка, поэтому доказательство стабилизации IS-состояния, основанное на LDA+U-расчетах, вряд ли можно считать состоятельным. Аналогичная проблема стабильности IS-состояния Co^{3+}-иона в CoO_5 пирамидальных комплексах недавно рассматривалась в работе [16] в рамках теории кристаллического поля с эффективными зарядами ионов, что неявно отражает эффекты ковалентности. Расчеты [16] показали возможность стабилизации IS-состояния в $RBaCo_2O_{5+y}$. Однако явный учет эффектов ковалентности с построением Co–O-орбиталей и одновременно эффектов сильных электронных корреляций, формирующих термы d^n с различными спиновыми и орбитальными моментами, до сих пор не был сделан.

Для достижения этой цели мы делаем точную диагонализацию гамильтониана многозонной pd-модели для CoO_6-кластера. В результате найдены точные многоэлектронные молекулярные орбитали, каждая из которых нумеруется полным числом электронов Co n_d и кислорода n_p, т. е. $n_d + n_p$, а также величиной спина и орбитального момента. Пренебрегая ковалентностью, мы говорим о конфигурации d^6p^6 с разными значениями $S = 0, 1, 2$. Ковалентность приводит к смешиванию конфигураций $d^6p^6 + d^7p^5$ и т. д., из которых и строятся многоэлектронные молекулярные орбитали. Каждая такая орбиталь характеризуется определенным спином S. Сравнение энергий LS-, IS- и HS-состояний многоэлектронных молекулярных орбиталей позволило обнаружить каскад кроссоверов LS→IS и IS→HS и найти область параметров исходного гамильтониана, для которой IS-состояние является основным.

Во второй части работы мы вычисляем магнитную восприимчивость $\chi(T)$ в модели, предполагающей близость по энергии трех термов: LS, IS и HS с основным LS-состоянием, что соответствует $LaCoO_3$. Вычисленная температурная зависимость $\chi(T)$ хорошо согласуется с экспериментальными данными.

2. ТОЧНАЯ ДИАГОНАЛИЗАЦИЯ CoO_6-КЛАСТЕРА

$LaCoO_3$ — диэлектрик с ромбоэдрически искаженной перовскитной структурой. В приведенных ниже расчетах CoO_6-кластер рассматривается как неискаженный октаэдр, однако уже такое приближение позволяет правильно понять физику явления. Малые одноосные вклады в кристаллическое поле могут лишь сдвинуть в меру своей малости границы устойчивости LS-состояния.

Волновые функции и знаки интегралов перескока для CoO_6-кластера показаны на рис. 2 и 3.

Запишем гамильтониан $2p$-электронов кислорода и $3d$-электронов кобальта, используя одновременно дырочное представление для кислорода и электронное для кобальта:

$$H_{tot} = H^{(d)} + H^{(p)} + H^{(pd)} + H^{(pp)}, \qquad (1)$$

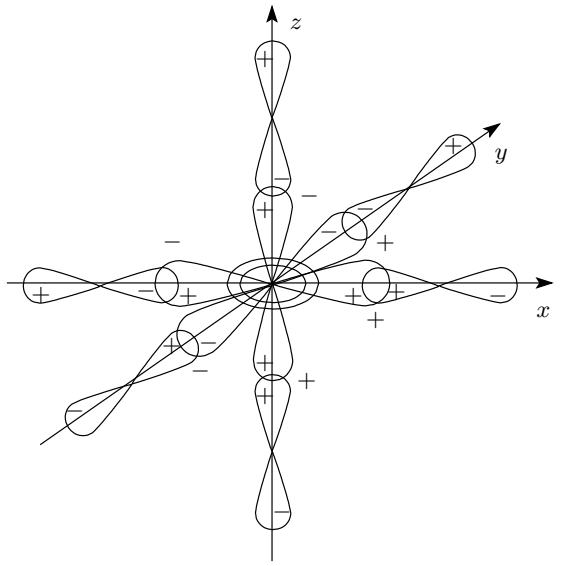

Рис. 2. Атомные орбитали кобальт-кислородного кластера, участвующие в $pd\sigma$-связи

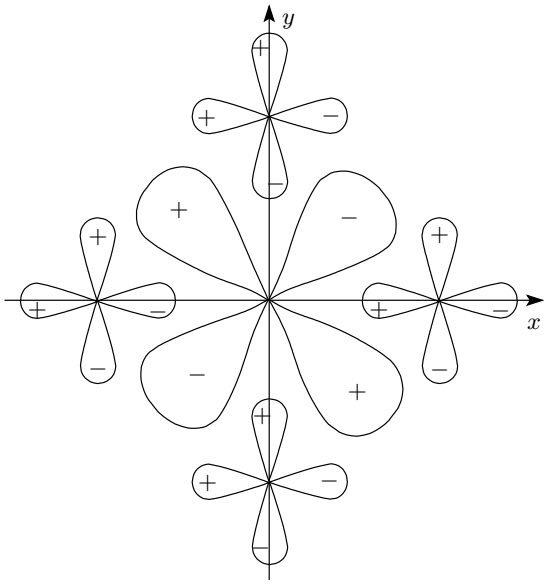

Рис. 3. Атомные орбитали кобальт-кислородного кластера, показанные для плоскости xy (для плоскостей yz и zx картина имеет аналогичный вид), участвующие в $pd\pi$-связи

где

$$H^{(d)} = \sum_{\lambda\sigma}\left[\left(\varepsilon_{d\lambda}-\mu\right)d^{+}_{\lambda\sigma}d_{\lambda\sigma}+\frac{1}{2}U_d n^{\sigma}_{\lambda}n^{-\sigma}_{\lambda}\right]+ \\ + \sum_{\substack{\sigma,\sigma'\\ \lambda>\lambda'}}\left(V_d-\frac{J_d}{2}\right)n^{\sigma}_{\lambda}n^{\sigma'}_{\lambda'}-2J_d\sum_{\lambda>\lambda'}\mathbf{S}_{\lambda}\mathbf{S}_{\lambda'},$$

$$H^{(p)} = \\ = \sum_{i}\sum_{\alpha\sigma}\left[-\left(\varepsilon_{p\alpha}-\mu\right)p^{+}_{i\alpha\sigma}p_{i\alpha\sigma}+\frac{1}{2}U_p n^{\sigma}_{i\alpha}n^{-\sigma}_{i\alpha}\right]+ \\ + \sum_{\substack{\sigma,\sigma'\\ \alpha>\alpha'}}\left(V_p-\frac{J_p}{2}\right)n^{\sigma}_{i\alpha}n^{\sigma'}_{i\alpha'}-2J_p\sum_{\alpha>\alpha'}\mathbf{S}_{i\alpha}\mathbf{S}_{i\alpha'},$$

$$H^{(pd)} = \sum_{i}\sum_{\alpha\lambda\sigma\sigma'}\left(t_{\lambda\alpha}\left(d^{+}_{\lambda\sigma}p^{+}_{i\alpha\sigma}+\text{H.c.}\right)-V_{\lambda\alpha}n^{\sigma}_{\lambda}n^{\sigma'}_{i\alpha}\right),$$

$$H^{(pp)} = \sum_{i,j}\sum_{\alpha\beta\sigma}\left(-t_{\alpha\beta}p^{+}_{i\alpha\sigma}p_{j\beta\sigma}+\text{H.c.}\right).$$

Для дальнейшего удобства и наглядности можно переписать приведенный гамильтониан, используя кислородные молекулярные орбитали, являющиеся линейной комбинацией волновых функций атомов кислорода:

$$b_z = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(-p_z\left(z+\frac{1}{2}\right)+p_z\left(z-\frac{1}{2}\right)\right),$$

$$b = \frac{1}{2}\left(-p_x\left(x-\frac{1}{2}\right)+p_y\left(y+\frac{1}{2}\right)+ \right. \\ \left. + p_x\left(x+\frac{1}{2}\right)-p_y\left(y-\frac{1}{2}\right)\right),$$

$$a = \frac{1}{2}\left(p_x\left(x-\frac{1}{2}\right)+p_y\left(y+\frac{1}{2}\right)- \right. \\ \left. - p_x\left(x+\frac{1}{2}\right)-p_y\left(y-\frac{1}{2}\right)\right),$$

а также b_μ, где $\mu = xy, yz, zx$:

$$b_{xy} = \frac{1}{2}\left(p_y\left(x-\frac{1}{2}\right)+p_x\left(y+\frac{1}{2}\right)- \right. \\ \left. - p_y\left(x+\frac{1}{2}\right)-p_x\left(y-\frac{1}{2}\right)\right),$$

b_{yz} и b_{zx} получаются из b_{xy} с помощью циклической перестановки индексов xyz и a_μ, где $\mu = xy, yz, zx$:

$$a_{xy} = \frac{1}{2}\left(p_y\left(x-\frac{1}{2}\right)-p_x\left(y+\frac{1}{2}\right)- \right. \\ \left. - p_y\left(x+\frac{1}{2}\right)+p_x\left(y-\frac{1}{2}\right)\right).$$

Аналогично, a_{yz} и a_{zx} получаются из a_{xy} с помощью циклической перестановки индексов xyz, но при этом любая последующая перестановка в a_μ должна сопровождаться сменой знака на противоположный при каждом из слагаемых, входящих в линейную комбинацию.

В этом базисе гамильтониан (1) примет следующий вид:

$$H_{tot} = H^{(d)} + H^{(p)} + H^{(pd)}_{Coulomb} + H^{(pd)}_{hop} + H^{(pp)}_{hop}, \quad (2)$$

$$H^{(d)} = \sum_{\lambda,\sigma}\left(\varepsilon_{d\lambda} d^+_{\lambda,\sigma} d_{\lambda,\sigma} + \frac{1}{2} U_d n_{\lambda\sigma} n_{\lambda\bar{\sigma}}\right) + \sum_{\substack{\sigma,\sigma' \\ \lambda>\lambda'}}\left(V_d - \frac{J_d}{2}\right) n^{\sigma}_{\lambda} n^{\sigma'}_{\lambda'} - 2J_d \sum_{\lambda>\lambda'} \mathbf{S}_{\lambda}\mathbf{S}_{\lambda'},$$

$$H^{(p)} = \sum_{\mu,\sigma} -\varepsilon_{b_\mu} b^+_{\mu,\sigma} b_{\mu,\sigma} + \sum_{\sigma} -\varepsilon_b b^+_{\sigma} b_{\sigma} + \sum_{\sigma} -\varepsilon_a a^+_{\sigma} a_{\sigma} + \sum_{\sigma} -\varepsilon_{b_z} b^+_{z,\sigma} b_{z,\sigma} + \sum_{\xi,\sigma}\left(\frac{1}{2} U_p n_{\xi\sigma} n_{\xi\bar{\sigma}}\right) + \sum_{\substack{\sigma,\sigma' \\ \xi>\xi'}}\left(V_p - \frac{J_p}{2}\right) n^{\sigma}_{\xi} n^{\sigma'}_{\xi'} - 2J_p \sum_{\xi>\xi'} \mathbf{S}_{\xi}\mathbf{S}_{\xi'},$$

$$H^{(pd)}_{Coulomb} = \sum_{\substack{\sigma,\sigma' \\ \lambda,\xi}} (-V_{pd}) n^{\sigma}_{\lambda} n^{\sigma'}_{\xi},$$

$$H^{(pd)}_{hop} = \sum_{\mu} H^{(pd)}_{\mu} + H^{(pd)}_{d_x} + H^{(pd)}_{d_z},$$

$$H^{(pd)}_{\mu} = 2\sum_{\sigma} t^{\pi}_{pd}\left(d^+_{\mu,\sigma} b^+_{\mu,\bar{\sigma}} + \text{H.c.}\right),$$

$$H^{(pd)}_{d_x} = 2\sum_{\sigma} t^{\sigma}_{pd}\left(d^+_{x,\sigma} b^+_{\bar{\sigma}} + \text{H.c.}\right),$$

$$H^{(pd)}_{d_z} = 2\sum_{\sigma} \frac{t^{\sigma}_{pd}}{\sqrt{3}}\left(d^+_{z,\sigma} a^+_{\bar{\sigma}} + \text{H.c.}\right) + \sqrt{2}\sum_{\sigma} t'^{\sigma}_{pd}\left(d^+_{z,\sigma} b^+_{z,\bar{\sigma}} + \text{H.c.}\right),$$

$$H^{(pp)}_{hop} = \sum_{\mu} H^{(pp)}_{\mu} + H^{(pp)}_{xyz},$$

$$H^{(pp)}_{\mu} = -2\sum_{\sigma} t^{\pi}_{pp} b^+_{\mu,\sigma} b_{\mu,\sigma} + 2\sum_{\sigma} t^{\pi}_{pp} a^+_{\mu,\sigma} a_{\mu,\sigma} - \frac{1}{3}\left\{2\sum_{\sigma} t^{\pi}_{pp} a^+_{\sigma} a_{\sigma} - 2\sum_{\sigma} t^{\pi}_{pp} b^+_{\sigma} b_{\sigma}\right\},$$

$$H^{(pp)}_{xyz} = 2\sqrt{2}\sum_{\sigma} t^{\pi}_{pp}\left(a^+_{\sigma} b_{z,\sigma} + \text{H.c.}\right).$$

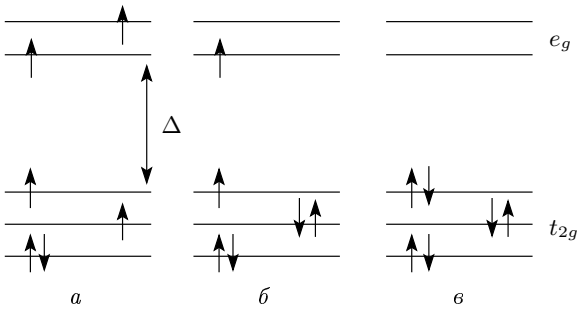

Рис. 4. Состояния с высоким спином (*а*), промежуточным спином (*б*) и низким спином (*в*)

Здесь первые два слагаемых описывают энергию d-электронов кобальта и p-дырок кислорода с учетом кулоновских взаимодействий: хаббардовского отталкивания U_d (U_p), межорбитального внутриатомного и внутримолекулярного кулоновского отталкивания V_d (V_p) и хундовского обменного взаимодействия J_d (J_p). Индексы λ и ξ соответствуют различным атомным орбиталям кобальта и кислородным молекулярным орбиталям $\lambda = (t, e)$, $t = xy, yz, zx$; $e = x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$; $\xi = b, a, b_z, b_\mu, a_\mu$. Третье и четвертое слагаемые описывают pd-перескоки и кулоновское взаимодействие V_{pd} между дырками и электронами. Последнее слагаемое соответствует pp-перескокам.

В электронейтральном $La^{3+}Co^{3+}O^{2-}_3$ ион кобальта может находиться в трех различных спиновых состояниях (рис. 4), в HS ($t^4_{2g}e^2_g, S = 2$), IS ($t^5_{2g}e^1_g, S = 1$) и LS ($t^6_{2g}e^0_g, S = 0$). Формирование того или иного состояния зависит от баланса между энергией расщепления в кристаллическом поле, Δ, и энергией внутриатомного обменного взаимодействия J. Начальной ионной конфигурацией является $d^6p^6_N$ (6 электронов на кобальте и по 6 электронов на каждом из $N = 6$ атомов кислорода), но за счет перекрытия волновых функций $d_{x^2-y^2} \equiv d_x, d_{3z^2-r^2} \equiv d_z, d_{xy}, d_{zy}, d_{xz}$ с кислородными молекулярными орбиталями и наличия свободных мест, не запрещенных принципом Паули, возможны перескоки электронов с образованием дырок на молекулярных орбиталях и рождением электронов на узле кобальта. Тем самым становится возможным появление помимо исходной $d^6p^6_6$, еще и $d^7p^5p^6_5$, $d^8p^5_2p^6_4$, $d^8p^4p^6_5$ и т. д. электронных конфигураций. Каждое из трех спиновых состояний имеет свой собственный набор базисных векторов, являющихся различными комбинациями размещений дырок и электронов по взаимнооднозначным состояниям. Их

можно выписать в явном виде, используя представление чисел заполнения.

Так, в случае HS-состояния для $d^6p_6^6$-конфигурации будем иметь следующую совокупность:

$$e^+_{1\sigma}e^+_{2\sigma}t^+_{1\sigma}t^+_{2\sigma}t^+_{3\sigma}t^+_{j\bar{\sigma}}|\mathrm{vac}\rangle, \quad j=1,2,3,$$

где $|\mathrm{vac}\rangle = |d^0p^6L_a^{3+}\rangle$. Для $d^7p^5p_5^6$-конфигурации в случае $j=1$ имеем несколько вариантов размещения дополнительного d-электрона и кислородной дырки:

1) $e^+_{1\uparrow}e^+_{2\uparrow}t^+_{1\uparrow}t^+_{2\uparrow}t^+_{3\uparrow}t^+_{1\downarrow}b^+_{yz\uparrow}|\mathrm{vac}\rangle = |\mathrm{HS}, d^7p^5p_5^6(1)\rangle$,
2) $-e^+_{1\uparrow}e^+_{2\uparrow}t^+_{1\uparrow}t^+_{2\uparrow}t^+_{3\uparrow}t^+_{3\downarrow}t^+_{1\downarrow}b^+_{zx\uparrow}|\mathrm{vac}\rangle = |\mathrm{HS}, d^7p^5p_5^6(2)\rangle$,
3) $-e^+_{1\uparrow}e^+_{1\downarrow}e^+_{2\uparrow}t^+_{1\uparrow}t^+_{2\uparrow}t^+_{3\uparrow}t^+_{1\downarrow}b^+_{\uparrow}|\mathrm{vac}\rangle = |\mathrm{HS}, d^7p^5p_5^6(3)\rangle$,
4) $e^+_{1\uparrow}e^+_{2\uparrow}e^+_{2\downarrow}t^+_{1\uparrow}t^+_{2\uparrow}t^+_{3\uparrow}t^+_{1\downarrow}a^+_{\uparrow}|\mathrm{vac}\rangle = |\mathrm{HS}, d^7p^5p_5^6(4)\rangle$,
5) $e^+_{1\uparrow}e^+_{2\uparrow}e^+_{2\downarrow}t^+_{1\uparrow}t^+_{2\uparrow}t^+_{3\uparrow}t^+_{1\downarrow}b^+_{z\uparrow}|\mathrm{vac}\rangle = |\mathrm{HS}, d^7p^5p_5^6(5)\rangle$.

В случае LS-состояния для $d^6p_6^6$-конфигурации имеется основное состояние (рис. 4*в*):

$$|0\rangle = t^+_{1\uparrow}t^+_{1\downarrow}t^+_{2\uparrow}t^+_{2\downarrow}t^+_{3\uparrow}t^+_{3\downarrow}|\mathrm{vac}\rangle,$$

а для конфигурации $d^7p^5p_5^6$ находим

1) $e^+_{1\uparrow}b^+_{\downarrow}|0\rangle = |\mathrm{LS}, d^7p^5p_5^6(1)\rangle$,
2) $e^+_{1\downarrow}b^+_{\uparrow}|0\rangle = |\mathrm{LS}, d^7p^5p_5^6(2)\rangle$,
3) $e^+_{2\uparrow}a^+_{\downarrow}|0\rangle = |\mathrm{LS}, d^7p^5p_5^6(3)\rangle$,
4) $e^+_{2\downarrow}a^+_{\uparrow}|0\rangle = |\mathrm{LS}, d^7p^5p_5^6(4)\rangle$,
5) $e^+_{2\uparrow}b^+_{z\downarrow}|0\rangle = |\mathrm{LS}, d^7p^5p_5^6(5)\rangle$,
7) $e^+_{2\downarrow}b^+_{z\uparrow}|0\rangle = |\mathrm{LS}, d^7p^5p_5^6(6)\rangle$.

Для IS-состояния $d^6p_6^6$ имеется шесть термов (рис. 4*б*)

$$e^+_{i\sigma}t_{j\bar{\sigma}}|0\rangle, \quad i=1,2, \quad j=1,2,3.$$

Для IS-состояния $d^7p^5p_5^6$ генерируются термы

1) $-e^+_{2\uparrow}b^+_{xy\uparrow}|0\rangle = |\mathrm{IS}, d^7p^5p_5^6(1)\rangle$,
2) $e^+_{1\uparrow}e^+_{2\uparrow}t_{1\downarrow}b^+_{\downarrow}|0\rangle = |\mathrm{IS}, d^7p^5p_5^6(2)\rangle$,
3) $e^+_{1\downarrow}e^+_{2\uparrow}t_{1\downarrow}b^+_{\uparrow}|0\rangle = |\mathrm{IS}, d^7p^5p_5^6(3)\rangle$, для $i=2$, $j=1$,
4) $-e^+_{2\uparrow}e^+_{2\downarrow}t_{1\downarrow}a^+_{\uparrow}|0\rangle = |\mathrm{IS}, d^7p^5p_5^6(4)\rangle$,
5) $-e^+_{2\uparrow}e^+_{2\downarrow}t_{1\downarrow}b^+_{z\uparrow}|0\rangle = |\mathrm{IS}, d^7p^5p_5^6(5)\rangle$

либо

$$\begin{cases} -e^+_{1\uparrow}b^+_{xy\uparrow}|0\rangle, \\ e^+_{1\downarrow}e^+_{1\uparrow}t_{1\downarrow}b^+_{\uparrow}|0\rangle, \\ -e^+_{1\uparrow}e^+_{2\uparrow}t_{1\downarrow}a^+_{\downarrow}|0\rangle, \quad \text{для} \quad i=1, \quad j=1. \\ -e^+_{1\uparrow}e^+_{2\downarrow}t_{1\downarrow}a^+_{\uparrow}|0\rangle, \\ -e^+_{1\uparrow}e^+_{2\uparrow}t_{1\downarrow}b^+_{z\downarrow}|0\rangle, \\ -e^+_{1\uparrow}e^+_{2\downarrow}t_{1\downarrow}b^+_{z\uparrow}|0\rangle. \end{cases}$$

Вообще говоря, следующий pd-перескок может превратить конфигурацию $d^7p^5p_5^6$ в $d^8p_2^5p_4^6$, затем в $d^9p_3^5p_3^6$, однако вероятность таких конфигураций крайне мала и ими можно пренебречь.

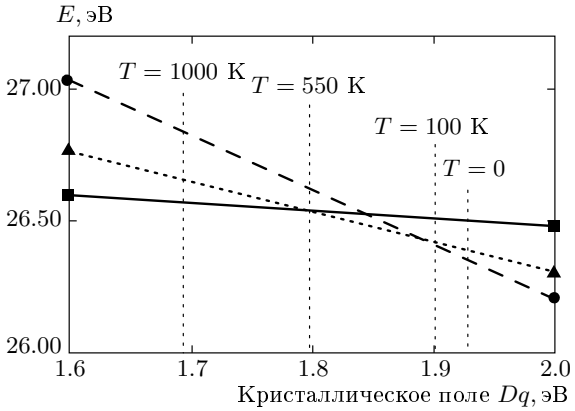

Рис. 5. Аналог диаграммы Танабе–Сугано для многоэлектронных молекулярных орбиталей CoO_6-кластера. Обозначения линий те же самые, что на рис. 1. Вычисления были проведены для следующих значений параметров: $\beta = 0.4$, $t^{\pi}_{pp} = 0.2$ эВ, $t^{\sigma}_{pd} = 1.85$ эВ, $\varepsilon_p = 1.5$ эВ, $U_d = 4$ эВ, $V_d = 2.48$ эВ, $V_{pd} = 1.8$ эВ

Диагонализация трех матриц гамильтониана (2), полученных для каждого из состояний HS, IS и LS и выписанных каждая в своем базисе (в Приложении приведен блок матрицы для HS-состояния, матрицы для IS- и LS-состояний выписываются аналогичным образом), приведенных выше, позволяет построить аналог диаграммы Танабе–Сугано с учетом ковалентности (рис. 5.) для CoO_6-кластера. На рис. 5 показаны наименьшие собственные значения, поскольку именно они представляют наибольший интерес в физике низких энергий.

Как оказалось, в определенной области параметров U_d, V_d, J_d, V_{pd}, Δ, t^{π}_{pp}, t^{σ}_{pd}, ε_p, β, где $\beta = t^{'\sigma}_{pd}/t^{\sigma}_{pd}$, промежуточноспиновое состояние может быть стабилизировано за счет гибридизации между e_g-уровнем Co и $2p$-уровнем O.

3. ЗАВИСИМОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

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$^{-1}$ [17]. Это рекордно большое значение для сжимаемости B–O-связи во всех перовскитах ABO_3. По-видимому, такая большая сжимаемость приводит к достаточно сильной температурной зависимости длин связи. Так, при $T = 300$ K $L = 1.9345$ Å, а при $T = 5$ K $L = 1.9254$ Å [18]. Легко оценить, что понижение

температуры от 300 K до 5 K эквивалентно приложению давления $\delta P = \delta L/L\beta_L \approx 1$ ГПа. Отсюда следует, что и кристаллическое поле $\Delta = 10Dq$ также будет заметно уменьшаться с ростом температуры, ибо с ростом давления величина Δ растет. Чтобы оценить эту зависимость, воспользуемся результатами расчетов из первых принципов [19] величины Δ для $LaCoO_3$ ($\Delta = 1.93$ эВ) и для $HoCoO_3$ ($\Delta = 2.04$ эВ). Рост Δ при замещении иона La^{3+} на меньший ион Ho^{3+} обусловлен эффектом химического сжатия. Далее, для $HoCoO_3$ при $T = 300$ K длина Co–O-связи $L = 1.921$ Å [19]. Таким образом, можно записать

$$\Delta(T) = \Delta(0) + \frac{\partial\Delta}{\partial L}\frac{\partial L}{\partial T}T,$$

величину $\partial\Delta/\partial L$ оценить из химического сжатия при замене La на Ho, что дает $\partial\Delta/\partial L \approx -8$ эВ/Å. Окончательно находим, что для $LaCoO_3$ $\Delta(T) \approx \Delta(0) - 0.24 \cdot 10^{-3}T$. На рис. 5 отмечены значения кристаллического поля для температур, представляющих наибольший интерес в поведении магнитной восприимчивости. Уменьшение кристаллического поля с ростом температуры способствует заселению промежуточноспинового и высокоспинового термов с основного низкоспинового терма (рис. 5).

Можно также оценить зависимость кристаллического поля от давления:

$$\Delta(P) = \Delta(0) + \alpha_\Delta P, \quad \alpha_\Delta = \frac{\partial\Delta}{\partial L}\frac{\partial L}{\partial P} = -\beta_L\frac{\partial\Delta}{\partial L}L.$$

Используя приведенные выше оценки сжимаемости Co–O-связи и производной $\partial\Delta/\partial L$, находим $\alpha_\Delta = 0.0726$ эВ/ГПа. Отметим, что это значение более чем в три раза превышает подобный параметр для $FeBO_3$, где $\alpha_\Delta = 0.020$ эВ/ГПа [20].

4. ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Аналитическое выражение восприимчивости можно получить из рассмотрения трехуровневой системы в магнитном поле, при этом необходимо учесть, что для высокоспинового состояния имеется трехкратное орбитальное вырождение t_{2g}-оболочки, приводящее к эффективному орбитальному моменту $L = 1$ и важности спин-орбитального взаимодействия. Сосредоточим наше внимание на некотором узле решетки и введем следующие обозначения:

$$E_{LS} = E_0,$$

$$E_{IS} = E_1 - g_{IS}\mu\mathbf{B}\cdot\mathbf{S} = E_1 - g_{IS}\mu m_S B,$$
$$m_S = S, S-1, \ldots, -S, \quad S = 1,$$
$$E_{HS} = E_2 - g_{HS}\mu\mathbf{B}\cdot\tilde{J} = E_2 - g_{HS}\mu m_{\tilde{J}} B,$$
$$m_{\tilde{J}} = \tilde{J}, \tilde{J}-1, \ldots, -\tilde{J}, \quad \tilde{J} = 1.$$

Здесь E_i ($i = 0, 1, 2$) — энергии термов в отсутствие магнитного поля, μ — магнетон Бора, $g_{IS} = 2$ и $g_{HS} = 2.5$ — факторы Ланде соответственно для IS- и HS-состояний, $\tilde{J}$ — полный эффективный момент для HS-состояния, равный единице из-за спин-орбитального взаимодействия и заполненности $3d$-подоболочки атома кобальта больше чем на половину [21], $\mathbf{B}$ — внешнее магнитное поле.

В силу диэлектрических свойств $LaCoO_3$ межкластерные перескоки не играют роли, и система может рассматриваться как совокупность невзаимодействующих в первом приближении элементарных ячеек, каждая из которых содержит один CoO_6-кластер. Тогда статистическая сумма примет вид

$$Z = \exp\left(-\frac{E_{LS}}{kT}\right) + \sum_{m_S=-1}^{1}\exp\left(-\frac{E_{IS}}{kT}\right) + \sum_{m_{\tilde{J}}=-1}^{1}\exp\left(-\frac{E_{HS}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)\times$$
$$\times\left\{1 + \exp\left(-\frac{\Delta_1}{kT}\right)\sum_{m_S=-1}^{1}\exp\left(\frac{g_{IS}\mu m_S B}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta_2}{kT}\right)\sum_{m_{\tilde{J}}=-1}^{1}\exp\left(\frac{g_{HS}\mu m_{\tilde{J}} B}{kT}\right)\right\},$$

где $\Delta_1 = E_1 - E_0$, $\Delta_2 = E_2 - E_0$, k — постоянная Больцмана. В силу того, что кристаллическое поле Δ является функцией температуры, величины Δ_1 и Δ_2 также будут зависеть от температуры:

$$\Delta_1(T) = \Delta_1(0) - (K_1 - K_0)\frac{\partial\Delta}{\partial L}\frac{\partial L}{\partial T}T = \Delta_1(0) - (K_1 - K_0)\cdot 0.24\cdot 10^{-3}T,$$

$$\Delta_2(T) = \Delta_2(0) - (K_2 - K_0)\frac{\partial\Delta}{\partial L}\frac{\partial L}{\partial T}T = \Delta_2(0) - (K_2 - K_0)\cdot 0.24\cdot 10^{-3}T,$$

где K_0, K_1, K_2 — тангенсы углов наклона термов $E_0 = E_0(\Delta)$, $E_1 = E_1(\Delta)$, $E_2 = E_2(\Delta)$ к оси кристаллического поля (см. рис. 5). Окончательно получаем

$$\Delta_1(T) \approx \Delta_1(0) - 0.24\cdot 10^{-3}T,$$

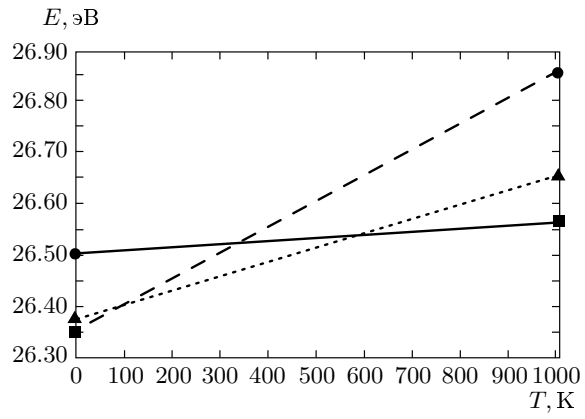

Рис. 6. Зависимость энергий термов от температуры. Обозначения линий те же самые, что на рис. 1

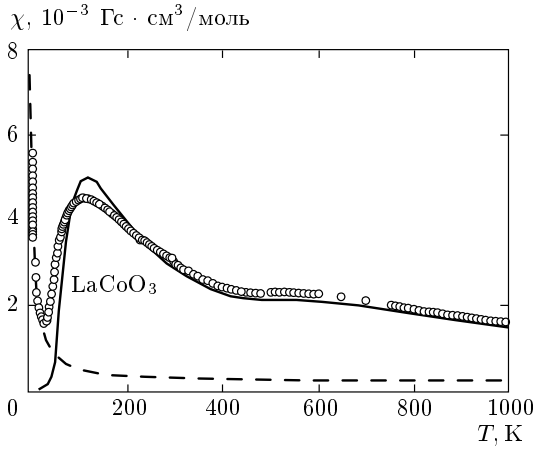

Рис. 7. Восприимчивость $LaCoO_3$. $\Delta_1(0) = 0.025$ эВ, $\Delta_2(0) = 0.15$ эВ. Сплошная линия — наш расчет, экспериментальные точки помечены кружками, штриховая линия — экстраполяция вклада парамагнитных примесей (из работы [8])

$$\Delta_2(T) \approx \Delta_2(0) - 0.43 \cdot 10^{-3} T.$$

Из работ [5, 6, 22–24] известно, что $\Delta_1(T)$ для $T \approx 8$ K может принимать значения от 0.012 эВ до 0.025 эВ. Поэтому в нашей работе $\Delta_1(0)$ берется равным 0.025 эВ, что находится в достаточном согласии с расчетами точной диагонализации, приведенными выше (см. рис. 5 или 6), $\Delta_2(0) = 0.15$ эВ является параметром, определяемым из тех же расчетов.

Зная статистическую сумму, стандартным образом находим свободную энергию $F = -kT \ln Z$ и намагниченность $M = -\Delta F/\Delta B$.

Для не слишком низких температур и не слишком сильных магнитных полей, при $g_{HS(LS)}\mu B \ll kT$ получается следующее выражение для восприимчивости одного моля вещества, содержащего N_A элементарных ячеек:

$$\chi = \frac{\Delta M}{\Delta B} = N_A \cdot \frac{2\mu^2}{kT} \frac{g_{IS}^2 \exp\left(-\dfrac{\Delta_1}{kT}\right) + g_{HS}^2 \exp\left(-\dfrac{\Delta_2}{kT}\right)}{1 + 3\exp\left(-\dfrac{\Delta_1}{kT}\right) + 3\exp\left(-\dfrac{\Delta_2}{kT}\right)}.$$

Его вид приведен на рис. 7, для сравнения с экспериментом приведем известное поведение магнитной восприимчивости, взятое из работы [8]. Схожесть и соответствие в поведении очевидны. Во избежание недоразумений, отметим, что $\chi(T)$ не обращается в нуль при некоторой «критической» температуре, как может показаться при рассмотрении рис. 7 (это связанно с выбором масштаба). Восприимчивость в области низких температур конечна, хотя и экспоненциально мала. Присутствующие в образце парамагнитные примеси дали вклад, пропорциональный T^{-1}, выделенный авторами [8] и показанный штрихом.

Стабилизация IS-состояния и уменьшение кристаллического поля с ростом температуры позволяют описать поведение магнитной восприимчивости $LaCoO_3$. При $T \approx 0$ K ($\Delta = 1.93$ эВ) ионы Co^{3+} находятся в основном низкоспиновом состоянии. Увеличение температуры способствует заселению вышележащих IS-состояний ($\Delta_1(0) = 0.025$ эВ) и HS-состояний ($\Delta_2(0) = 0.15$ эВ), а при $T \approx 100$ K приводит к сдвигу кристаллического поля в область меньших значений ($\Delta = 1.9$ эВ), тем самым способствует переходу основного состояния из LS- в IS-состояние (см. рис. 6). Дальнейшее увеличение температуры до $\Delta \approx 550$ K приводит к еще большему уменьшению кристаллического поля ($\Delta = 1.8$ эВ) и возникновению высокоспинового состояния в качестве основного. Из сказанного выше становятся ясными особенности в поведении магнитной восприимчивости в районе температур 100 K и 500 K. Металлизация $LaCoO_3$ выше 600 K в настоящей работе не обсуждается, это требует дальнейших расчетов.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом точной диагонализации многоэлектронного гамильтониана многозонной *pd*-модели для CoO_6-кластера найдены состояния и энергии

термов со спинами $S = 0, 1, 2$. Выявлены основные причины столь странного поведения восприимчивости: уменьшение кристаллического поля с ростом температуры, трехкратное орбитальное вырождение t_{2g}-оболочки, приводящее к эффективному орбитальному моменту $L = 1$ и важности спин-орбитального взаимодействия и, наконец, показано, что перескоки Co (e_g-орбиталь)–O, формирующие ковалентную σ-связь, понижают энергию промежуточноспинового состояния $S = 1$ по сравнению с низкоспиновым $S = 0$. Найдена область параметров, где состояние $S = 1$ является основным. Магнитная восприимчивость, вычисленная с учетом низкоспинового, промежуточноспинового и высокоспинового состояний, хорошо согласуется с зависимостью $\chi(T)$ в $LaCoO_3$. Максимум $\chi(T)$ в районе $T = 100$ K связан с термическим заселением IS-состояния и его стабилизацией с ростом T, а плато в окрестности 550–600 K обусловлено вкладом HS-состояния.

Работа выполнена в рамках программы ОФН «Сильные электронные корреляции», междисциплинарного интеграционного проекта СОРАН–УРОРАН № 74 и при поддержке Красноярского краевого фонда науки.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Блок матрицы гамильтониана (2), выписанный для HS-состояния

	$d^6p^6,\ j=1$	$d^7p^5p_5^6(1)$	$d^7p^5p_5^6(2)$	$d^7p^5p_5^6(3)$	$d^7p^5p_5^6(4)$	$d^7p^5p_5^6(5)$
$d^6p^6,\ j=1$	$6\varepsilon_d - 4dq + U_d + 14V_d - 10J_d$	$2t_{pd}^{\pi}$	$2t_{pd}^{\pi}$	$2t_{pd}^{\sigma}$	$2\frac{t_{pd}^{\sigma}}{\sqrt{3}}$	$\sqrt{2}\,t'^{\sigma}_{pd}$
$d^7p^5p_5^6(1)$	$2t_{pd}^{\pi}$	$7\varepsilon_d - 8dq + 2U_d + 19V_d - 11J_d - 7V_{pd} - 2t_{pp} - \varepsilon_p$	–	–	–	–
$d^7p^5p_5^6(2)$	$2t_{pd}^{\pi}$	–	$7\varepsilon_d - 8dq + 2U_d + 19V_d - 11J_d - 7V_{pd} - 2t_{pp} - \varepsilon_p$	–	–	–
$d^7p^5p_5^6(3)$	$2t_{pd}^{\sigma}$	–	–	$7\varepsilon_d + 2dq + 2U_d + 19V_d - 11J_d - 7V_{pd} + 2t_{pp} - \varepsilon_p$	–	–
$d^7p^5p_5^6(4)$	$2\frac{t_{pd}^{\sigma}}{\sqrt{3}}$	–	–	–	$7\varepsilon_d + 2dq + 2U_d + 19V_d - 11J_d - 7V_{pd} - 2t_{pp} - \varepsilon_p$	$2\sqrt{2}\,t_{pp}^{\pi}$
$d^7p^5p_5^6(5)$	$\sqrt{2}\,t'^{\sigma}_{pd}$	–	–	–	$2\sqrt{2}\cdot t'^{\pi}_{pp}$	$7\varepsilon_d + 2dq + 2U_d + 19V_d - 11J_d - 7V_{pd} - \varepsilon_p$

ЛИТЕРАТУРА

1. P. M. Raccah and J. B. Goodenough, Phys. Rev. **155**, 932 (1967).
2. G. Thornton, F. C. Morrison, S. Partington et al., J. Phis. C: Sol. St. Phys. **21**, 2871 (1988).
3. R. R. Heikes, R. C. Miller, and R. Mazelsky, Physica **30**, 1600 (1964).
4. Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 766 (1954).
5. K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura et al., J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 290 (1998).

6. K. Asai, O. Yokokura, M. Suzuki et al., J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 967 (1997).

7. T. Vogt, J. A. Hriljac, N. C. Hyatt et al., Phys. Rev. B **67**, 140401 (2003).

8. J. Baier, S. Jodlank, M. Kreiner et al., Phys. Rev. B **71**, 014443 (2005).

9. I. A. Nekrasov, S. V. Streltsov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **68**, 235113 (2003).

10. Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi et al., Phys. Rev. B **58**, R 1699 (1998).

11. R. H. Potze, G. A. Sawatzky, and M. Abbate, Phys. Rev. B **51**, 11501 (1995).

12. H. Takahashi, F. Munakata, and M. Yamanaka, Phys. Rev. B **57**, 15211 (1998).

13. M. Zuang, W. Zhang, An Hu, and N. Ming, Phys. Rev. B **57**, 13655 (1998).

14. Z. Hu, H. Wu, M. W. Hawerkort et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 207402 (2004).

15. M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev et al., Phys. Rev. B **54**, 5309 (1996).

16. Е. С. Житлухина, К. В. Ламонова, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич, ФНТ **31**, 1266 (2005).

17. T. Vogt, J. A. Hriljac, N. C. Hyatt, and P. Woodward, Phys. Rev. B **67**, 140401 (2003).

18. P. G. Radaelly and S. W. Cheong, Phys. Rev. B **66**, 094408 (2002).

19. X. Liu and C. T. Prewitt, J. Phys. Chem. Sol. **52**, 441 (1991).

20. S. G. Ovchinnikov, V. I. Anisimov, I. A. Nekrasov, and Z. V. Pchelkina, Phys. Met. Metallogr. **99**, Suppl. 1, 593 (2005).

21. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1972).

22. Y. Kobayashi, Thant Sin Naing, M. Suzuki et al., Phys. Rev. B **72**, 174405 (2002).

23. Y. Kobayashi, N. Fujiwara, S. Murata et al., Phys. Rev. B **62**, 410 (2000).

24. S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda et al., Phys. Rev. B **66**, 094404 (2000).