

ВКЛАД ИОНОВ Co^{3+} В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА GdCoO_3

В. А. Дудников^{a,b}, С. Г. Овчинников^{a,c}, Ю. С. Орлов^a, Н. В. Казак^a,
К. Р. Мичел^{d**}, Г. С. Патрин^{a,c}, Г. Ю. Юркин^a*

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

^b *Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М. Ф. Решетнёва
660014, Красноярск, Россия*

^c *Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия*

^d *Universidad de Guadalajara
44430, Guadalajara, Mexico*

Поступила в редакцию 5 июля 2011 г.

Измерена температурная зависимость статической намагниченности поликристаллического редкоземельного кобальтита GdCoO_3 в интервале температур от 2 до 800 К. В области температур выше комнатной обнаружено расхождение в магнитном поведении между GdCoO_3 и Gd^{3+} , обусловленное появлением вклада от ионов Co^{3+} при высоких температурах. Температурная зависимость магнитной восприимчивости GdCoO_3 определяется намагниченностью редкоземельных ионов гадолиния и дополнительным парамагнитным вкладом от термически возбужденных магнитных термов ионов Co^{3+} . Методом LDA+GTV рассчитана электронная структура GdCoO_3 для температур 0 и 300 К с учетом сильных электронных корреляций. В энергетическом спектре GdCoO_3 выявлены внутрищелевые состояния, уменьшающие ширину диэлектрической щели при повышении температуры.

1. ВВЕДЕНИЕ

Семейство перовскитоподобных кобальтитов обладает широким набором свойств, присущих другим оксидам 3d-металлов, — и сверхпроводимость, и переходы металл–диэлектрик, и колоссальное магнитосопротивление, и общая для всех систем с сильными электронными корреляциями (СЭК) взаимосвязь зарядовых, спиновых и орбитальных степеней свободы [1]. Вместе с тем, у кобальтитов имеется и специфическое свойство спинового кроссовера, т.е. инверсии высокоспинового и низкоспинового термов иона Co^{3+} в основном состоянии. Подобные кроссоверы известны и для оксидов с ионами Fe^{3+} и Mn^{2+} , но только при высоких давлениях. В LaCoO_3 уже в основном состоянии энергия низкоспинового термина

лежит ниже ближайшего возбужденного уровня на величину спиновой щели $\Delta_{s-t} \approx 150$ К [2]. С ростом температуры имеет место размытый спиновый переход при температуре $T \sim \Delta_{s-t}$ из диамагнитного диэлектрика в парамагнитный. В редкоземельных кобальтитах LnCoO_3 , благодаря лантаноидному сжатию, щель еще больше. Данные по нейтронному рассеянию [3, 4] показали отсутствие спиновых переходов при температурах вплоть до комнатной для кобальтитов с $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$. Сопровождающие спиновый переход структурные аномалии в соединениях LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Gd}$) наблюдаются при температурах значительно выше комнатной [5]. Поэтому в стандартном диапазоне температур от комнатной и ниже вклад ионов Co^{3+} в магнитные свойства отсутствует. В случае GdCoO_3 ионы Gd^{3+} имеют $S = 7/2$ и обеспечивают парамагнитные свойства. При $T < 3.3$ К обнаружено антиферромагнитное упорядочение спинов гадолиния [6].

*E-mail: slad63@yandex.ru

**C. R. Michel

Целью настоящей работы является исследование магнитных и электрических свойств GdCoO_3 при высоких температурах. Для этого измерена намагниченность в широком интервале температур. Вычитая из этих данных парамагнитный вклад гадолиния, найдем вклад от Co^{3+} , растущий с температурой. Моделируя этот вклад в рамках многоэлектронного метода LDA+GTV, использованного недавно для расчета магнитных и электрических свойств LaCoO_3 [7], мы находим величину спиновой щели Δ_{s-t} для GdCoO_3 . Далее с этим значением щели мы рассчитываем электронную структуру и ее температурную зависимость, обусловленную заселением высокоспиновых состояний с ростом температуры. В результате диэлектрическая щель уменьшается на порядок при $T = 300$ К по сравнению с нулевой температурой.

План работы следующий. В разд. 2 описываются образцы и методика измерений. В разд. 3 приводятся магнитные данные и выделяется вклад кобальта. В разд. 4 делается расчет магнитного вклада ионов Co^{3+} с учетом низкоспинового и высокоспинового состояний и определяется величина спиновой щели. В разд. 5 зависящая от температуры зонная структура хаббардовских фермионов для GdCoO_3 вычисляется методом LDA+GTV. В разд. 6 обсуждаются результаты.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении поликристаллических образцов GdCoO_3 применялся растворный золь-гель-метод [8], при котором стехиометрические количества нитратов кобальта и гадолиния растворялись в деионизованной воде, высушивались при температуре 90°C в течение 6 ч. Далее порошок отжигался на воздухе при температуре 300°C , прессовался в таблетки диаметром 12 мм и подвергался повторному отжигу. Были измерены температурные зависимости статической намагниченности в интервале температур от 2 до 800 К в магнитном поле 5 кЭ. Измерения проводились на СКВИД-магнитометре марки MPMS-XL Quantum Design. Относительная погрешность измерения $\Delta\chi/\chi \leq 0.01$, так что при величине измеряемой магнитной восприимчивости $\chi \sim 10^{-4}$ погрешность $\Delta\chi \sim 10^{-6}$ меньше ширины линии на экспериментальных графиках. Исследование кристаллической структуры было проведено нами в работе [9] на дифрактометре ДРОН-4 при комнатной температуре.

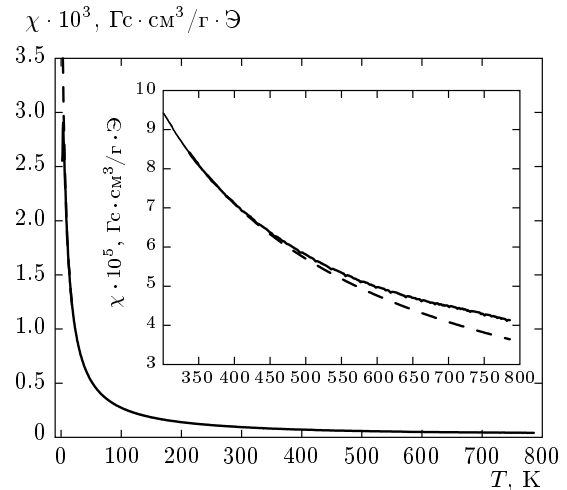


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для образца GdCoO_3 (сплошная линия) и Gd^{3+} (штриховая линия) в поле 5 кЭ. На вставке приведен высокотемпературный диапазон измерений, показывающий рост вклада от ионов Co^{3+} с повышением температуры

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Комплексные исследования магнитных и электрических свойств соединения GdCoO_3 в температурном диапазоне 4.2–300 К были рассмотрены в работах [9, 10]. Определено, что при этих температурах магнитное поведение GdCoO_3 близко к поведению совокупности свободных ионов Gd^{3+} . При температурах $T < 4.2$ К GdCoO_3 проявляет антиферромагнитные свойства и ведет себя как антиферромагнетик с температурой Нееля $T_N = 3.3$ К [6].

На рис. 1 сплошной линией представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ исследуемого образца GdCoO_3 в диапазоне от 2 до 800 К в магнитном поле $H = 5$ кЭ. При низких температурах восприимчивость значительно увеличивается. При температурах $T > T_N$ ход зависимости $\chi(T)$ монотонен и не имеет особенностей. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры (рис. 2) хорошо аппроксимируется прямой линией, что позволяет определить асимптотическую температуру Кюри $\Theta = -5.3$ К.

Сравнивая экспериментальную кривую магнитной восприимчивости $\chi(T)$ GdCoO_3 с графической зависимостью $\chi(T)$ для свободных ионов Gd^{3+} , представленную на рис. 1 и полученную на основании формулы [11]

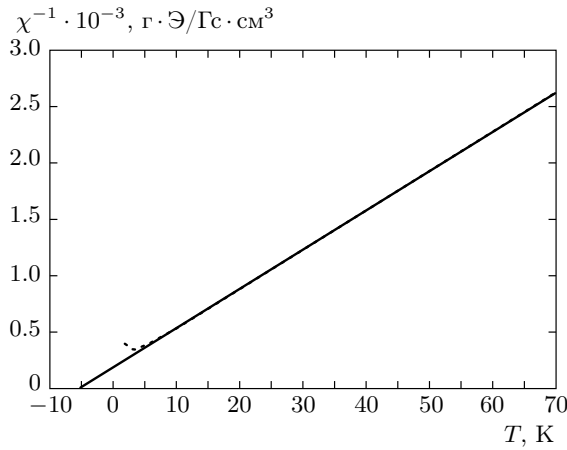


Рис. 2. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi(T)$ образца GdCoO_3 . Прямой линией показана аппроксимация законом Кюри – Вейса с температурой Кюри $\Theta = -5.3$ К

$$\chi = \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)N}{3k(T-\theta)}, \quad (1)$$

где N — число ионов Gd^{3+} в единице объема, μ_B — магнетон Бора, k_B — постоянная Больцмана, $J = S = 7/2$, $g_J = 2$, видно, что с повышением температуры наблюдается различие между экспериментальными и расчетными результатами. Очевидно, что с ростом температуры в магнитной восприимчивости GdCoO_3 появляется вклад от ионов Co^{3+} . Вычитая из экспериментальных данных парамагнитный вклад ионов Gd^{3+} , можно определить вклад ионов Co^{3+} . Видно, что с ростом температуры вклад в магнитную восприимчивость GdCoO_3 ионов Co^{3+} увеличивается (рис. 1, вставка).

4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ Co^{3+} С УЧЕТОМ НИЗКОСПИНОВОГО И ВЫСОКОСПИНОВОГО СОСТОЯНИЙ

Полную намагниченность GdCoO_3 можно представить в виде суммы двух независимых слагаемых $M_{\text{GdCoO}_3} = M_{\text{Gd}} + M_{\text{Co}}$, где M_{Gd} и M_{Co} — намагниченность ионов соответственно гадолиния и кобальта. Для описания вклада ионов кобальта в полную намагниченность GdCoO_3 рассмотрим изображенную ниже на рис. 6б схему уровней ионов Co^{3+} в кристаллическом поле с учетом спин-орбитального взаимодействия. Основным термом является низкоспиновый синглет 1A_1 , отделенный от триплетного подуровня $\tilde{J} = 1$ высокоспинового состояния 5T_2 спиновой щелью Δ_{s-t} . При $\Delta_{s-t} = 150$ К положение тер-

мов соответствует работам [2, 12, 13] для LaCoO_3 . Замещение лантана другим редкоземельным ионом с меньшим ионным радиусом приводит к возникновению химического давления, действующего эквивалентно внешнему. Причиной этого является рекордная сжимаемость связи $\text{Co}-\text{O}$ в кобальт-оксидных соединениях [16]. Поэтому замещение будет приводить к дополнительной стабилизации низкоспинового состояния или, другими словами, к увеличению спиновой щели. Величину Δ_{s-t} для GdCoO_3 при низких температурах можно найти из следующих соображений.

Спиновая щель Δ_{s-t} определяется как разность энергий высокоспинового и низкоспинового состояний, которые могут быть представлены через внутрионные параметры Рака (кулоновского взаимодействия) и величину кристаллического поля $\Delta = 10$ Дк. Мы полагаем, что параметры Рака для Co^{3+} в LaCoO_3 и GdCoO_3 одинаковы, тогда зависимость Δ_{s-t} от межатомного расстояния определяется величиной 2Δ : $\Delta_{s-t} = \Delta_{at} + 2\Delta$, где Δ_{at} — величина щели, определяемая энергией внутрионного кулоновского взаимодействия. В результате лантаноидного сжатия параметр Δ различается для LaCoO_3 и GdCoO_3 и можно записать

$$\Delta_{s-t}(\text{Gd}) = \Delta_{s-t}(\text{La}) + 2(\Delta(\text{Gd}) - \Delta(\text{La})). \quad (2)$$

Величина дополнительного химического давления P , возникающего при лантаноидном сжатии, может быть определена из уравнения Бёрча–Мурнагана [14, 15]

$$P(V) = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}, \quad (3)$$

где B_0 и B'_0 — эмпирические параметры, имеющие смысл изотермического модуля всестороннего сжатия и его первой производной по давлению (для LaCoO_3 $B_0 = 150$ ГПа, $B'_0 = 4$ [16]), V_0 — объем элементарной ячейки LaCoO_3 , а V — объем элементарной ячейки для лантаноида Ln. Для LaCoO_3 $V_0 = 222.83 \text{ \AA}^3$, для GdCoO_3 $V = 210.2 \text{ \AA}^3$, откуда находим, что $P = 9.81$ ГПа. Сжатие решетки увеличивает кристаллическое поле. Эту зависимость можно представить в виде

$$\Delta(P) = \Delta(0) + \alpha_\Delta P. \quad (4)$$

Барическую производную α_Δ можно рассматривать как эмпирический параметр. Недавно эта

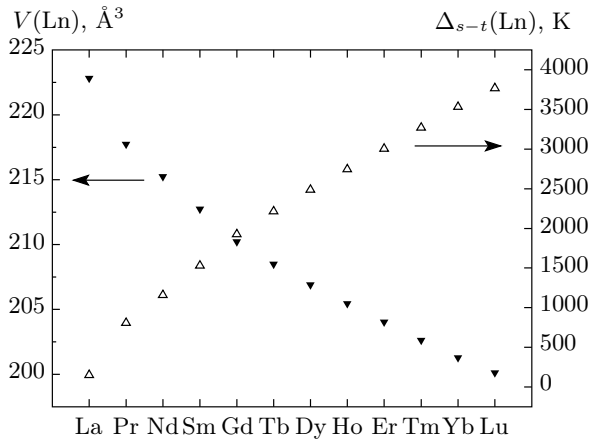


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки кобальтита LnCoO_3 $V(\text{Ln})$ от замещающего лантан редкоземельного иона (темные треугольники) и аналогичная зависимость спиновой щели Δ_{s-t} (светлые треугольники)

величина была определена из исследований спинового кроссовера (перехода из высокоспинового в низкоспиновое состояние) в магнезиовюстите $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$, который обладает похожим типом химической связи и похожим механизмом формирования электронной структуры [17]. Для оценки примем, что для GdCoO_3 величина α_Δ такая же и равна $\alpha_\Delta = 0.0078$ эВ/ГПа. Тогда величину спиновой щели в GdCoO_3 получаем равной $\Delta_{s-t} \approx 2000$ К. Для других лантаноидов по известной величине объема ячейки можно также оценить величину спиновой щели (рис. 3).

При низких значениях температуры ионы кобальта в GdCoO_3 существуют в немагнитном LS-состоянии 1A_1 . С повышением температуры происходит термическое возбуждение HS-состояния с ненулевым магнитным моментом и рост намагниченности. Статистическая сумма ионов Co^{3+} одного моля GdCoO_3 примет вид

$$Z = \left[1 + e^{-\beta\Delta_{s-t}} + e^{-\beta\Delta_{s-t}} \cdot 2 \operatorname{ch}(g\mu_B\tilde{B}\beta) + e^{-\beta(\Delta_{s-t}+2\tilde{\lambda})} + e^{-\beta(\Delta_{s-t}+2\tilde{\lambda})} \cdot 2 \operatorname{ch}(g'\mu_B\tilde{B}\beta) + e^{-\beta(\Delta_{s-t}+2\tilde{\lambda})} \cdot 2 \operatorname{ch}(g''\mu_B\tilde{B}\beta) \right]^{N_A}, \quad (5)$$

где $\tilde{\lambda}$ — эффективная константа спин-орбитального взаимодействия, N_A — постоянная Авогадро, \tilde{B} — приложенное внешнее магнитное поле, k_B — постоянная Больцмана, $\beta = 1/k_B T$, μ_B — магнетон Бора, факторы Ланде $g = 3.4$ для триплета $\tilde{J} = 1$ и

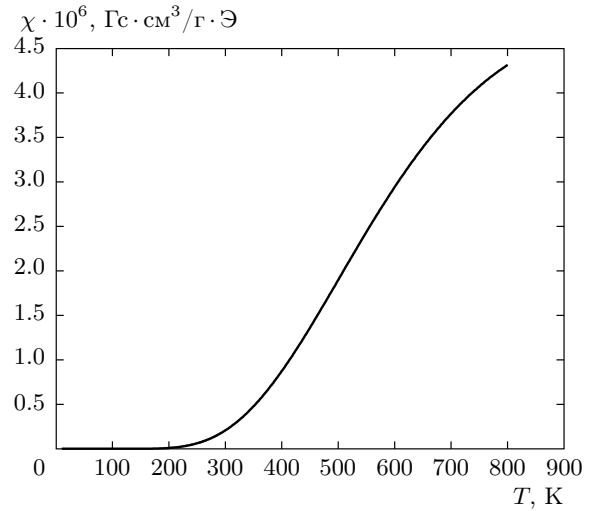


Рис. 4. Магнитная восприимчивость ионов Co^{3+} с величиной спиновой щели $\Delta_{s-t} = 2000$ К

$g' = 3.1$, $g'' = 1.8$ для квинтета $\tilde{J} = 2$. Зная статистическую сумму, стандартным образом находим свободную энергию $F = -k_B T \ln Z$ и намагниченность $M = -\partial F / \partial \tilde{B} = k_B T \cdot 1/Z \cdot \partial Z / \partial \tilde{B}$. Для не слишком низких температур и не слишком сильных магнитных полей при $g\mu_B\tilde{B}\beta \ll 1$ выражение для молярной магнитной восприимчивости Co^{3+} ионов $\chi_{\text{Co}} = \partial M / \partial \tilde{B}$ примет вид

$$\chi_{\text{Co}} = N_A 2\mu_B^2 \beta \left[g_1^2 e^{-\beta\Delta_{s-t}} + g'^2 e^{-\beta(\Delta_{s-t}+2\tilde{\lambda})} + g''^2 e^{-\beta(\Delta_{s-t}+2\tilde{\lambda})} \right] \left[1 + 3e^{-\beta\Delta_{s-t}} + 5e^{-\beta(\Delta_{s-t}+2\tilde{\lambda})} \right]^{-1}. \quad (6)$$

На рис. 4 сплошной линией показан результат нашего вычисления для χ_{Co} . Ниже приведены значения используемых величин: $\tilde{\lambda} = 185$ К [12], $\Delta_{s-t} = 2000$ К.

На рис. 5 сплошной линией представлено экспериментально известное поведение температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости GdCoO_3 , $1/\chi_{\text{GdCoO}_3}$. Для сравнения пунктирной линией показано поведение обратной магнитной восприимчивости гадолиния, $1/\chi_{\text{Gd}}$ (см. (1)), а штриховая линия — теоретический расчет для суммарной магнитной восприимчивости гадолиния и кобальта, $1/(\chi_{\text{Gd}} + \chi_{\text{Co}})$. Как видно, теоретическая кривая описывает общую закономерность и отклонение экспериментальных данных от парамагнитной восприимчивости гадолиния, связанное с дополнительным вкладом ионов кобальта в намагниченность GdCoO_3 .

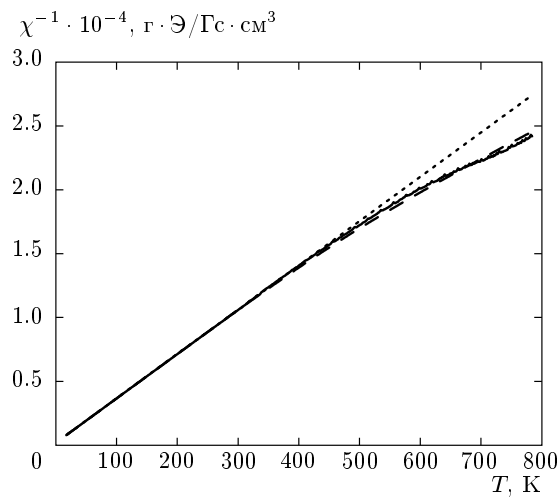


Рис. 5. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости. Сплошная линия — экспериментальные данные для GdCoO_3 . Пунктирная линия — магнитная восприимчивость Кюри – Вейса ионов гадолиния. Штриховая линия — теоретически полученная магнитная восприимчивость гадолиния и кобальта

5. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ GdCoO_3

Одной из интересных особенностей перовскитоподобных РЗМ-кобальтитов с химической формулой LnCoO_3 (в которой Ln обозначает La или лантаноид — Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho и т. д.) является плавный переход диэлектрик–металл, наблюдаемый в соединениях этого ряда с ростом температуры. На электронной фазовой диаграмме LnCoO_3 с редкоземельными ионами от La до Lu можно выделить три области: немагнитного диэлектрика, парамагнитного диэлектрика и парамагнитного металла [18]. Переходы между ними плавные и размытые, это не фазовые переходы в классическом смысле, а кроссоверы. Характерная температура перехода T_{IMT} в металлическое состояние сдвигается в область более высоких значений при замещении La на редкоземельный ион с меньшим ионным радиусом. Так, если для LaCoO_3 $T_{IMT} \approx 550$ К, то для GdCoO_3 T_{IMT} более 1000 К. Как отмечалось выше, введение в кристаллическую решетку элемента с другим ионным радиусом приводит к возникновению химического давления, действующего эквивалентно внешнему, поэтому, если замещающий элемент имеет ионный радиус, меньший, чем у РЗМ-ионов исходного соединения, замещение будет приводить к дополнительной стабилизации низкоспинового состояния или, другими словами, к увеличению Δ_{s-t} . Подобное происходит

и в случае частичного замещения. Так, в соединении $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ при замещении La на ион Eu с меньшим ионным радиусом с увеличением концентрации x все лучше проявляются и дольше сохраняются с ростом температуры диэлектрические свойства [19].

Природа диэлектрического состояния в редкоземельных кобальтитах ясна. Как и во всех оксидах переходных металлов, наличие диэлектрической щели обусловлено сильными межэлектронными взаимодействиями $3d$ -иона переходного металла. Однако существенная разница между величиной спиновой щели Δ_{s-t} и величиной энергии активации E_a электрической проводимости для низких температур подразумевает, что соединения LnCoO_3 не являются простыми зонными диэлектриками [20]. К примеру, в базовом представителе этого ряда LaCoO_3 $\Delta_{s-t} \approx 150$ К, а $E_a \approx 0.1$ эВ. Более того, значительное различие между величиной зарядовой щели $2E_a$ и температурой перехода диэлектрик–металл T_{IMT} означает, что последний вряд ли может быть просто объяснен в рамках модели узкощелевого полупроводника [21]. Так, для LaCoO_3 $2E_a \approx 2300$ К, а $T_{IMT} \approx 550$ К.

Как уже отмечалось выше, GdCoO_3 , как и большинство оксидов переходных металлов, является системой с сильными электронными корреляциями, создающими трудности в их теоретическом описании и играющими важную роль в формировании различных свойств этих материалов. 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 тесную взаимосвязь зарядовых, орбитальных, спиновых и решеточных степеней свободы. Поэтому для описания электронной структуры таких соединений необходимо использовать адекватные методы. Одним из таких методов является обобщенный метод сильной связи (ГТВ) [22], представляющий реализацию идей Хаббарда для многоэлектронных и многоорбитальных систем и его *ab initio*-версия LDA+ГТВ [23]. Особенность метода LDA+ГТВ заключается в сочетании зонных расчетов LDA, на основании которых вычисляются функции Ванье, параметры гамильтониана сильной связи и параметры кулоновского U - и хундовского обменного J -взаимодействий, со схемой ГТВ. Метод ГТВ является разновидностью кластерной теории возмущений и использует точную диагонализацию многоэлектронного гамильтониана внутри элементарной ячейки и теорию возмущений по параметру эффективного межячеечного перескока.

Запишем гамильтониан многозонной p - d -модели в виде

$$H = H_d + H_p + H_{pd}^{hop} + H_{pp}^{hop} + H_{dd}^{coul}. \quad (7)$$

Здесь два первых слагаемых отвечают за локальные одноэлектронные энергии электронов катиона в кристаллическом поле и p -электронов аниона, третий член — гамильтониан p - d -перескоков (гибридизации) t_{pd} . Слагаемое H_{pp}^{hop} связано с кислород-кислородными перескоками t_{pp} ; H_{dd}^{coul} — энергия электростатического взаимодействия электронов иона переходного металла друг с другом. Для одновременного учета p - d -гибридизации и сильных электронных корреляций разобьем решетку на непесекающиеся кластеры (ячейки). Представим гамильтониан многозонной p - d -модели в виде

$$H = H_0 + H_1, \\ H_0 = \sum_f H_c(f), H_1 = \sum_{f,g} H_{cc}(f,g), \quad (8)$$

где $H_c(f)$ — внутриячеечная часть гамильтониана H , $H_{cc}(f,g)$ описывает перескок и взаимодействие между f -й и g -й ячейками. С помощью численной диагонализации внутриячеечной части $H_c(f)$ находятся собственные многоэлектронные состояния $|m, N\rangle \equiv |p\rangle$ для различных подпространств гильбертова пространства, нумеруемых количеством электронов N в ячейке.

X -оператор на узле f определяется как

$$X_f^{pq} = |p\rangle \langle q| = |m, N\rangle \langle m', N'|. \quad (9)$$

Предполагается, что собственные состояния $|p\rangle$ для соседних ячеек ортогональны. Если же нет, как, например, в случае кобальтитов, где два соседних CoO_6 -кластера содержат общий кислород, необходимо использовать процедуру ортогонализации — явно построить функции Ванье вместо групповых кислородных орбиталей. Впервые подобная процедура была предложена для трехзонной p - d -модели [24] и обобщена для многозонной [25].

В стандартной записи X -операторов приходится иметь дело с громоздкими и неуклюжими обозначениями, нумерующими начальное и конечное состояния. Для их упрощения воспользуемся идеей Зайцева [26] 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 :

$$X_f^{pq} \leftrightarrow X_f^{\alpha(p,q)} \leftrightarrow X_f^{\alpha_n} \leftrightarrow X_f^n. \quad (10)$$

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

$$a_{f\lambda\sigma} = \sum_n \gamma_{\lambda\sigma}(n) X_f^n, \\ a_{f\lambda\sigma}^\dagger = \sum_n \gamma_{\lambda\sigma}^*(n) (X_f^n)^\dagger, \quad (11) \\ \gamma_{\lambda\sigma}(n) = \langle p | a_{f\lambda\sigma} | q \rangle.$$

Индекс λ пробегает весь набор рассматриваемых электронных орбиталей (p и d), а индекс σ — две проекции спина.

В представлении X -операторов полный гамильтониан примет вид

$$H_{pd} = \sum_{f,p} E_p X_f^{pp} + \sum_{f \neq g} \sum_{nn'} \tilde{t}_{fg}^{nn'} X_f^{\dagger n} X_g^{n'}, \quad (12)$$

где $\tilde{t}_{fg}^{nn'} = \sum_{\lambda\lambda'} \tilde{t}_{fg}^{\lambda\lambda'} \gamma_{\lambda\sigma}^*(n) \gamma_{\lambda'\sigma}(n')$, а $\tilde{t}_{fg}^{\lambda\lambda'}$ — параметры эффективного межячеечного перескока (перенормированные в результате процедуры ортогонализации матричные элементы перескока исходного гамильтониана H).

Очевидное сходство (12) с гамильтонианом модели Хаббарда позволяет применить многие методы теории возмущений по параметру \tilde{t}/U_{eff} , известные для модели Хаббарда ($U_{eff} = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n)$ — эффективная энергия Хаббарда).

В диаграммной технике для X -операторов [27, 28] ряды теории возмущений строятся не для электронной функции Грина

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

а для матричной функции Грина

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

эти две функции связаны в силу соотношений (11) равенством

$$G_{k\sigma}^{\lambda\lambda'}(\omega) = \sum_{n,n'} \gamma_{\lambda\sigma}(n) \gamma_{\lambda'\sigma}^*(n') D_k^{nn'}(\omega). \quad (13)$$

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

$$G_{(0)\sigma}^{\lambda\lambda'}(\omega) = \sum_n |\gamma_{\lambda\sigma}(n)|^2 \delta_{\lambda\lambda'} \frac{F(n)}{\omega - \Omega_n + i\delta}, \quad (14)$$

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 (14) реализует представление Лемана внутри элементарной ячейки. Все величины, входящие в формулу (14), вычисляются через локальные характеристики термов и многоэлектронные состояния $|m, N\rangle$. В нашем случае для GdCoO_3 существенны низколежащие термы с $N = 5, 6, 7$, соответствующие электронным конфигурациям d^5, d^6, d^7 иона кобальта в кристаллическом поле. 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.

Через фермиевскую одночастичную функцию Грина выражаются спектральная плотность одночастичных возбуждений

$$A_\sigma(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\lambda, n, n'} \gamma_{\lambda\sigma}(n) \gamma_{\lambda\sigma}^*(n') \times \text{Im} D_k^{nn'}(\omega + i\delta) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\lambda} \text{Im} G_{k\sigma}^{\lambda\lambda}(\omega + i\delta) \quad (15)$$

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

$$N_\sigma(\omega) = \frac{1}{N_k} \sum_k A_\sigma(k, \omega). \quad (16)$$

Для функции Грина \hat{D} может быть записано обобщенное уравнение Дайсона [27]

$$\hat{D}_k(\omega) = \left\{ (\omega - \Omega_n) \delta_{nn'} - \hat{P}_k(\omega) \hat{t}(k) - \hat{\Sigma}_k(\omega) \right\}^{-1} \times \hat{P}_k(\omega). \quad (17)$$

Здесь $\hat{\Sigma}_k(\omega)$ и $\hat{P}_k(\omega)$ — соответственно массовый и силовой операторы. Наличие силового оператора, называемого в диаграммной технике для X -операторов [26] концевым множителем, связано с перераспределением спектрального веса и является принципиальным эффектом СЭК.

В приближении Хаббард-I сохраняется структура точной функции Грина (17), но массовый оператор полагается равным нулю, а силовой оператор $P_k^{nn'}(\omega) \rightarrow \delta_{nn'} F(n)$, где $F(n) \equiv F(p, q) = \langle X_f^{pp} \rangle + \langle X_f^{qq} \rangle$ — фактор заполнения.

В результате для закона дисперсии квазичастиц получается следующее дисперсионное уравнение:

$$\det \|\delta_{nn'}(\omega - \Omega_n) / F(n) - \tilde{t}_{nn'}(k)\| = 0. \quad (18)$$

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

Для нахождения факторов заполнения $F(n)$ и положения химического потенциала μ необходимо найти самосогласованное решение уравнений (19) и (20) для числа частиц в системе N_e и средних значений X -операторов:

$$N_e = \sum_{\sigma} \sum_k \int f_F(\omega) A_{\sigma}(k, \omega) d\omega, \quad (19)$$

$$\langle X_f^{pp} \rangle = \langle X_f^{pq} X_f^{qp} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int f_F(\omega) \left\langle \left\langle X_f^{pq} \left| \left(X_f^{pq} \right)^{\dagger} \right\rangle \right\rangle, \quad (20)$$

где $f_F(\omega)$ — функция Ферми–Дирака.

Итак, в рамках метода LDA+GTB электрон в сильно коррелированной системе рассматривается в виде линейной комбинации хаббардовских фермионов — квазичастичных возбуждений между различными локализованными многоэлектронными состояниями d^{n-1}, d^n, d^{n+1} электронных конфигураций иона переходного металла в кристаллическом поле (рис. 6). Спектральный вес квазичастичных возбуждений определяется заселенностью многоэлектронных состояний. Такое описание позволило рассчитать и проанализировать поведение зонной структуры GdCoO_3 при конечной температуре. Ниже приведены результаты расчетов и величины используемых параметров.

При температуре $T = 0$ у ионов Co^{3+} в кристалле GdCoO_3 заселен только основной терм — низкоспиновый синглет 1A_1 . Зонная структура, образованная переходами (квазичастичными возбуждениями в многоэлектронной системе) для валентной зоны $d^6 \ ^1A_1 \rightarrow d^5 \ ^2T_2$ $\tilde{J} = 1/2, \tilde{J} = 3/2$ с энергиями $\Omega_{V1} = E(d^6, \ ^1A_1) - E(d^5, \ ^2T_2, \ \tilde{J} = 1/2)$ и $\Omega_{V2} = E(d^6, \ ^1A_1) - E(d^5, \ ^2T_2, \ \tilde{J} = 3/2)$, $d^6 \ ^1A_1 \rightarrow d^7 \ ^2E$ для зоны проводимости с энергией $\Omega_C = E(d^7, \ ^2E) - E(d^6, \ ^1A_1)$ (сплошные линии на

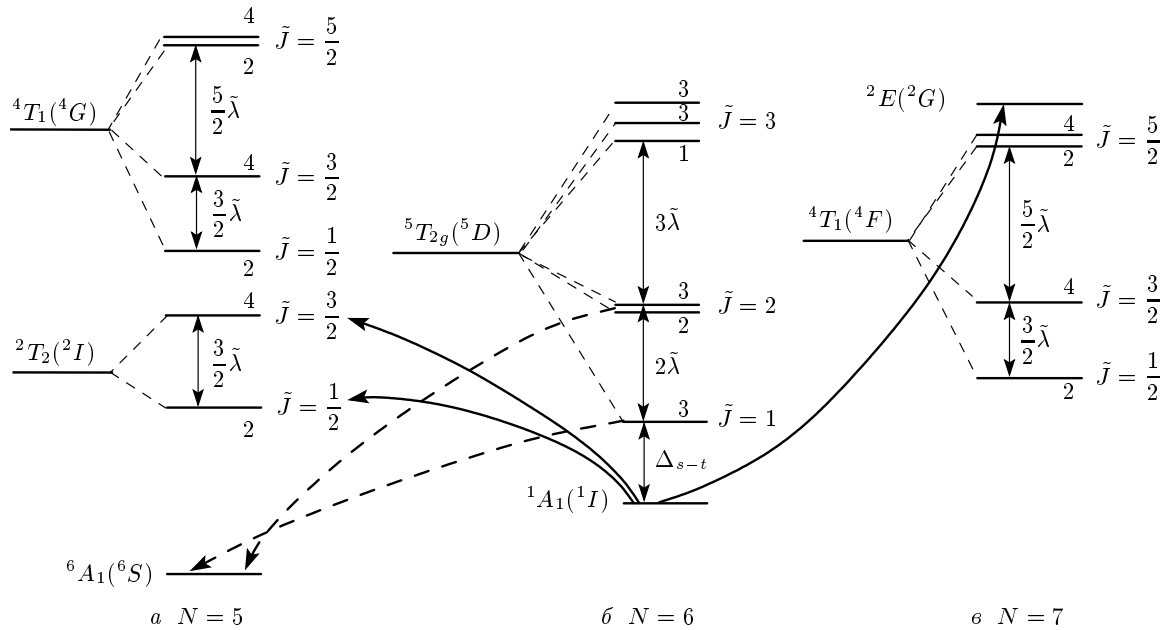


Рис. 6. Набор низкоэнергетических термов для электронных конфигураций d^5 (а), d^6 (б), d^7 (в) в кристаллическом поле. При $T = 0$ заселен только основной низкоспиновый синглет 1A_1 ($N = 6$), фермиевские возбуждения, формирующие дно зоны проводимости и потолок валентной зоны, обозначены сплошными линиями.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

рис. 6), имеет диэлектрическую щель (рис. 7а). Энергии переходов определяют положения центров зон. Очевидно, что зоны Ω_V и Ω_C являются аналогами нижней и верхней 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 ($\Delta S = \pm 1/2$ и $\Delta S_Z = \pm 1/2$). Переходы $d^6 \ ^5T_2 \ \tilde{J} = 1, \tilde{J} = 2 \rightarrow d^5 \ ^6A_1$, показанные штриховыми линиями на рис. 6, с энергиями $\Omega_{V1}^* = E(d^6, \ ^5T_2g, \ \tilde{J} = 1) - E(d^5, \ ^6A_1)$ и $\Omega_{V2}^* = E(d^6, \ ^5T_2g, \ \tilde{J} = 2) - E(d^5, \ ^6A_1)$ ответственны за появление внутрищелевых состояний (величина возбуждений 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 (штриховая линия) для температуры $T = 300$ К представлены на рис. 7б. Спектральный вес и ширина внутрищелевой зоны пропорциональны заселенно-

сти подуровней $\tilde{J} = 1$ и $\tilde{J} = 2$ высокоспинового состояния. Повышение температуры до $T = 300$ 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 увеличиваться, а диэлектрическая щель — уменьшаться. Видно, что квазичастичный спектр и ширина диэлектрической щели E_g определяются термической заселенностью подуровней $\tilde{J} = 1$ и $\tilde{J} = 2$ 5T_2 -терма HS-состояния электронной конфигурации d^6 иона Co^{3+} в кристаллическом поле и, следовательно, величиной спиновой щели Δ_{s-t} . Из-за большого значения спиновой щели $\Delta_{s-t} = 2000$ К в GdCoO_3 диэлектрическая щель E_g с ростом температуры обращается в нуль при $T_{IMT} \approx 3000$ К, что выходит за пределы экспериментальных возможностей и области существования самого образца. В диапазоне температур 100–600 К щель E_g практически не зависит от температуры и равна $E_g(300) \approx 0.3$ эВ.

Ниже приведены значения параметров многоэлектронного гамильтониана, для которых были проделаны вычисления. Интегралы перескока для σ - и π -связей: $t_{pd}^\sigma = 1.57$ эВ, $t_{pd}^\pi = 0.84$ эВ, $t_{pp} = 0.5$ эВ; константы спин-орбитального взаимодей-

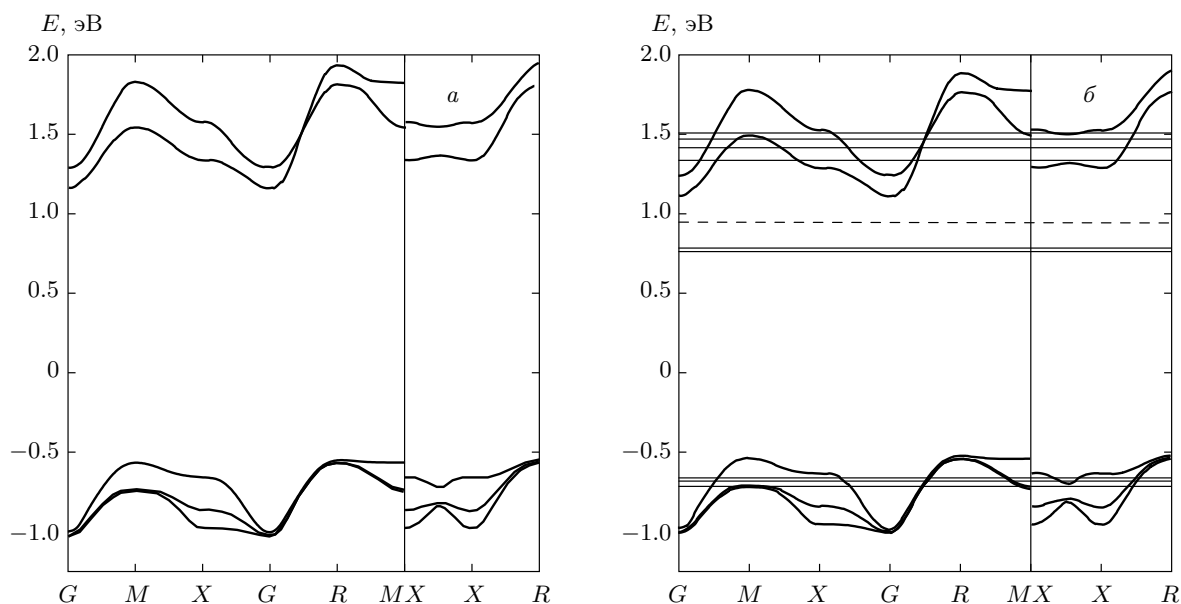


Рис. 7. Квазичастичный спектр для двух значений температуры $T = 0$ (а) и $T = 300$ К (б), $G(0, 0, 0)$, $M(\pi, \pi, 0)$, $X(\pi, 0, 0)/(0, \pi, 0)$, $R(\pi, \pi, \pi)$ — симметричные точки зоны Бриллюэна. При конечных температурах появляются новые зоны как внутри щели, так и внутри валентной зоны и зоны проводимости, уменьшающие энергию диэлектрической щели с $E = 1.7$ эВ при $T = 0$ до $E = 0.4$ эВ при $T = 300$ К

ствия: $\lambda(d^5 2T_2) = 160$ К, $\lambda(d^5 4T_1) = 160$ К, $\lambda(d^6 5T_2) = -185$ К, $\lambda(d^7 4T_1) = -250$ К; параметры Рака: $A = 1.5$ эВ, $B = 0.13$ эВ, $C = 0.55$ эВ; энергия переноса заряда $\Delta_{tr} = 4$ эВ.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из высокотемпературных измерений магнитной восприимчивости GdCoO_3 после вычитания парамагнитного вклада ионов Gd^{3+} определена зависимость восприимчивости ионов Co^{3+} от температуры. Теоретически эта же зависимость получена в результате расчета с учетом термического заселения высокоспиновых состояний при той же величине спиновой щели.

Методом LDA+GTD рассчитана зонная структура GdCoO_3 . В энергетическом спектре GdCoO_3 были выявлены внутрищелевые состояния, обусловленные переходами из возбужденного высокоспинового $5T_2$ -состояния электронной конфигурации d^6 в высокоспиновое основное $6A_1$ -состояние электронной конфигурации d^5 иона Co^{3+} в кристаллическом поле, уменьшающие ширину диэлектрической щели с ростом температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке УРО РАН и СО РАН (интеграционный проект № 40),

РФФИ (гранты №№ 09-02-00171-а, 10-02-00251), в рамках Программы 2.3 Отделения физических наук РАН и Некоммерческого Фонда «Династия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов и др., УФН **179**, 837 (2009).
2. S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda et al., Phys. Rev. B **66**, 094404 (2002).
3. M. Itoh, M. Mori, S. Yamaguchi, and Y. Tokura, Physica B **259–261**, 902 (1999).
4. M. Itoh, Y. Tokura, J. Hashimoto, and S. Yamaguchi, Physica B **281–282**, 510 (2000).
5. K. Knizek, Z. Jirak, J. Hejtmanek et al., Eur. Phys. J. B **47**, 213 (2005).
6. N. B. Ivanova, J. Bartolome, A. Figueroa et al., Sol. St. Phenom. **168–169**, 501 (2011).
7. С. Г. Овчинников, Ю. С. Орлов, И. А. Некрасов, З. В. Пчёлкина, ЖЭТФ **139**, 162 (2011).
8. Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi et al., Phys. Rev. B **58**, 1699 (1998).
9. Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, К. Р. Мичел и др., ФГТ **49**, 1427 (2007).

10. Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, К. Р. Мичел и др., ФТТ **49**, 2027 (2007).
11. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
12. Z. Ropka and R. J. Radwanski, Phys. Rev. B **67**, 172401 (2003).
13. M. J. R. Hoch, S. Nellutla, J. van Tol et al., Phys. Rev. B **79**, 214421 (2009).
14. F. J. Birch, Phys. Rev. **71**, 809 (1947).
15. F. J. Birch, J. Geophys. Res. **91**, 4949 (1986).
16. T. Vogt, J. A. Hriljac, N. C. Hyatt, and P. Woodward, Phys. Rev. B **67**, 140401(R) (2003).
17. I. S. Lyubutin et al., Nature Commun, in press (2011).
18. M. Tachibana, T. Yoshida, H. Kawaji et al., Phys. Rev. B **77**, 094402 (2008).
19. J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener et al., Phys. Rev. B **71**, 014443 (2005).
20. S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **53**, R2926 (1996).
21. S. Yamaguchi, Y. Okimoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **54**, R11022 (1996).
22. С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **102**, 127 (1992).
23. M. M. Korshunov, V. A. Gavrichkov, S. G. Ovchinnikov et al., Phys. Rev. B **72**, 165104 (2005).
24. F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
25. L. F. Feiner, J. H. Jefferson, and R. Raimondi, Phys. Rev. B **53**, 8751(I), 8774(II) (1996).
26. Р. О. Зайцев, ЖЭТФ **70**, 1100 (1976).
27. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, *Квазичастицы в сильно коррелированных системах*, СО РАН, Новосибирск (2001).
28. Ю. А. Изюмов, М. И. Кацнельсон, Ю. Н. Скрябин, *Магнетизм коллективизированных электронов*, Физматгиз, Москва (1994).