

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МАНГАНИТОВ $\text{La}_{1-x}\text{M}_x^{2+}\text{MnO}_3$ p -ТИПА В ФЕРРОМАГНИТНОЙ И ПАРАМАГНИТНОЙ ФАЗАХ В РАМКАХ LDA+GTV-ПОДХОДА

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию 16 июля 2010 г.

Рассчитаны зонная структура, спектральная интенсивность и положение уровня Ферми в допированных манганитах p -типа $\text{La}_{1-x}\text{M}_x^{2+}\text{MnO}_3$ ($M = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$). Мы использовали LDA+GTV-метод расчета электронной структуры систем с сильными электронными корреляциями с учетом антиферроорбитального упорядочения в духе идей Кугеля–Хомского и реального спина $S = 2$. В ферромагнитной фазе результаты воспроизводят состояние спинового полуметалла со 100-процентной спиновой поляризацией при $T = 0$, когда для квазичастицы с одной проекцией спина имеет место металлический характер спектра, а для другой проекции — диэлектрический. При переходе в парамагнитную фазу мы обнаружили примерно трехкратное сужение валентной зоны. Для парамагнитного состояния мы получаем металлические свойства, так как уровень Ферми погружается в валентную зону при любом отличном от нуля x . Эффект диэлектризации при температуре Кюри возможен и должен сопровождаться заполнением d_x -орбиталей с допированием. Сам эффект обусловлен наличием сильных электронных корреляций, а сложная структура потолка валентной зоны — наличием эффекта Яна–Теллера в кубических материалах.

1. ВВЕДЕНИЕ

Спиновое полуметаллическое (СПМ) состояние допированных манганитов было исследовано в работе [1] теоретически и спустя некоторое время нашло подтверждение в фотоэмиссионных экспериментах с разрешением по спину [2]. В экспериментах [3] на магнитных туннельных контактах $(\text{LaSr})\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ величина туннельного магнитосопротивления составила 1850 %, что в пересчете [4] на величину спиновой поляризации составляет 95 % при температуре $T = 4.2$ К. Особенностью СПМ в манганитах является также то, что спиновая поляризация следует простой блоховской зависимости $1 - \alpha T^{3/2}$, т. е. намагнитченно-

сти материала. Высокие показатели спиновой поляризации делают эти материалы перспективными для практического использования при комнатных температурах. Манганиты кристаллизуются в простой перовскитной структуре. Считается, что соединение-прототип LaMnO_3 — это антиферромагнитный диэлектрик (charge transfer insulator), где, наряду с процессами переноса заряда, в формировании основного состояния играют большую роль эффекты СЭК. Замещение La^{3+} на двухвалентный $\text{M}^{2+} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ приводит к металлическому ферромагнитному состоянию с температурой Кюри $T_C \approx 360$ К ($x > 0.2$), выше которой имеет место диэлектрическое состояние материала. Переходу металл–диэлектрик с ростом температуры, так же как и явлению колоссального магнитосопротивления (КМС) в окрестности T_C в соединениях

*E-mail: gav@iph.krasn.ru

$\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$, посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ (см., например, обзоры [5–14]). При этом модель двойного обмена (ДО) [15–17] представляет собой интуитивно понятную базовую модель для описания природы электронной структуры данных материалов [7]. Однако модель ДО не может количественно воспроизвести колоссальные изменения в проводимости при переходе через T_C [18, 19]. Наиболее известное решение проблемы было предложено в работе [20], где развита идея о том, что магнитный беспорядок в ПМ-фазе, приводящий к сравнительно небольшой локализации носителей, запускает процесс образования локализованных носителей-поляронов за счет сильного электрон-фононного взаимодействия ян-теллеровской природы. В количественном смысле результат работы [20] соответствует размеру наблюдаемого эффекта. Однако в работах уральской группы [21–23] не обнаружены доказательства существования поляронов в КМС-составах при $T > T_C$. Тем не менее в работах [24], посвященных исследованию эффектов СЭК в спектре квазичастиц, авторы исходят из той же точки зрения. Согласно [24], кулоновское взаимодействие e_g -электронов способствует образованию ян-теллеровских поляронов за счет увеличения энергии расщепления до величины $2E_{JT} + U' - J_H$, где в обозначениях работы [24] U' — межорбитальное кулоновское взаимодействие, J_H — обменное взаимодействие Хунда. Мы считаем, что, как в недопированных материалах LaMnO_3 , так и в материалах p -типа $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) состояния с двумя электронами на e_g -оболочке практически не заселены. Они формируют пустую зону проводимости (аналог верхней хаббардовской зоны) данных материалов. Следовательно, эффекты такого рода можно было бы ожидать лишь в манганитах n -типа. Появление псевдощели, полученной из численных расчетов в рамках DMFT-подхода, скорее наводит на мысли о зарядово-неоднородном основном состоянии, исследованном также в работе [25].

Существование псевдощели и ее связь с магнитосопротивлением в этих материалах уже не вызывают сомнений [26], тем не менее вид зависимости сопротивления от поля и температуры до сих пор интересны [21–23]. Согласно работам [27], сделанным на эпитаксиальных пленках $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, в магнитосопротивлении манганитов имеет место скейлинг к зависимости ρ только от намагниченности M : $\rho(T, H) \rightarrow \rho(M)$ как в ФМ-, так и в ПМ-фазах, причем в последнем случае скейлинг прослеживается с помощью восприимчивости Кюри–Вейсса. Результат свидетельствует о наличии механизма связи

между намагниченностью и величиной проводимости как в ФМ-, так и в ПМ-областях данных материалов.

Задачей нашей работы является исследование спектральной интенсивности квазичастичных состояний, плотности состояний и положения уровня Ферми в допированных манганитах на фоне однородного ФМ- и ПМ-состояний. Мы использовали обобщенный метод сильной связи (ГТВ-метод), развитый в работе [28] для расчета электронной структуры систем с сильными электронными корреляциями, в том числе манганитов [29]. Результаты наших расчетов воспроизводят СПМ-состояние со стопроцентной спиновой поляризацией в ФМ-фазе при $T = 0$, когда для квазичастицы с одной проекцией (по намагниченности) спина мы имеем металлический характер спектра, а для другой проекции — диэлектрический. В ПМ-фазе мы получаем сокращение ширины валентной зоны в $\frac{1}{2} \cos(\frac{\theta}{2}) \approx 0.35$ раз, в отличие от сужения $\cos(\theta/2)$ в ДО-модели, и изменения в природе самих квазичастиц. В ПМ-фазе характер основного состояния материала зависит от набора параметров гамильтониана и уровня допирования, из-за наличия орбитального упорядочения и эффектов СЭК.

Для решения задачи расчета *ab initio* микроскопических параметров ГТВ-гамильтониана в этих соединениях мы применили LDA+ГТВ-метод, так же, как это было сделано в работе [30] для купратов. Настоящая работа организована следующим образом: в разд. 2 мы излагаем основы LDA+ГТВ-метода в приложении к расчету электронной структуры манганитов, где основное отличие от купратов обусловлено высоким спином многоэлектронных термов и структурой перовскита; в разд. 3 мы подробно разбираем особенности и природу изменений квазичастичного спектра при температуре Кюри для допированных манганитов на качественном, интуитивно понятном уровне; в разд. 4 приводятся результаты численных расчетов для зонной структуры, спектральной интенсивности квазичастичных состояний, плотности состояний и уровня Ферми, как функции дырочной концентрации в ПМ- и ФМ-фазах; в разд. 5 мы представляем наши выводы о возможности интерпретировать природу ПМД в рамках наших вычислений.

2. LDA+ГТВ-МЕТОД В ПРИЛОЖЕНИИ К МАНГАНИТАМ

Основы построения ГТВ-гамильтониана и конфигурационного пространства для $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$

подробно изложены в работе [29], где мы впервые рассчитали дисперсию квазичастиц для этого материала в рамках ГТВ-метода. Однако такой подход содержит большое количество параметров, поэтому в этом разделе мы развиваем метод LDA+ГТВ, так же, как это было сделано в работе [30] для купратов. Мы уделим больше внимания самой физической интерпретации эволюции квазичастичного спектра в допированных манганитах при переходе из ФМ- в ПМ-фазу, уже опуская математические подробности, за исключением тех, которые относятся к новым вычислениям спектральной интенсивности квазичастичных состояний, плотности состояний и положения уровня Ферми.

В основе наших вычислений, как и прежде [29], лежат исходные утверждения, представляющиеся нам необходимыми при построении адекватной теории электронной структуры в манганитах:

1) учет эффектов орбитального упорядочения (кооперативного эффекта Яна–Теллера) [31];

2) построение конфигурационного пространства электронной системы на базе многоэлектронных состояний: d^5p^6 ($S = 5/2$), $d^4p^6 + d^5p^5$ ($S = 2$), $d^3p^6 + d^4p^5$ ($S = 3/2$);

3) учет гибридизации $Mn3d-O2p$ для корректного описания расщепления $3d$ -состояний марганца в поле лигандов (ligand field splitting [32]).

В манганитах кооперативный эффект Яна–Теллера приводит к появлению сверхрешетки $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ в плоскости xy . Это явление известно как антиферро-орбитальное упорядочение [31]. Набор e_g -состояний в $LaMnO_3$ выбирается обычно в виде

$$|\theta\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |d_{3z^2-r^2}\rangle + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |d_{x^2-y^2}\rangle,$$

где

$$\begin{aligned} \left|\theta = \frac{\pi}{3}\right\rangle &= \sqrt{3}(y^2 - z^2) \equiv |d_y\rangle, \\ \left|\theta = \frac{2\pi}{3}\right\rangle &= (3y^2 - r^2) \equiv |d_{3y}\rangle, \\ \left|\theta = \frac{4\pi}{3}\right\rangle &= (3x^2 - r^2) \equiv |d_{3x}\rangle, \\ \left|\theta = \frac{5\pi}{3}\right\rangle &= \sqrt{3}(x^2 - z^2) \equiv |d_x\rangle. \end{aligned} \quad (1)$$

В соответствии с этим, разбиение $2p$ -орбиталей кислорода, образующих σ -связи, на подрешетки проводится следующим образом: две p_x -орбитали, p_{1x}, p_{2x} , и одна p_z в A -подрешетке, две p_y -орбитали, p_{1y}, p_{2y} , и одна p_z в B -подрешетке. Наполовину заполненные t_{2g} -состояния образуют жесткий спин $S = 3/2$, который используется в дальнейшем при конструиро-

вании многоэлектронных состояний конфигурационного пространства задачи [29].

Ограничимся простой кубической структурой с ян-теллеровскими искажениями [29]. Таким образом, в нашем расчете зона Бриллюэна — простая кубическая, а с учетом искажений понижает симметрию до тетрагональной. В действительности, манганиты имеют более сложную $Pnma$ -структуру, которая получается из кубической не только кооперативным искажением октаэдров (сверхрешетка $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$), но и поворотами их друг относительно друга. В качестве элементарной ячейки выбран искаженный MnO_6 -октаэдр. Состояния La^{2+} и замещающего его двухвалентного иона $M^{2+} = Sr^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}$ не входят в расчет — предполагается, что благодаря им имеет место свойство электронейтральности, т. е. это резервуар, заряд которого зависит от x . Гамильтониан электронной pd -подсистемы запишем следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{H}_d + \hat{H}_p + \hat{H}_{pp} + \hat{H}_{pd},$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_d &= \sum_{i\lambda\sigma} \left[(\varepsilon_\lambda - \mu) \hat{d}_{\lambda i\sigma}^\dagger \hat{d}_{\lambda i\sigma} + \frac{1}{2} U_\lambda \hat{n}_{\lambda i}^\sigma \hat{n}_{\lambda i}^{-\sigma} + \right. \\ &+ \left. \sum_{\lambda'\sigma'} \left(-J_d \hat{d}_{\lambda i\sigma}^\dagger \hat{d}_{\lambda' i\sigma'} \hat{d}_{\lambda' i\sigma'}^\dagger \hat{d}_{\lambda i\sigma} + V_{\lambda\lambda'} \hat{n}_{\lambda i}^\sigma \hat{n}_{\lambda' i}^{\sigma'} \right) \right], \\ \hat{H}_p &= \sum_{\mathbf{r}\alpha\sigma} \left[(\varepsilon_\alpha - \mu) \hat{p}_{\mathbf{r}\alpha\sigma}^\dagger \hat{p}_{\mathbf{r}\alpha\sigma} + \frac{1}{2} U_\alpha \hat{n}_{\mathbf{r}\alpha}^\sigma \hat{n}_{\mathbf{r}\alpha}^{-\sigma} + \right. \\ &+ \left. \sum_{\alpha'\sigma'} \left(-J_p \hat{p}_{\mathbf{r}\alpha\sigma}^\dagger \hat{p}_{\mathbf{r}\alpha\sigma'} \hat{p}_{\mathbf{r}\alpha\sigma'}^\dagger \hat{p}_{\mathbf{r}\alpha\sigma} + V_{\alpha\alpha'} \hat{n}_{\mathbf{r}\alpha}^\sigma \hat{n}_{\mathbf{r}\alpha'}^{\sigma'} \right) \right], \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{pd} &= \sum_{\langle \mathbf{ir} \rangle} \sum_{\alpha\lambda\sigma\sigma'} \left[\left(t_{\lambda\alpha} \hat{p}_{\mathbf{r}\alpha\sigma} \hat{d}_{\lambda i\sigma} + \text{H.c.} + V_{\alpha\lambda} \hat{n}_{\mathbf{r}\alpha}^\sigma \hat{n}_{\lambda i}^{\sigma'} \right) - \right. \\ &- \left. J_{pd} \left(\hat{d}_{\lambda i\sigma}^\dagger \hat{d}_{\lambda i\sigma'} \hat{p}_{\mathbf{r}\alpha\sigma'}^\dagger \hat{p}_{\mathbf{r}\alpha\sigma} + \text{H.c.} \right) \right], \\ \hat{H}_{pp} &= \sum_{\langle \mathbf{rr}' \rangle} \sum_{\alpha\beta\sigma} \left(t_{\alpha\beta} \hat{p}_{\mathbf{r}\alpha\sigma}^\dagger \hat{p}_{\mathbf{r}'\beta\sigma} + \text{H.c.} \right), \end{aligned}$$

где $\hat{n}_{\lambda i}^\sigma = \hat{d}_{\lambda i\sigma}^\dagger \hat{d}_{\lambda i\sigma}$, $\hat{n}_{\mathbf{r}\alpha}^\sigma = \hat{p}_{\mathbf{r}\alpha\sigma}^\dagger \hat{p}_{\mathbf{r}\alpha\sigma}$. Индексы \mathbf{i} и \mathbf{r} пробегает соответственно по позициям $d_x, d_{3y}, p_{x_1}, p_{x_2}, p_z$ в A -подрешетке и $d_y, d_{3x}, p_{y_1}, p_{y_2}, p_z$ в B -подрешетке локализованных атомных орбиталей. Аналогично $\varepsilon_\lambda = \varepsilon_{d_\lambda}$ ($\lambda = d_x, d_{3x}, d_y, d_{3y}$) и $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_p$ ($\alpha = p_x, p_y, p_z$) — энергии атомных орбиталей соответственно $3d$ -марганца и $2p$ -кислорода. Матричные элементы перескока марганец–кислород равны t_{pd} для $\lambda = d_x, d_y$; $\alpha = p_x, p_y, p_z$ и $2t_{pd}/\sqrt{3}$ для

$\lambda = d_{3x}, d_{3y}$, $\alpha = p_x, p_y$ перескока между ближайшими ионами кислорода t_{pp}

$$U_\lambda = \begin{cases} U_d, & \lambda = \lambda' \\ V_{dd}, & \lambda \neq \lambda' \end{cases} \quad (\lambda = d_x, d_y, d_{3x}, d_{3y})$$

и

$$U_\alpha = \begin{cases} U_p, & \alpha = \alpha' \\ V_{pp}, & \alpha \neq \alpha' \end{cases} \quad (\alpha = p_x, p_y, p_z)$$

— внутриатомные кулоновские взаимодействия; $V_{\alpha\lambda} = V_{pd}$ — энергии кулоновского отталкивания между марганцем и кислородом; J_d, J_p, J_{pd} описывают обменное взаимодействие внутри марганца, кислорода и Mn–O. В дальнейшем для простоты будем полагать, что все матричные элементы кулоновского взаимодействий предполагаются не зависящими от вида d - или p -орбиталей, т.е. $U_d = V_{dd}$ и $U_p = V_{pp}$.

Для определения параметров ГТВ-гамильтониана мы провели LDA-расчет, исходя из реальной структуры материала $Pnma$. Трудности, которые при этом возникали, связаны с отличием структуры $Pnma$ от кубической структуры с орбитальным упорядочением. Действительно, в реальной структуре манганитов наблюдаются не только эффекты локального искажения кислородных октаэдров и сложения их в соответствующий структурный мотив. Благодаря несоответствию объема иона La объему додекаэдра между кислородными октаэдрами, мерой которого является отклонение фактора толерантности [33] от единицы (меньше 1), реальная структура достигается при повороте октаэдров вокруг одной или нескольких осей исходной кубической структуры.

Параметры для наших вычислений получались простым усреднением по эффектам вращения кислородных октаэдров. Здесь приведены уже усредненные величины локальных энергий электронов и «перескоков» (в электрон-вольтах), использованные нами в дальнейших вычислениях квазичастичного спектра манганитов, независимо от их уровня допирования (эВ):

$$\begin{aligned} \varepsilon_d &= \varepsilon_{d_{3x}} = \varepsilon_{d_y} = -0.28, \\ \varepsilon_p &= \varepsilon_{p_y} = \varepsilon_{p_z} = -3.76, \\ \varepsilon_{p_x} &= -3.52, \quad t_{pd} = t_{p_z d_y} = t_{p_y d_y} = 1.41, \\ t'_{pd} &= t_{p_x d_{3x}} = 2.0, \quad t'_{pp} = t_{p_x p_y} = t_{p_x p_z} = 0.52, \\ t_{pp} &= t_{p_x p_y} = 0.47, \quad U_p = V_p = 4, \quad U_d = V_d = 8, \\ J_d &= 1.5, \quad V_{pd} = 2, \quad J_{pd} = J_{pp} = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Обозначения параметров соответствует B -октаэдру на рис. 1 в работе [29]. Соответствующие параметры для октаэдра A получаются заменой $x \leftrightarrow y$. Как показывают LDA-вычисления, в менее симметричной реальной структуре d_x и d_{3y} смешиваются уже в ячейке. Однако эффекты смешивания пропадают вместе с поворотом октаэдров. В ходе работы мы придерживались LDA+ГТВ-схемы [30], где гамильтониан с вычисленными параметрами преобразуется к симметричному ячеечному базису (с ячейкой, центрированной на ионе марганца), состоящему из орбиталей d_y, d_{3x} и d_x, d_{3y} , а также ячеечных групповых орбиталей кислорода $|a\rangle, |b\rangle, |p\rangle$ вместо исходных атомных p -орбиталей кислорода [29]. Эти групповые орбитали ортогональны на соседних ячейках. В дальнейшем гамильтониан разбивается на две части, содержащие внутриячеечные и межъячеечные взаимодействия $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{cc}$. После точной диагонализации первой части все межъячеечные взаимодействия \hat{H}_{cc} переписываются в представлении уже вычисленных собственных состояний \hat{H}_0 . В зависимости от требуемой точности в конечных результатах при работе с \hat{H}_{cc} используются различные приближения. В этой работе мы использовали приближение Хаббард I, которое в двухподрешеточном случае приводит к результатам, близким к результатам квантового метода Монте-Карло.

Для понимания электронной структуры в многоэлектронном подходе необходимо остановиться на результатах точной диагонализации внутриячеечного гамильтониана \hat{H}_0 более подробно. Результаты точной диагонализации схематично отображены на рис. 1, где представлены различные секторы конфигурационного пространства. Основным является сектор $d^4 p^6 + d^5 p^5$ ($S = 2$, проекция спина M_2) с одной дыркой на элементарную ячейку $N_h = 1$, так как состояние в этом секторе с наименьшей энергией полностью заполнено в исходном LaMnO_3 .

По числу возможного расположения дырки на пяти исходных состояниях $|h_a, M_S\rangle, |h_{d_{3y}}, M_S\rangle$ и $|h_{d_x}, M_S\rangle, |h_b, M_S\rangle, |h_p, M_S\rangle$ мы имеем пять спиновых мультиплетов $|1h_\mu M_S\rangle = \sum_\lambda \beta_\mu(h_\lambda) |h_\lambda, M_S\rangle$, где $S = 2$, $\lambda = a, d_{3y}, b, p, d_x$ и $\mu = 0-4$, с энергиями $\varepsilon_{\mu M_2}$, найденными в процессе точной диагонализации, а также три спиновых мультиплета со спином $S = 3$. Наличие ян-теллеровских дисторсий в кислородном октаэдре приводит к расщеплению орбитального 5e_g -дублета и мы имеем два орбитально-невырожденных состояния в однодырочном секторе. В зависимости от параметров расщепление между основным $|1h_{0M_2}\rangle$ и первым возбужденным $|1h_{1M_2}\rangle$ состояниями имеет порядок $\Delta\varepsilon \approx 0.2-0.5$ эВ (рис. 1).

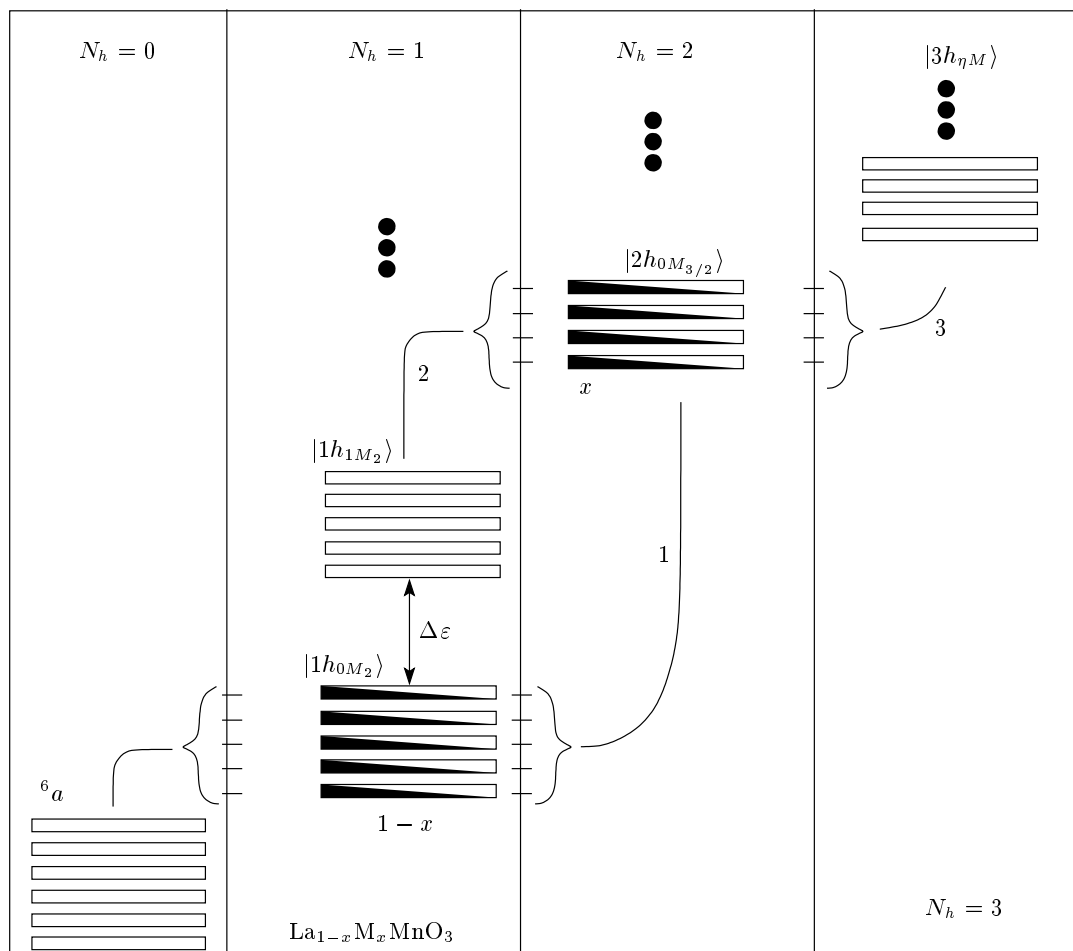


Рис. 1. Многоэлектронный базис для различных секторов гильбертова пространства, характеризуемых числом дырок N_h в MnO_6 -кластере. «Вакуумное» состояние $N_h = 0$ соответствует d^5p^6 -конфигурации. Показаны спиновые подуровни каждого из мультиплетов. Одноэлектронные возбуждения (фермиевские квазичастицы) обозначены сплошными линиями как переходы между $(pd)^{n+1}$ - и $(pd)^n$ -термами. Схема формирования квазичастичных возбуждений с ненулевой спектральной интенсивностью в ПМ-фазе: квазичастицы 1 формируют потолок валентной зоны; квазичастицы 2 описывают внутрищелевые состояния, и их спектральная интенсивность пропорциональна концентрации допирования x ; квазичастицы 3 формируют полный пакет валентных зон, их спектральная интенсивность пропорциональна концентрации допирования x

При этом преобладающий d_x - и d_{3y} -характер основного и первого возбужденных состояний ясен из расчета весов $\beta_{\mu}^2(h_{\lambda})$ на рис. 2а,б.

В двухдырочном секторе $d^3p^6 + d^4p^5 + d^5p^4$ наблюдается ситуация с десятью спиновыми ($S = 3/2$) мультиплетами $|2h_{\tau M_{3/2}}\rangle = \sum_{\lambda\lambda'} B_{\tau}(h_{\lambda}, h_{\lambda'}) \times |h_{\lambda}, h_{\lambda'}, M_{3/2}\rangle$, $\tau = 0-9$, где для энергий $\varepsilon_{\tau M_{3/2}}$ характерно наличие выделенного основного состояния $|2h_{0M_{3/2}}\rangle$, отделенного от возбужденных интервалом не менее 1 эВ, а также девятью высокоспиновыми ($S = 5/2$) мультиплетами (две e_g -дырки не дают вклада). Как показывает расчет

весов $B_{\tau}^2(h_{\lambda}, h_{\lambda'})$ на рис. 2в, несмотря на pd -гибридизацию, основное состояние $|2h_{\tau=0, M_{3/2}}\rangle$ также имеет преобладающий $d_x d_{3y}$ -характер.

Для дальнейшей работы с межъядерной частью общего гамильтониана \hat{H}_{cc} используем представление операторов Хаббарда $\hat{X}_{\mathbf{f}}^{pq} = |p\rangle\langle q|$ [34], действующих в пространстве многоэлектронных собственных состояний $|p\rangle$ ($|q\rangle$) для \hat{H}_0 . Все одноэлектронные операторы записываем с помощью операторов Хаббарда $\hat{c}_{\mathbf{f}\sigma} = \sum_m \gamma_{\lambda\sigma}(m) \hat{X}_{\mathbf{f}}^m$, где $\hat{c}_{\mathbf{f}\sigma} = \hat{d}_{x\mathbf{f}\sigma}, \hat{d}_{3y\mathbf{f}\sigma}, \hat{a}_{\mathbf{f}\sigma}, \hat{b}_{\mathbf{f}\sigma}, \hat{p}_{z\mathbf{f}\sigma}$, с введением системы корневых векторов α_m по схеме

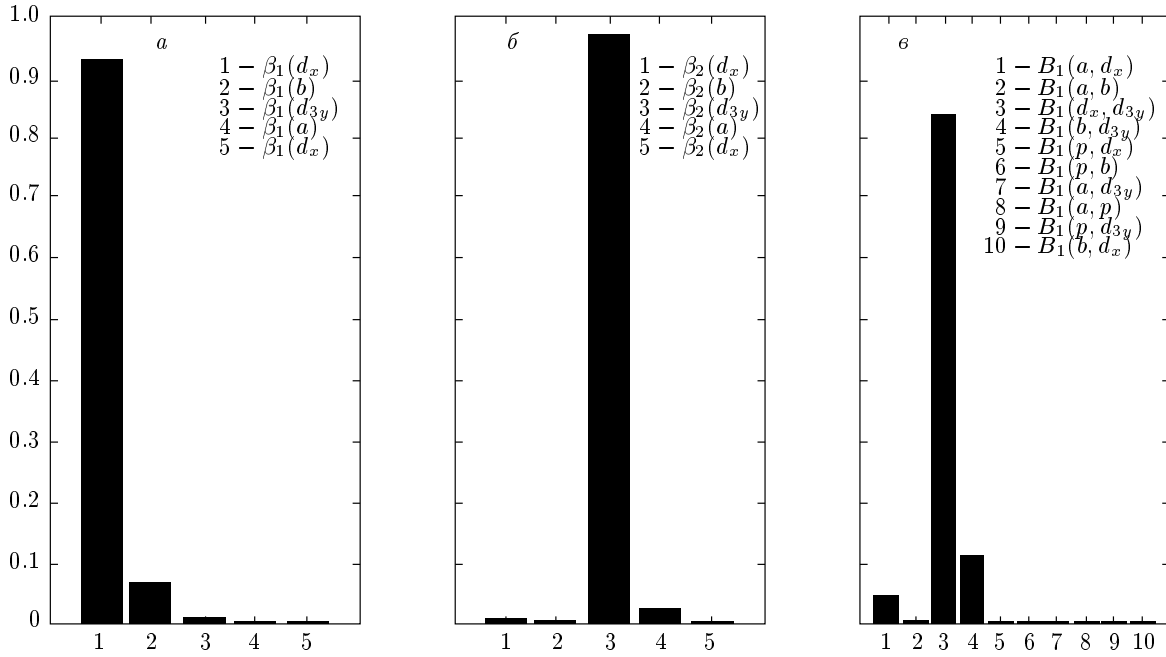


Рис. 2. Квадраты коэффициентов разложения волновых функций: основное состояние $|1h_{0M_2}\rangle$ — а, первое возбужденное состояние $|1h_{1M_2}\rangle$ в одночастичном секторе — б, основное состояние $|2h_{0M_{3/2}}\rangle$ в двухчастичном секторе — в (по исходным функциям $|h_\lambda, M_2\rangle$ и $|h_\lambda, h_{\lambda'}, M_{3/2}\rangle$)

$$\hat{X}_f^{pq} \rightarrow \hat{X}_f^{\alpha m} \rightarrow \hat{X}_f^m.$$

Матричные элементы амплитуды перескоков $\gamma_{\lambda\sigma}(m) = \langle p | \hat{c}_{\lambda f \sigma} | q \rangle$ вычисляются непосредственно с помощью коэффициентов $B_\tau(h_\lambda, h_{\lambda'})$, $\beta_\mu(h_\lambda)$ и представляют собой парциальные амплитуды переходов между отдельными многоэлектронными состояниями. Следуя этой схеме, запишем гамильтониан перескоков в орбитально-упорядоченном двухподрешеточном представлении в виде

$$H_{cc} = \sum_{\lambda\lambda'\sigma} \sum_{mn} \left\{ \gamma_{\lambda\sigma}^*(m) \gamma_{\lambda'\sigma}(n) \times \right. \\ \times \left[T_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_{AA}) \hat{X}_{\mathbf{f}_A}^{+m} \hat{X}_{\mathbf{f}_A+\mathbf{R}_{AA}}^{-n} + \right. \\ + T_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_{BB}) \hat{Y}_{\mathbf{f}_B}^{+m} \hat{Y}_{\mathbf{f}_B+\mathbf{R}_{BB}}^{-n} + \\ + T_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_{AB}) \hat{X}_{\mathbf{f}_A}^{+m} \hat{Y}_{\mathbf{f}_A+\mathbf{R}_{AB}}^{-n} + \\ \left. + T_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_{BA}) \hat{Y}_{\mathbf{f}_B}^{+m} \hat{X}_{\mathbf{f}_B+\mathbf{R}_{BA}}^{-n} \right] + \text{H.c.} \left. \right\}. \quad (4)$$

Далее на основе системы уравнений для операторов $\hat{X}_{\mathbf{f}_A}^m, \hat{Y}_{\mathbf{f}_B}^n$ из обеих А- и В-подрешеток

$$i\dot{\hat{X}}_{\mathbf{f}_A}^m = [\hat{X}_{\mathbf{f}_A}^m, \hat{H}] = \Omega_m \hat{X}_{\mathbf{f}_A}^m + [\hat{X}_{\mathbf{f}_A}^m, \hat{H}_{cc}] = \\ = \Omega_m \hat{X}_{\mathbf{f}_A}^m + \sum_{\lambda\lambda's} \sum_{pq} \sum_{\mathbf{i}_A} \left\{ \sum_{\mathbf{R}_{AA}} T_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_{AA}) \times \right. \\ \times \left\{ \gamma_{\lambda s}^*(p) \gamma_{\lambda' s}(q) [X_{\mathbf{f}_A}^m, X_{\mathbf{i}_A}^{+p} X_{\mathbf{i}_A+\mathbf{R}_{AA}}^q] + \right. \\ + \gamma_{\lambda' s}^*(q) \gamma_{\lambda s}(p) [X_{\mathbf{f}_A}^m, X_{\mathbf{i}_A}^{+q} X_{\mathbf{i}_A+\mathbf{R}_{AA}}^p] \left. \right\} + \\ + \sum_{\mathbf{R}_{AB}} T_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_{AB}) \left\{ \gamma_{\lambda s}^*(p) \gamma_{\lambda' s}(q) [X_{\mathbf{f}_A}^m, X_{\mathbf{i}_A}^{+p} Y_{\mathbf{i}_A+\mathbf{R}_{AB}}^q] + \right. \\ + \gamma_{\lambda' s}^*(q) \gamma_{\lambda s}(p) [X_{\mathbf{f}_A}^m, Y_{\mathbf{i}_A+\mathbf{R}_{AB}}^{+q} X_{\mathbf{i}_A}^p] \left. \right\} + \\ + \sum_{\mathbf{R}_{BA}} T_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_{BA}) \left\{ \gamma_{\lambda s}^*(p) \gamma_{\lambda' s}(q) [X_{\mathbf{f}_A}^m, Y_{\mathbf{i}_B}^{+p} Y_{\mathbf{i}_B+\mathbf{R}_{BA}}^q] + \right. \\ + \gamma_{\lambda' s}^*(q) \gamma_{\lambda s}(p) [X_{\mathbf{f}_A}^m, Y_{\mathbf{i}_B+\mathbf{R}_{BA}}^{+q} Y_{\mathbf{i}_B}^p] \left. \right\} \left. \right\} \approx \Omega_m \hat{X}_{\mathbf{f}_A}^m + \\ + \sum_{\lambda\lambda's} \sum_n \left\{ \sum_{\mathbf{R}_{AA}} T_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_{AA}) \times \right. \\ \times F_{\mathbf{f}_A}(m) \left\{ \gamma_{\lambda s}^*(m) \gamma_{\lambda' s}(n) X_{\mathbf{f}_A+\mathbf{R}_{AA}}^n + \right. \\ + \gamma_{\lambda' s}^*(m) \gamma_{\lambda s}(n) X_{\mathbf{f}_A-\mathbf{R}_{AA}}^n \left. \right\} + \\ + \sum_{\mathbf{R}_{AB}} F_{\mathbf{f}_A}(m) T_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_{AB}) \gamma_{\lambda s}^*(m) \gamma_{\lambda' s}(n) Y_{\mathbf{f}_A+\mathbf{R}_{AB}}^n + \\ \left. + \sum_{\mathbf{R}_{BA}} T_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_{BA}) \gamma_{\lambda s}^*(m) \gamma_{\lambda' s}(n) Y_{\mathbf{f}_A-\mathbf{R}_{BA}}^n \right\}, \quad (5)$$

где $\Omega_m^G = \Omega^G(\alpha_m) = \varepsilon_q^G - \varepsilon_p^G$ — локальная энергия квазичастиц, фактор заполнения $F_G(m) = \langle X_{\mathbf{f}_G}^{pp} \rangle + \langle X_{\mathbf{f}_G}^{qq} \rangle$ определяет спектральную интенсивность квазичастичных состояний (аналогично для $\hat{Y}_{\mathbf{f}_B}^n$ с заменой $X \leftrightarrow Y$ и $A \leftrightarrow B$). Введем функции Грина на операторах $\hat{X}_{\mathbf{i}_A}^m, \hat{Y}_{\mathbf{j}_B}^n$:

$$\hat{D}_{\mathbf{ij}} = \begin{pmatrix} \hat{D}_{\mathbf{i}_A \mathbf{j}_A} & \hat{D}_{\mathbf{i}_A \mathbf{j}_B} \\ \hat{D}_{\mathbf{i}_B \mathbf{j}_A} & \hat{D}_{\mathbf{i}_B \mathbf{j}_B} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$D_{\mathbf{i}_A \mathbf{j}_B}^{mn} = \langle \langle \hat{X}_{\mathbf{i}_A}^m | \hat{Y}_{\mathbf{j}_B}^n \rangle \rangle_{E+i0}.$$

Здесь элементы матричной функции Грина определяются из уравнений

$$(E - \Omega_m) D_{\mathbf{i}_A \mathbf{j}_A}^{mn} = \delta_{mn} \delta_{\mathbf{i}_A \mathbf{j}_A} F_{\mathbf{i}_A}(m) + \sum_{\lambda \lambda' s} \sum_{p \mathbf{R}_{AA}} F_{\mathbf{i}_A}(m) T_{\lambda \lambda'}(\mathbf{R}_{AA}) \times \times \left\{ \gamma_{\lambda s}^*(m) \gamma_{\lambda' s}(p) D_{\mathbf{i}_A + \mathbf{R}_{AA}, \mathbf{j}_A}^{pn} + \gamma_{\lambda' s}^*(m) \gamma_{\lambda s}(p) D_{\mathbf{i}_A - \mathbf{R}_{AA}, \mathbf{j}_A}^{pn} \right\} + \sum_{\mathbf{R}_{AB}} F_{\mathbf{i}_A}(m) \times \times \left\{ T_{\lambda \lambda'}(\mathbf{R}_{AB}) \gamma_{\lambda s}^*(m) \gamma_{\lambda' s}(p) D_{\mathbf{i}_A + \mathbf{R}_{AB}, \mathbf{j}_A}^{pn} + T_{\lambda \lambda'}(\mathbf{R}_{BA}) \gamma_{\lambda' s}^*(m) \gamma_{\lambda s}(p) D_{\mathbf{i}_A - \mathbf{R}_{BA}, \mathbf{j}_A}^{pn} \right\}. \quad (7)$$

Аналогично запишем уравнения для B -подрешетки для $D_{\mathbf{i}_B \mathbf{j}_B}^{mn}(BB)$. Определяя фурье-преобразование для функций Грина как

$$D_{\mathbf{i}_A \mathbf{j}_B}^{mn} = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} D_{\mathbf{k}}^{mn}(AB) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{AB}},$$

получим

$$D_{\mathbf{k}}^{mn}(AA) = \delta_{mn} \delta_{ij} D_m^{(0)}(AA) + D_m^{(0)}(AA) \times \times \sum_{\lambda \lambda' s} \sum_p T_{\lambda \lambda'}^{AA}(\mathbf{k}) \{ \gamma_{\lambda s}^*(m) \gamma_{\lambda' s}(p) + \gamma_{\lambda' s}^*(m) \gamma_{\lambda s}(p) \} \times \times D_{\mathbf{k}}^{pn}(AA) + D_m^{(0)}(AA) \times$$

$$\times \sum_{\lambda \lambda' s} \sum_p \{ T_{\lambda \lambda'}^{AB}(\mathbf{k}) \gamma_{\lambda s}^*(m) \gamma_{\lambda' s}(p) + T_{\lambda \lambda'}^{BA}(\mathbf{k}) \gamma_{\lambda' s}^*(m) \gamma_{\lambda s}(p) \} D_{\mathbf{k}}^{pn}(BA); \quad (8)$$

$$T_{\lambda \lambda'}^{AB}(\mathbf{k}) = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{R}_{AB}} T_{\lambda \lambda'}^{mn}(\mathbf{R}_{AB}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{AB}} = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{R}_{AB}} T_{\lambda \lambda'}^{mn}(-\mathbf{R}_{AB}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{AB}},$$

$$D_m^0(AA) = \frac{F_A(m)}{E - \Omega_m^A + i0},$$

$D_m^0(AA)$ — функция Грина нулевого приближения. Уравнения движения на функции $D_{\mathbf{i}_A \mathbf{j}_B}^{mn}$, которые построены на операторах из разных подрешеток, имеют вид

$$D_{\mathbf{k}}^{mn}(AB) = D_m^{(0)}(AA) \sum_{\lambda \lambda' s} \sum_p T_{\lambda \lambda'}^{AA}(\mathbf{k}) \times \times \{ \gamma_{\lambda s}^*(m) \gamma_{\lambda' s}(p) + \gamma_{\lambda' s}^*(m) \gamma_{\lambda s}(p) \} D_{\mathbf{k}}^{pn}(AB) + D_m^{(0)}(AA) \sum_{\lambda \lambda' s} \sum_p \{ T_{\lambda \lambda'}^{AB}(\mathbf{k}) \gamma_{\lambda s}^*(m) \gamma_{\lambda' s}(p) + T_{\lambda \lambda'}^{BA}(\mathbf{k}) \gamma_{\lambda' s}^*(m) \gamma_{\lambda s}(p) \} D_{\mathbf{k}}^{pn}(BB). \quad (9)$$

Аналогично запишем для $D_{\mathbf{k}}^{mn}(BA)$ с заменой $A \leftrightarrow B$. Вводя обозначения для эффективного перескока

$$T_{eff, mn}^{AB}(\mathbf{k}) = \sum_{\lambda \lambda'} \sum_{\sigma} [T_{\lambda \lambda'}^{AB}(\mathbf{k}) \gamma_{\lambda \sigma}^*(m) \gamma_{\lambda' \sigma}(n) + T_{\lambda \lambda'}^{BA}(\mathbf{k}) \gamma_{\lambda' \sigma}^*(m) \gamma_{\lambda \sigma}(n)], \quad (10)$$

можно использовать матричную запись для полученной системы уравнений

$$\hat{D}_{\mathbf{k}} = \hat{\Pi}^{-1}(\mathbf{k}) \hat{D}^{(0)}, \quad (11)$$

где

$$\hat{\Pi}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 1 - \hat{D}^{(0)}(AA) 2\hat{T}_{eff}^{AA}(\mathbf{k}) & -\hat{D}^{(0)}(AA) 2\hat{T}_{eff}^{AB}(\mathbf{k}) \\ -\hat{D}^{(0)}(BB) 2\hat{T}_{eff}^{BA}(\mathbf{k}) & 1 - \hat{D}^{(0)}(BB) 2\hat{T}_{eff}^{BB}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (12)$$

$$\hat{D}^{(0)} = \begin{pmatrix} \hat{D}^{(0)}(AA) & 0 \\ 0 & \hat{D}^{(0)}(BB) \end{pmatrix}.$$

Таким образом, дисперсионные зависимости квазичастиц определяются следующим уравнением для полюсов матричной функции Грина $\hat{D}_{\mathbf{k}}$:

$$\left\| \begin{pmatrix} (E - \Omega_m^A) \delta_{mn} - F_A(m) T_{eff, mn}^{AA}(\mathbf{k}) & -T_{eff, mn}^{AB}(\mathbf{k}) \\ -T_{eff, mn}^{BA}(\mathbf{k}) & (E - \Omega_m^B) \delta_{mn} - F_B(m) T_{eff, mn}^{BB}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \right\| = 0, \quad (13)$$

специфика которого отражена в матрице перескоков $T_{eff,mn}^{AB}(\mathbf{k})$, локальных энергиях Ω_m для возбуждений $(pd)^n \leftrightarrow (pd)^{n\pm 1}$ и совокупности корневых векторов α_m .

В общем случае, чтобы определить вклады электронных переходов с $\sigma = \pm 1/2$ в формирование квазичастицы с определенным α_m , необходимо вычислить ее спектральную интенсивность

$$A_\sigma(\mathbf{k}, E) = \left(-\frac{1}{\pi}\right) \sum_\lambda \text{Im}(G_{\mathbf{k}\sigma}^{\lambda\lambda}) = \left(-\frac{1}{\pi}\right) \sum_{\lambda mn} \gamma_{\lambda\sigma}(m) \gamma_{\lambda\sigma}^*(n) \times \text{Im} \{D_{\mathbf{k}}^{mn}(AA) + D_{\mathbf{k}}^{mn}(BB)\}_{E+i0}, \quad (14)$$

где $G_{\mathbf{k}\sigma}^{\lambda\lambda} = \langle\langle c_{\mathbf{k}\lambda\sigma} | c_{\mathbf{k}\lambda\sigma}^\dagger \rangle\rangle_{E+i0}$. Для некоторых типов квазичастиц спектральная интенсивность оказывается пренебрежимо малой или даже нулевой за счет фактора заполнения (начальное и конечное состояния незаселены). Следовательно, соответствующий квазичастичный пик просто отсутствует. Численный расчет спектральной интенсивности по формуле (14) проводился вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна при $T = 0$ в ФМ- и ПМ-фазах. Благодаря эффектам СЭК может происходить перераспределение спектральной интенсивности [35] между подзонами, имеющими в данном случае ян-теллеровское происхождение. В результате парциальное число состояний в валентной зоне оказывается зависящим от концентрации x допирующего компонента M^{+2} .

3. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА МАНГАНИТОВ В ПМ- И ФМ-СОСТОЯНИЯХ

Природу квазичастиц, определяемых уравнениями (13) и (14), могут прояснить следующие качественные рассуждения. В недопированном случае d^4 -ион имеет $2S + 1$ подуровней с различными проекциями спина M_S . Добавление одной дырки (электрона) приводит к заполнению d^3 (d^5) термов со спинами $S = 3/2$ ($S = 5/2$) и своими проекциями M'_S . Поскольку спин электрона равен $1/2$, проекции M_S и M'_S должны различаться на $1/2$. Ненулевые матричные элементы $\gamma_{\lambda\sigma}(m)$ при уничтожении электрона имеют место для следующих квазичастиц:

$$\begin{aligned} |d^4, M_S = +2\rangle + |\downarrow\rangle &= \left|d^3, M'_S = +\frac{3}{2}\right\rangle, \\ |d^4, M_S = +1\rangle + |\downarrow\rangle &= \left|d^3, M'_S = +\frac{1}{2}\right\rangle, \\ |d^4, M_S = 0\rangle + |\downarrow\rangle &= \left|d^3, M'_S = -\frac{1}{2}\right\rangle, \\ |d^4, M_S = -1\rangle + |\downarrow\rangle &= \left|d^3, M'_S = -\frac{3}{2}\right\rangle, \end{aligned} \quad (15)$$

т. е. имеются всего четыре перехода. Аналогично несложно выписать возможные квазичастицы со спином вверх. Спектральный вес и энергия квазичастиц зависят от типа магнитного состояния. В ФМ-фазе, благодаря расщеплению локальных подуровней с различными M_S во внутреннем поле, заполнено только одно состояние с $M_S = +S$ и только одна квазичастица — соответствующая первому соотношению (15) — имеет ненулевой спектральный вес и дисперсию. Остальные переходы между пустыми подуровнями характеризуются некоторой энергией $\Omega(M_S, M'_S) = E(d^3, M'_S) - E(d^4, M_S)$, но имеют нулевой спектральный вес. В пределах такого спинового блока, где корневые векторы соответствуют только различным компонентам одного спинового мультиплетта $\alpha_m = \{M_S, M'_S\}$, матрица (13) имеет расщепленный вид, так как эффективный перенос (10) не зависит явно от спина.

В ПМ-фазе ситуация иная. Здесь все подуровни вырождены и заполнены равномерно. Например, $\langle X^{M_S, M_S} \rangle = (1-x)/(2S+1)$ для термов $|d^4, M_S\rangle$. В результате

$$F(\{M_S, M'_S\}) = \langle X^{M_S, M_S} \rangle + \langle X^{M'_S, M'_S} \rangle$$

отличны от нуля и равны для всех возбуждений (15). Тем не менее расщепленный характер матрицы перескоков (10) по индексу корневого вектора m в рамках одного спинового блока приводит к тому, что вместо $2S + 1$ квазичастиц с близкими дисперсией и спектральной интенсивностью формируется лишь одна «коллективная» квазичастица, являющаяся суперпозицией всех процессов (15) (см. рис. 1). Действительно, все матричные элементы $\gamma_{\lambda\sigma}(m)$, входящие в \hat{T}_{eff} , конструируются с комбинациями коэффициентов Клебша–Гордана, которые могут быть представлены в виде

$$\gamma_{\lambda,\sigma}(m) = \gamma_\lambda(m) \begin{cases} u_1 \left(M_{3/2} + \frac{1}{2}\right), & \sigma = \uparrow, \\ v_1 \left(M_{3/2} - \frac{1}{2}\right), & \sigma = \downarrow, \end{cases}$$

а в структуре T_{pd} наибольшие амплитуды имеют вид

$$\begin{aligned}
\gamma_{p_\alpha, \sigma}(\alpha_m) &\approx \rho \delta(M_2, M_{3/2} + \sigma) \times \\
&\times \beta_\mu(d_\lambda) B_\tau(p_\alpha, d_\lambda) \times \\
&\times \begin{cases} u_1 \left(M_{3/2} + \frac{1}{2} \right), & \sigma = \uparrow, \\ v_1 \left(M_{3/2} - \frac{1}{2} \right), & \sigma = \downarrow, \end{cases} \\
\gamma_{d_\lambda, \sigma}(m) &\approx \delta \left(M_2, M_{3/2} + \frac{1}{2} \right) \times \\
&\times \beta_\mu(d_{\lambda'}) B_\tau(d_\lambda, d_{\lambda'}) \times \\
&\times \begin{cases} u_1 \left(M_{3/2} + \frac{1}{2} \right), & \sigma = \uparrow, \\ v_1 \left(M_{3/2} - \frac{1}{2} \right), & \sigma = \downarrow. \end{cases}
\end{aligned} \quad (16)$$

Вклад в дисперсию от одного спинового блока составляет

$$\begin{aligned}
&\det \left((E - \Omega_m) \hat{I} - 2\rho F(m) \sum_{\alpha\lambda} T_{p_\alpha d_\lambda}(\mathbf{k}) \times \right. \\
&\times \left[\sum_{\lambda'\lambda''} \beta_\mu(d_{\lambda'}) B_\tau(d_\lambda, d_{\lambda'}) \times \right. \\
&\times \left. \beta_\mu(d_{\lambda''}) B_\tau(p_\alpha, d_{\lambda''}) \right] (\hat{u}_{1\uparrow})^2 \Big) = 0, \\
&\det \left((E - \Omega_m) \hat{I} - 2\rho F(m) \sum_{\alpha\lambda} T_{p_\alpha d_\lambda}(\mathbf{k}) \times \right. \\
&\times \left[\sum_{\lambda'\lambda''} \beta_\mu(d_{\lambda'}) B_\tau(d_\lambda, d_{\lambda'}) \times \right. \\
&\times \left. \beta_\mu(d_{\lambda''}) B_\tau(p_\alpha, d_{\lambda''}) \right] (\hat{v}_{1\downarrow})^2 \Big) = 0,
\end{aligned} \quad (17)$$

где \hat{I} — единичная матрица, а матрицы-строки $\hat{u}_{1\sigma}$, $\hat{v}_{1\sigma}$ образованы элементами

$$\begin{aligned}
u_{1\sigma}(m = M_2 \leftrightarrow M_{3/2}) &= \\
&= \delta(M_2, M_{3/2} + \sigma) u_1(M_{3/2} + \sigma), \quad (18)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
v_{1\sigma}(m = M_2 \leftrightarrow M_{3/2}) &= \\
&= \delta(M_2, M_{3/2} + \sigma) v_1(M_{3/2} + \sigma). \quad (19)
\end{aligned}$$

Здесь коэффициенты

$$u_1^2(M_S) = \frac{S + M_S}{2S}, \quad v_1^2(M_S) = \frac{S - M_S}{2S},$$

$$\rho = \frac{2S + 1}{2S} \Big|_{S=2},$$

а их произведения $(\hat{g}_{1\sigma})^2 = \hat{g}_{1\sigma}^+ \hat{g}_{1\sigma}$, $g_{1\sigma} = \hat{u}_{1\sigma}, \hat{v}_{1\sigma}$ в соответствии с возможными переходами между различными компонентами мультиплетов — это просто матрицы, составленные из произведения коэффициентов Клебша–Гордана (см. табл. 1, 2). В этом случае мы имеем $2S + 1$ квазичастиц, из которых только одна обладает дисперсией:

$$\begin{aligned}
E_m(\uparrow) &= \Omega_m + F(m) \xi(\mathbf{k}) [u_1^2(2) + u_1^2(1) + \\
&\quad + u_1^2(0) + u_1^2(-1)] = \\
&= \Omega_m + \xi(\mathbf{k}) F(m) \sum_{M_S=-S}^S u_1^2(M_S), \\
E_m(\downarrow) &= \Omega_m + F(m) \xi(\mathbf{k}) [v_1^2(1) + v_1^2(0) + \\
&\quad + v_1^2(-1) + v_1^2(-2)] = \\
&= \Omega_m + \xi(\mathbf{k}) F(m) \sum_{M_S=-S}^S v_1^2(M_S);
\end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned}
\xi(\mathbf{k}) &= \rho \sum_{\alpha\lambda} T_{p_\alpha d_\lambda}(\mathbf{k}) \times \\
&\times \left[\sum_{\lambda'\lambda''} \beta_\mu(d_{\lambda'}) B_\tau(d_\lambda, d_{\lambda'}) \beta_\mu(d_{\lambda''}) B_\tau(p_\alpha, d_{\lambda''}) \right].
\end{aligned}$$

Поскольку спектральная интенсивность отлична от нуля только для двух квазичастиц с дисперсией, различающихся лишь спиновой проекцией, и

$$\sum_{M_S=-S}^S u_1^2(M_S) = \sum_{M_S=-S}^S v_1^2(M_S) = S + \frac{1}{2},$$

в ПМ-фазе можно наблюдать одну двукратно вырожденную по спину квазичастицу. Каждой из них отвечает свой корневой вектор $\beta(\mu)$ в виде линейной суперпозиции корневых векторов из двух непересекающихся множеств $\alpha_{M_S}(\uparrow)$ или $\alpha_{M_S}(\downarrow)$:

$$\begin{aligned}
\beta(\uparrow) &= \frac{1}{u_1(S)} \sum_{M_S=-S}^S u_1(M_S) \alpha_{M_S}(\uparrow) = \\
&= \sum_{M_S=-S}^S \cos\left(\frac{\phi_{M_S}}{2}\right) \alpha_{M_S}(\uparrow), \\
\beta(\downarrow) &= \frac{1}{v_1(-S)} \sum_{M_S=-S}^S v_1(M_S) \alpha_{M_S}(\downarrow) = \\
&= \sum_{M_S=-S}^S \sin\left(\frac{\phi_{M_S}}{2}\right) \alpha_{M_S}(\downarrow).
\end{aligned} \quad (21)$$

Каждый корневой вектор характеризует определенную квазичастицу, а набор фаз ϕ_{M_S} определяется спином на d -оболочке. Благодаря одной и той

Таблица 1

m'	$\frac{3}{2} \leftrightarrow 2$	$\frac{1}{2} \leftrightarrow 1$	$-\frac{1}{2} \leftrightarrow 0$	$-\frac{3}{2} \leftrightarrow -1$	$-\frac{5}{2} \leftrightarrow -2$
$\frac{3}{2} \leftrightarrow 2$	$u_1^2(2)$	$u_1(2)u_1(1)$	$u_1(2)u_1(0)$	$u_1(2)u_1(-1)$	0
$\frac{1}{2} \leftrightarrow 1$	$u_1(1)u_1(2)$	$u_1^2(1)$	$u_1(1)u_1(0)$	$u_1(1)u_1(-1)$	0
$-\frac{1}{2} \leftrightarrow 0$	$u_1(0)u_1(2)$	$u_1(0)u_1(1)$	$u_1^2(0)$	$u_1(0)u_1(-1)$	0
$-\frac{3}{2} \leftrightarrow -1$	$u_1(-1)u_1(2)$	$u_1(-1)u_1(1)$	$u_1(-1)u_1(0)$	$u_1^2(-1)$	0
$-\frac{5}{2} \leftrightarrow -2$	0	0	0	0	0

Таблица 2

m'	$\frac{5}{2} \leftrightarrow 2$	$\frac{3}{2} \leftrightarrow 1$	$\frac{1}{2} \leftrightarrow 0$	$-\frac{1}{2} \leftrightarrow -1$	$-\frac{3}{2} \leftrightarrow -2$
$\frac{5}{2} \leftrightarrow 2$	0	0	0	0	0
$\frac{3}{2} \leftrightarrow 1$	0	$v_1^2(1)$	$v_1(1)v_1(0)$	$v_1(1)v_1(-1)$	$v_1(1)v_1(-2)$
$\frac{1}{2} \leftrightarrow 0$	0	$v_1(0)v_1(1)$	$v_1^2(0)$	$v_1(0)v_1(-1)$	$v_1(0)v_1(-2)$
$-\frac{1}{2} \leftrightarrow -1$	0	$v_1(-1)v_1(1)$	$v_1(-1)v_1(0)$	$v_1^2(-1)$	$v_1(-1)v_1(-2)$
$-\frac{3}{2} \leftrightarrow -2$	0	$v_1(-2)v_1(1)$	$v_1(-2)v_1(0)$	$v_1(-2)v_1(-1)$	$v_1^2(-2)$

же амплитуде $T_{eff,mn}^{pd}(\mathbf{k})$, с которой складываются исходные квазичастицы α_{M_S} , образуется единое макроскопическое состояние (21). В конечном счете, каждая пара спиновых мультиплетов из разных секторов конфигурационного пространства, связанная ненулевыми элементами $T_{eff,mn}(\mathbf{k})$, порождает в ПМ-фазе всего одну квазичастицу, для которой разность фаз (угол между осями квантования на различных узлах) $\theta = \phi_{M_S}(R_i) - \phi_{M_S}(R_{i+h})$ предполагается в формуле (21) нулевой, т.е. все локальные оси квантования остаются параллельными. Поскольку «магнитный множитель» в выражениях (20) равен

$$F(\{M_S, M_S\}) \sum_{M_S=-S}^S u_1^2(M_S) = \left(\frac{S+1/2}{2S+1}\right) = \frac{1}{2}, \quad (22)$$

сужение валентной зоны в таком состоянии вдвое больше, чем в ФМ-состоянии, где аналогичный множитель $F(\{+S, +S\})u_1^2(+S) = 1$. Для того чтобы рассчитать электронную структуру в ПМ-фазе, так же как и в модели ДО, введем угол между осями квантования на соседних узлах: $\theta = \phi_{M_S}(R_i) - \phi_{M_S}(R_{i+h}) = \pi/2$. При этом магнитный множитель сокращения ширины зоны в ПМ-фазе изменяется до

$$F_{PM}(M_S) \sum_{M_S=-S}^S \cos\left(\frac{\phi_{M_S} + \theta/2}{2}\right) \times \cos\left(\frac{\phi_{M_S} - \theta/2}{2}\right) = \frac{1}{2} \cos\frac{\theta}{2} \approx 0.35. \quad (23)$$

Действительно, в работе [19] также отмечается более сильное парамагнитное сужение в сравнении с моделью ДО, где, как известно, этот множитель равен $\cos(\theta/2)$. В ФМ-фазе, благодаря заселенности

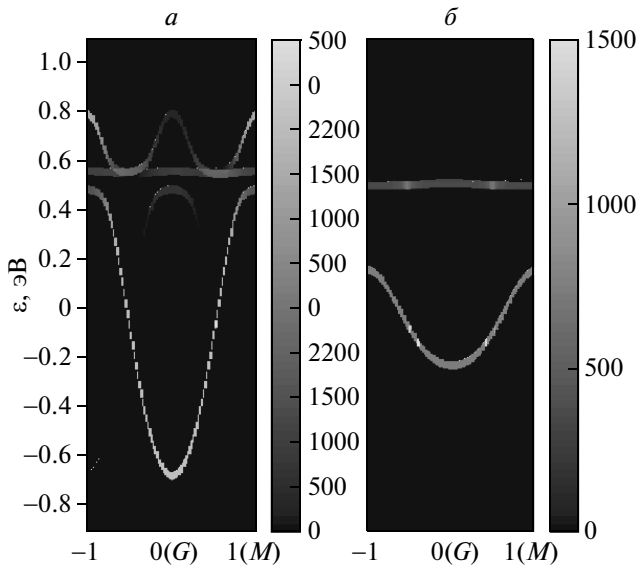


Рис. 3. Спектральная интенсивность квазичастиц валентной зоны и зоны внутрищелевых состояний для ферромагнитной (*a*) и парамагнитной (*б*) фаз при $x = 0.3$ вдоль направления $[110]$ зоны Бриллюэна. Шкала справа указывает на величину спектральной интенсивности $A(\mathbf{k}, E)$ для данных энергии и волнового вектора

лишь основной компоненты мультиплетта со спином по намагниченности $F(\{+S, +S\}) = 1$, наблюдается квазичастица, соответствующая только данному разрешенному переходу с амплитудой $T_{eff, mn}^{pd}(\mathbf{k}, \sigma)$ и углом $\phi_{M_S} = 0$. Квазичастица с противоположной проекцией спина $\bar{\sigma}$ имеет нулевой спектральный вес, и ее вклад отсутствует на уровне Ферми при $T = 0$, т. е. основное состояние материала — СПМ со стопроцентной поляризацией на уровне Ферми. Таким образом, при переходе ФМ–ПМ при температуре Кюри меняется характер квазичастицы в валентной зоне — квазичастица в состоянии СПМ, существующая только при $\phi_{M_S} = 0$, в ПМ-состоянии является суперпозицией (21) квазичастиц, каждая из которых характеризуется своим углом ϕ_{M_S} между направлением спина S на магнитном ионе и локальной осью квантования. Изменение характера квазичастицы сопровождается сокращением ширины зоны в согласии с множителем (23).

4. ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

После предыдущего качественного анализа представим результаты численного расчета спектральной интенсивности квазичастичных состояний в ПМ- и ФМ-фазах, а также сделаем выводы отно-

сительно возможности существования перехода металл–диэлектрик. Рассчитывались концентрационные точки $x = 0.1$ – 0.4 с шагом $\Delta x = 0.05$. Однако поскольку результаты при данных значениях параметров не имеют особенностей по концентрации, ниже приведены данные только для $x = 0.3$.

Соотношение межподрешеточных и внутриподрешеточных взаимодействий иллюстрирует рис. 3, где мы рассчитали спектральную интенсивность вдоль симметричного $[110]$ направления зоны Бриллюэна ($x = 0.3$) в ФМ- и ПМ-фазах. Можно наблюдать эффекты орбитального упорядочения ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) в виде дополнительной сверхструктуры в спектральной интенсивности квазичастичных состояний. На рис. 4 также приведены соответствующие дисперсии квазичастичных состояний безотносительно к их спектральной интенсивности вдоль симметричных направлений кубической зоны Бриллюэна.

В ФМ-фазе воспроизводится основное состояние СПМ (см. рис. 4*б*), в котором имеется зона для квазичастицы со спином по намагниченности и отсутствует спектральная интенсивность для квазичастицы с противоположной проекцией спина [36]. В ФМ-фазе уровень Ферми располагается в валентной зоне ($x \neq 0$), которая с точки зрения симметрии имеет преимущественно $d_{3y}(d_{3x})$ -характер и перекрывается с зоной внутрищелевых состояний ян-теллеровского происхождения с $d_x(d_y)$ -симметрией (классификация дана в соответствии с величиной вкладов от частиц с различным орбитальным характером в спектральную интенсивность (14)). Из-за этого перекрытия количество квазичастичных состояний в валентной зоне, $N_v(x)$, превышает количество частиц $N(x) = 7 - x$ на ячейку (один e_g -электрон и шесть p -электронов на трех ионах кислорода) и уровень Ферми находится в валентной зоне.

Имеются ARPES-работы [37, 38], в которых исследованы дисперсии и спектральные интенсивности объемных манганитов. По результатам наблюдений имеет место сильное уширение квазичастичных пиков в спектрах ARPES. Этот эффект полностью отсутствует в наших расчетах, так как явления орбитального разупорядочения, неоднородного распределения заряда и другие, приводящие к эффектам «затухания» квазичастичных состояний, не учитываются. Рассчитанные k -зависимости спектральной интенсивности вдоль симметричного направления $[110]$ на рис. 4*а* в ФМ-фазе лишь качественно воспроизводят наблюдаемые ARPES-зависимости, по крайней мере, для работы [38].

При переходе в ПМ-фазу пропадает СПМ-сос-

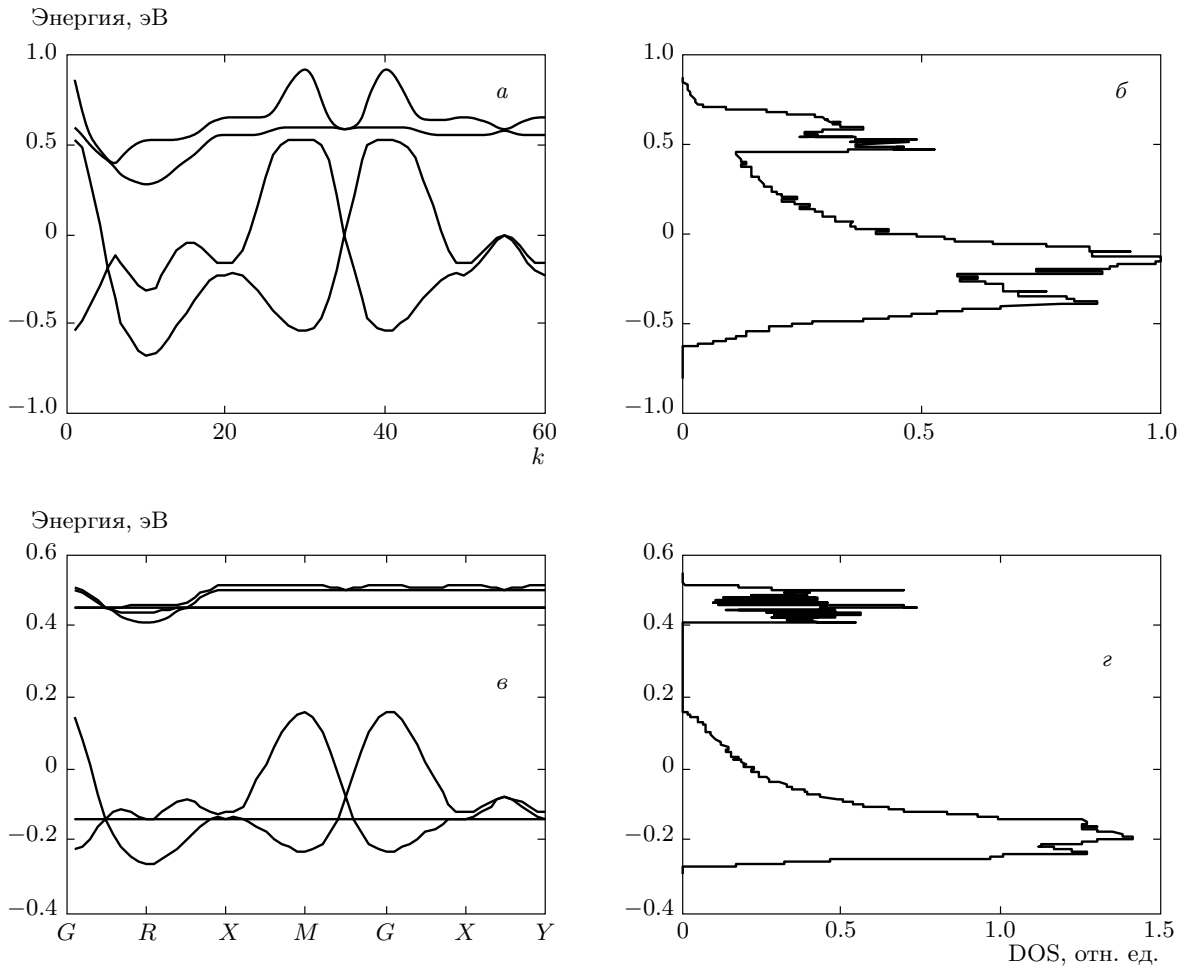


Рис. 4. Дисперсия и плотность состояний и уровень Ферми при $x = 0.3$ для спина вдоль намагниченности в ФМ-фазе (а,б) и с вырождением по спину в ПМ-фазе (в,з). Для спина вниз по сравнению со спином вверх в состоянии СЭК плотность состояний мала (порядка 10^{-8}) при $T = 0$

тояние и восстанавливается вырождение по проекции спина квазичастицы. Вместе с эффектом парамагнитного сужения валентной зоны имеет место изменение характера самой квазичастицы. Аналогичное рассмотрение с введением локальных осей квантования возможно и для купратов [39]. Мы также обнаружили, что эффект сужения приводит к исчезновению перекрытия валентной зоны и зоны внутренних состояний в ПМ-фазе.

В отличие от вычислений спектральной интенсивности, последующие вычисления уровня Ферми значительно более затруднены даже в нуль-петлевом приближении Хаббард I. Природу этих проблем можно понять, взглянув на рис. 1. Положение уровня Ферми в сложных системах с СЭК невозможно анализировать, подсчитывая количество валентных состояний только в верхней валентной зоне (переходы 1 на рис. 1). Дело в том, что в прави-

ле сумм [41] фигурируют все состояния, с числом дырок $N_h = 0, 1, 2, 3$ конфигурационного пространства. Любое ограничение конфигурационного пространства, предпринятое после процедуры диагонализации H_0 , нарушает правило сумм. Даже в нашей неполной pd -постановке задачи имеем

$$\begin{aligned}
 N &= \int_{-\infty}^{E_F} dE \sum_{\sigma} \int d^3k \{A_{\sigma}(\mathbf{k}, E)\} = \int_{-\infty}^{E_F} dE \times \\
 &\times \int d^3k \left(-\frac{1}{\pi}\right) \sum_{\sigma} \sum_{\nu} \text{Im} \{G_{\sigma\nu}^{\nu\nu}(\mathbf{k}, E)\}_{E+i0} = \\
 &= \int_{-\infty}^{E_F} dE \sum_{\sigma} \sum_{mn} \gamma_{\nu\sigma}(m) \gamma_{\nu\sigma}(n) \times \\
 &\times \left(-\frac{1}{\pi}\right) \int d^3k \text{Im} \{D^{mn}(\mathbf{k}, E)\}_{E+i0}, \quad (24)
 \end{aligned}$$

где в сумме по m и n перебираются квазичастицы с переходами во все состояния в двухдырочном секторе ($\sim 10C_5^2$ — число распределений двух дырок по пяти состояниям: два состояния e_g и три p с учетом общей мультиплетности спиновых конфигураций: $S = 5/2$ и $S = 3/2$, дающих ненулевой вклад в (24)), формирующие пакет валентных зон. С учетом $(2S + 1) = 5$ -вырождения основного состояния в одночастичном секторе по спину в ПМ-фазе размерность матричной функции Грина (11) для двух подрешеток составит $10^3 \times 10^3$ ($T = 0$). Для определения положения уровня Ферми последнюю необходимо вычислить по трехмерной зоне Бриллюэна (интеграл по \mathbf{k} в формуле (24)). Далее вычислить интеграл по энергетической переменной E уже не представляет сложности. На $N^3 = 10^6$ -точечном \mathbf{k} -базисе общее число элементов симметричной матрицы κ вычислению равно $(10^3)^2 \cdot 10^6/2 = 5 \cdot 10^{11}$ для одной из дырочных концентраций. В этом случае наш численный алгоритм вычисления функции Грина (11) на практике приводит к большому счетному времени. Более того, в случае отличной от нуля температуры в сумме по m и n необходимо также учитывать все возбужденные состояния в одночастичном секторе.

Существуют трудности и принципиального характера. В численной идентификации диэлектрического состояния даже при $T = 0$ отсутствует точный ответ — уровень Ферми, вычисленный с машинной точностью, всегда находится в зоне, т.е. мы имеем металл или «плохой» металл, если плотность состояний на уровне Ферми мала. В отсутствие возможности редуцировать наше конфигурационное пространство за счет возбужденных состояний предлагаем учесть их все, но при вычислении емкости пакета валентных зон провести аналитические вычисления формулы (24) в нулевом приближении по эффективному перескоку, связывающему различные ячейки. Следуя этой идеологии, мы не сможем определить конкретное положение уровня Ферми внутри какой-либо из зон, так как дисперсия отсутствует. Однако ответить на вопрос, находится ли уровень Ферми в зоне или в диэлектрической щели, все-таки сможем. Общее количество валентных состояний

$$N_v(x) = N_v^{12}(x) + N_v^{23}(x) = 7 - \left[1 - \frac{N_{frs}}{2}\right]x \approx 7$$

(см. (A.9)), здесь N_{frs} — число состояний в зоне дырок с минимальной энергией (first removal state) [40]. В нашем случае это квазичастица, обозначенная на рис. 1 линией с номером 1. Поскольку число элек-

тронов на формульную единицу $N = 7 - x$, уровень Ферми опускается в зону валентных состояний и мы получаем для однородного ПМ-состояния металлический характер при $x \neq 0$. Для расчета положения уровня Ферми вычислим количество валентных состояний во всех валентных зонах, исключая зону frs-состояний:

$$\begin{aligned} \Delta N_v &= N_v(x) - N_{frs} = 7 - \left[1 - \frac{N_{frs}}{2}\right]x - \frac{N_{frs}}{2} = \\ &= 7 - x - \frac{(1-x)N_{frs}}{2}. \end{aligned} \quad (25)$$

Наблюдается необычный для простой модели Хаббарда эффект. В недопированных СЭК-материалах с числом орбитальных состояний в ячейке больше двух общее количество состояний в зоне с произвольным корневым вектором m не обязательно равно целому положительному числу, см. A.7. При параметрах (3), полученных из LDA-расчетов, число состояний в frs-зоне, рассчитанное по формуле (A.8), $N_{frs} \approx 2$. Полное число электронов распределяется по frs-зоне и более глубоким состояниям пакета валентных зон, число которых равно ΔN_v . Число электронов, остающихся в frs-зоне, равно

$$\Delta N = N - \Delta N_v \approx \frac{(1-x)N_{frs}}{2} \approx 1 - x. \quad (26)$$

На рис. 4б,г показаны рассчитанные по этой формуле положения уровня Ферми в приближении Хаббард I, уже в условиях редукции конфигурационного пространства при различных уровнях допирования в ПМ- и ФМ-фазах. Как мы и предполагали, это заняло значительно меньше машинного времени, и при параметрах (3) основное состояние оказалось металлическим.

Отметим, что в работе [21] в качестве универсальной причины возникновения ПМД- и КМС-эффектов в допированных манганитах рассматривается активационный характер проводимости при квадратичной зависимости энергии активации от намагниченности. Такой сценарий имеет место, только если существуют объективные причины для положения уровня Ферми в щели при различных концентрациях. В однородном основном состоянии это могут быть составы с запрещенными frs-состояниями (см. Приложение). Действительно, эффекты заполнения валентной зоны в манганитах в принципе возможны, причем независимо от уровня допирования (см. рис. 5), если имеет место запрет на frs-квазичастицы $N_{frs} \approx 0$. Поскольку в недопированном материале $\beta_0^2(d_x) \approx 1$ (рис. 2а), эффекты диэлектризации в манганитах должны сопровождаться заполнением

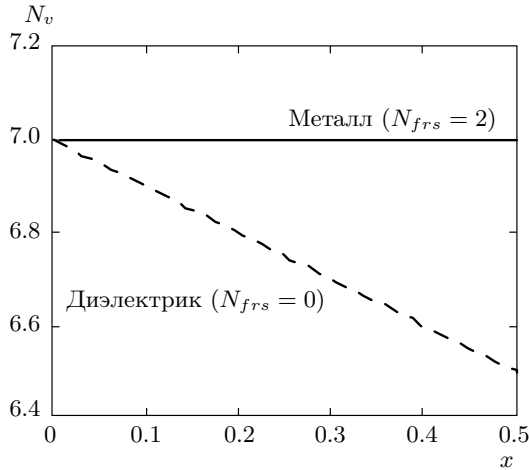


Рис. 5. Зависимость числа валентных состояний $N_v(x)$ от уровня допирования материала при наличии запрета в правилах отбора (A.13) на существование frs-состояний (штриховая линия) на потолке валентной зоны и для разрешенных состояний (A.11) (сплошная линия). Число частиц на ячейку $N(x) = 7 - x$

d_x -орбиталей с ростом x -уровня допирования. Эффекты отсутствуют в простой модели Хаббарда, так как правила отбора при вычислении матричных элементов (A.4) одноэлектронных операторов тождественно выполняются и не запрещают любые фермиевские квазичастицы.

Имеется также еще одно неочевидное следствие расчетов (A.9). Независимо от степени вырождения основного состояния в элементарной ячейке недопированного материала с сильными корреляциями, характер состояния материала в целом остается диэлектрическим. Этот вывод полностью противоположен расчетам [1] на основе LSDA-метода, где электронный спектр манганитов LaMnO_3 в отсутствие ян-теллеровских дисторсий приобретает металлический характер.

5. ВЫВОДЫ

Таким образом, исследования однородных ФМ- и ПМ-состояний в рамках LDA+GTV-метода с учетом орбитального упорядочения и эффектов СЭК в приближении Хаббард I приводят к основному СПМ-состоянию со стопроцентной спиновой поляризацией. Для ПМ-фазы характерны сужение зоны с фактором (23) и суперпозиционный

характер квазичастиц (22). Рассчитанная зонная структура в однородном случае как в ФМ-, так и в ПМ-фазах при использованных LDA-параметрах демонстрирует металлический характер. Найдены условия, при которых в ПМ-фазе уровень Ферми все же может находиться в щели ян-теллеровского происхождения. Действительно, парамагнитное сужение валентной зоны (23) оказывается больше величины расщепления с ней внутрещелевой зоны, вследствие эффекта Яна–Теллера, и мы можем наблюдать эффекты заполнения только в ПМ-фазе в материалах с запрещенными frs-состояниями.

Авторы благодарны участникам междисциплинарного сибирского семинара ОКНО'10 за обсуждение результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках интеграционного проекта УРО РАН–СО РАН (грант № 40), программы РАН «Сильные электронные корреляции», а также РФФИ (грант № 10-02-00251-а).

ПРИЛОЖЕНИЕ

В рамках нулевого приближения для $A_\sigma(\mathbf{k}, E)$ идея расчета положения уровня Ферми может быть реализована для произвольного количества орбиталей на ячейку, исходя из сходства между набором всех возможных сочетаний $\beta_\mu(h_\lambda)B_\tau(h'_\lambda, h_{\lambda'})$ и амплитудами $\gamma_{\nu\sigma}(\alpha_m) = \langle p | \hat{c}_{\nu\mathbf{f}\sigma}^+ | q \rangle$, где $|p\rangle$ — состояние в одночастичном секторе

$$|1h_{\mu, M_2}\rangle = \sum_{\lambda} \beta_{\mu}(h_{\lambda})|h_{\lambda}, M_2\rangle,$$

а $|q\rangle$ — одно из всех возможных состояний

$$|2h_{\tau, M_S}\rangle = \sum_{\lambda\lambda'} B_{\tau}(h_{\lambda}, h_{\lambda'})|h_{\lambda}, h_{\lambda'}, M_S\rangle.$$

Здесь μ и τ нумеруют основные и возбужденные состояния в одночастичном и двухчастичном секторах конфигурационного пространства. При подсчете полного числа валентных состояний квазичастиц нам придется суммировать по всем основным и возбужденным состояниям. При этом мы будем опускать в $\beta_{\mu}(h_{\lambda})$ и $B_{\tau}(h_{\lambda}, h_{\lambda'})$ зависимость от спина состояний $|h_{\lambda}, M_2\rangle$ и $|h_{\lambda}, h_{\lambda'}, M_S\rangle$, т. е. веса последних определяются только способом распределения дырок (электронов) по орбиталям ячейки, но не зависят от суммарного спина на ней. Это позволит в дальнейшем суммировать матричные элементы по μ, τ и спиновым индексам S и M_S независимо.

Введем понятие добавочной частицы в состоянии с орбитальным индексом ν , т. е. в состоянии, на которое действует оператор числа частиц в определении спектральной интенсивности (24). Мы выделяем это состояние среди прочих, так как при вычислении матричных элементов с ее участием в формуле (24) важно правильно сложить спиновые моменты добавочной частицы и момента S остальных частиц в нашей ячейке.

Вычисление коэффициентов Клебша–Гордана показывает, что $\gamma_{\lambda\sigma}(\alpha_m)$ отличаются от парных произведений $\beta_\mu(h_\lambda)B_\tau(h_{\lambda'}, h_{\lambda''})$ фазой, зависящей от спинового характера соответствующих состояний. Действительно, функция состояния со спином S' и проекцией спина M' , выраженная через состояния добавочной частицы со спином σ и состояние со спином S остальных частиц в ячейке в двухдырочном секторе с $N_h = 2$, имеет вид

$$\begin{aligned} |d_\lambda, d_{\lambda'}, M_{3/2}\rangle &= |d^3, S = 3/2, M_{3/2}\rangle|0\rangle, \\ |d_\lambda, p_\alpha, M_{3/2}\rangle &= \\ &= \sum_\sigma \Gamma_{2,\eta(\sigma)M}^{(S-|\sigma'|)} |d^4, S = 2, M_2 + \bar{\sigma}\rangle|p_{\alpha\sigma}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

К ним добавляется высокоспиновый партнер

$$\begin{aligned} |d_\lambda, p_\alpha, M_{5/2}\rangle &= \\ &= \sum_\sigma \Gamma_{2,\eta(\sigma)M}^{(S+|\sigma'|)} |d^4, S = 2, M_2 + \bar{\sigma}\rangle|p_{\alpha\sigma}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Аналогично вычисляются вклады в $|2h_{\tau M_S}\rangle$ от конфигураций с двумя дырками на p -орбитах кислорода $|p_\alpha, p_{\alpha'}, M_{S=3/2+7/2}\rangle$. У состояния $|d_\lambda, d_{\lambda'}, M_{3/2}\rangle$ партнера нет, так как считается, что на $(t_{2g})^3$ -оболочке имеет место жесткий спин $S = 3/2$. В однодырочном секторе с $N_h = 1$ основное состояние со спином $S = 2$:

$$\begin{aligned} |d_\lambda, M_2\rangle &= |d^4, M_2\rangle = \\ &= \sum_\sigma \Gamma_{1,\eta(\sigma)M}^{(S+|\sigma|)} |d^3, S = 3/2, M_{3/2} + \bar{\sigma}\rangle|d_{\lambda\sigma}\rangle, \\ |p_\alpha, M_2\rangle &= \\ &= \sum_\sigma \Gamma_{1,\eta(\sigma)M}^{(S-|\sigma|)} |d^5, S = 5/2, M_{5/2} + \bar{\sigma}\rangle|p_{\alpha\sigma}\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

где для коэффициентов векторного сложения использовано обозначение $\Gamma_{N_h, \eta(\sigma)M}^S$ — коэффициенты Клебша–Гордана в секторах с $N_h = 1, 2$. Суммирование по компонентам спинового мультиплетта дает

$$\sum_{M=-S}^S \left[\Gamma_{N_h, \eta(\sigma)M}^S \right]^2 = \frac{1}{2} + S$$

(см. (20) и [42]). Общий вид для матричного элемента — это

$$\begin{aligned} \gamma_{\nu\sigma}(\alpha_m) &= \sum_\lambda \sum_{\sigma'} \Gamma_{1,\eta(\sigma')M_S}^S \times \\ &\times \sum_{\lambda', \lambda''} \sum_{\sigma''} \Gamma_{2,\eta(\sigma'')M_{S'}}^{S'} \langle h_\lambda, M_S | c_{\nu\sigma}^\dagger | h_{\lambda'}, h_{\lambda''}, M_{S'} \rangle \times \\ &\times \beta_\mu(h_\lambda) B_\tau(h_{\lambda'}, h_{\lambda''}). \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Последние отличны от нуля при условии, что $S' = S \pm |\sigma|$ — правило отбора по спину (например,

$$\begin{aligned} \langle p_\lambda, M_2 | p_{\nu\sigma}^\dagger | p_{\lambda'}, p_{\lambda''}, M_{S'=S\pm|\sigma|} \rangle &= \\ &= \langle d_\lambda, M_2 | p_{\nu\sigma}^\dagger | d_{\lambda'}, p_{\lambda''}, M_{S'=S\pm|\sigma|} \rangle = 0 \end{aligned}$$

для $S' = 7/2$), а также $\nu = \lambda', \lambda = \lambda''$ — правило отбора по орбите (λ' и λ'' могут совпадать). Для числа частиц меньше либо равно двум на узле: правило отбора по спину, а для орбиталей меньше либо равно двум: правило отбора по орбите — это тождества разрешающего характера. В расчете положения уровня Ферми в нулевом приближении ($T = 0$) получим

$$\begin{aligned} N &\approx \int_{-\infty}^{E_F} dE \sum_{\nu\sigma} \sum_{mn} \gamma_{\nu\sigma}(m) \gamma_{\nu\sigma}(n) \left(-\frac{1}{\pi} \right) \times \\ &\times \text{Im} \delta_{mn} D_{mn}^{(0)}(E)_{E+i0} = \\ &= \sum_{\nu\sigma} \left\{ \sum_{M=-S}^S F_{\mu=0}(x) \sum_\lambda \Gamma_{1,\eta(\sigma)M}^S \beta_{\mu=0}(h_\lambda) \times \right. \\ &\times \sum_\tau \sum_{\sigma'=-1/2}^{+1/2} \Gamma_{2,\eta(\sigma)M'}^{(S+\sigma')} B_\tau(h_\lambda, h_\nu) \times \\ &\left. \times \delta(M, M + \bar{\sigma}) \right\}^2, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

где вместо суммы по корневым векторам α_m мы использовали суммирование по τ и по спиновым партнерам $S' = S \pm |\sigma|$. Основное состояние в однодырочном секторе манганитов — это высокоспиновое состояние ($S = 2$) с подавляющим вкладом $\beta_0(d_x)^2 = 1$ (рис. 2а). Все $2S + 1$ компоненты спинового мультиплетта заселены, т. е.

$$F_{\mu=0}(x) = \delta_{\mu,0} \delta_{S,2} \frac{1-x}{2S+1}.$$

Разобьем спектральную интенсивность на два слагаемых:

$$N = \sum_{\sigma} \sum_{M=-S}^S F_0(x) \times \left\{ \sum_{\nu} \left[\sum_{\lambda} \beta_0^2(h_{\lambda}) \sum_{\tau} B_{\tau}^2(h_{\lambda}, h_{\nu}) + \sum_{\tau} O_{\nu\sigma}(\alpha_{0\tau}) \right] \right\}. \quad (\text{A.6})$$

Первое — не зависящее от знака вкладов $\beta_0(h_{\lambda})$, $B_{\tau}(h_{\lambda'}, h_{\lambda''})$ различных орбитальных конфигураций, второе $O_{\nu\sigma}(\alpha_{0\tau})$ — сумма всех перекрестных вкладов с соответствующими орбитальными и спиновыми фазами. При расчете первого слагаемого в (A.5) мы использовали

1) условие полноты $\sum_{\sigma} [\Gamma_{N_h, \eta(\sigma)M}^{S'}]^2 = 1$ для вкладов от различных спиновых состояний ($\sigma = \pm 1/2$) добавочной частицы в состояние с фиксированным спином $S' = S \pm |\sigma'|$; например, для терма со спином S в двухдырочном секторе дают вклад как частица со спином $\sigma = 1/2$ с весом $[\Gamma_{2, \eta(\sigma)M}^{S'}]^2 = (S + M + 1/2)/(2S + 1)$, так и частица со спином $\sigma = -1/2$ с весом $[\Gamma_{2, \eta(\sigma)M}^{S'}]^2 = (S - M + 1/2)/(2S + 1)$;

2) условие полноты для вкладов от одинаковых спиновых состояний добавочной частицы в состоянии различных спиновых партнеров:

$$\sum_{S'=S-1/2}^{S'+S+1/2} \left[\Gamma_{N_h, \eta(\sigma)M}^{S'} \right]^2 = \sum_{\sigma'=-1/2}^{\sigma'+1/2} \left[\Gamma_{N_h, \eta(\sigma)M}^{(S+\sigma')} \right]^2 = 1.$$

Например, добавочная частица со спином $\sigma = \uparrow$ дает вклады как в высокоспиновое состояние с весом $[\Gamma_{2, \eta(\sigma)M}^{S'+5/2}]^2 = (S + M + 1/2)/(2S + 1)$, так и в низкоспиновое состояние с весом $[\Gamma_{2, \eta(\sigma)M}^{S'+3/2}]^2 = (S - M + 1/2)/(2S + 1)$ двухдырочного сектора. Как следствие

$$\frac{1}{2S + 1} \sum_{M=-S}^S \left[\Gamma_{1, \eta(\sigma)M}^S \right]^2 \sum_{\sigma'=-1/2}^{+1/2} \left[\Gamma_{2, \eta(\sigma)M'}^{(S+\sigma')} \right]^2 = \frac{1}{2}.$$

Второе слагаемое в (A.6) является зависимым от знака соответствующих коэффициентов как орбитальных $\beta_0(h_{\lambda})$ и $B_{\tau}(h_{\lambda'}, h_{\lambda''})$, так и спиновых $\Gamma_{N_h, \eta(\sigma)M}^S$:

$$\sum_{\tau} O_{\nu\sigma}(\alpha_{0,\tau}) = \sum_{\tau} \Gamma_{1, \eta(\sigma)M}^S \sum_{\sigma'=-1/2}^{+1/2} \Gamma_{2, \eta(\sigma)M'}^{(S+\sigma')} \times \sum_{\lambda \neq \lambda'} \sum_{\nu \neq \lambda, \lambda'} [\beta_0(h_{\lambda}) B_{\tau}(h_{\lambda}, h_{\nu})] \times [\beta_0(h_{\lambda'}) B_{\tau}(h_{\lambda'}, h_{\nu})] = 0,$$

так как сумма

$$\sum_{\tau} [\beta_0(h_{\lambda}) B_{\tau}(h_{\lambda}, h_{\nu})] [\beta_0(h_{\lambda'}) B_{\tau}(h_{\lambda'}, h_{\nu})] \approx 0$$

для любого $\lambda \neq \lambda'$ и $\nu \neq \lambda, \lambda'$, т. е. вклад от $O_{\nu\sigma}(\alpha_{0,\tau})$ в общее число валентных состояний нулевой. Таким образом, для квазичастиц, связанных только с переходами из основного состояния однодырочного сектора в τ -состояние двухдырочного сектора, получим

$$N_{\tau, \sigma}^{12} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \beta_0^2(d_x) \times \left[\sum_{\alpha} B_{\tau}^2(d_x p_{\alpha}) - \sum_{\lambda, \lambda' \neq d_x} B_{\tau}^2(h_{\lambda} h_{\lambda'}) \right] \right\}. \quad (\text{A.7})$$

Здесь $\tau = 0$, что соответствует fgs-квазичастице, а также использовано тождество

$$\sum_{\lambda} \beta_{\mu}^2(h_{\lambda}) \sum_{\lambda', \lambda''} B_{\tau}^2(h_{\lambda} h_{\lambda'}) \equiv 1$$

для любых μ и τ . Обозначим число fgs-состояний в верхней валентной зоне

$$N_{frs} = \sum_{\sigma} N_{\tau=0, \sigma}^{12} = 1 + \beta_0^2(d_x) \times \left[\sum_{\alpha} B_{\tau}^2(d_x p_{\alpha}) - \sum_{\lambda, \lambda' \neq d_x} B_{\tau}^2(h_{\lambda} h_{\lambda'}) \right], \quad (\text{A.8})$$

где $0 \leq N_{frs} \leq 2$. Суммируя (A.7) по всем квазичастичным τ -состояниям в двухдырочном секторе, находим, что количество валентных состояний в недопированном манганите

$$N_v = \sum_{\tau\sigma} N_{\sigma}^{12, j} = 10 + \beta_0^2(d_x) \times \sum_{\tau=0}^9 \left[\sum_{\sigma} B_{\tau}^2(d_x p_{\alpha}) - \sum_{\lambda, \lambda' \neq d_x} B_{\tau}^2(h_{\lambda} h_{\lambda'}) \right] = 10 + (3 - 6) = 7 \quad (\text{A.9})$$

соответствует числу электронов на ячейку, т. е. это диэлектрик. Нас интересует, как меняется количество валентных состояний с уровнем допирования $N_v(x)$. Соответствующий вклад в количество валентных состояний квазичастиц, связанных с переходами $1 \leftrightarrow 2$, это

$$N_v^{12}(x) = 7 - (7 - N_{frs}/2)x,$$

что меньше чем количество частиц $N(x) = 7 - x$ (рис. 5). Не хватает вклада от квазичастичных состояний, связанных с переходами с участием состояний ячейки с тремя дырками $N_v^{23}(x)$ (см. рис. 1):

$$N_v^{23}(x) = \left\{ 1 + B_0^2(d_x, d_{3y}) \times \right. \\ \left. \times \sum_{\eta=0}^9 \left[\sum_{\alpha} D_{\eta}^2(d_x, d_{3y}, p_{\alpha}) - \sum_{\lambda, \lambda', \lambda''} D_{\eta}^2(h_{\lambda}, h_{\lambda'}, h_{\lambda''}) \right] \right\} x = \\ = (10 + (3 - 7)) x = 6x, \quad (\text{A.10})$$

так как $B_0^2(d_x d_{3y}) \approx 0$ (см. рис. 2*в*). Штрих в сумме по $\lambda, \lambda', \lambda''$ означает, что в ней исключены слагаемые вида $D_{\eta}^2(d_x d_{3y} p_{\mu})$. Так же, как и $\beta_0(h_{\lambda})$, $B_0(h_{\lambda} h_{\lambda'})$, здесь $D_{\eta}(h_{\lambda}, h_{\lambda'}, h_{\lambda''})$ — коэффициенты разложения состояния $|3h_{\eta, M_s}\rangle$ ($\eta = 0-9$) по десяти исходным трехдырочным конфигурациям в пяти орбиталях. Полная емкость пакета валентных состояний

$$N_v(x) = N_v^{12}(x) + N_v^{23}(x) \approx \\ \approx 7 - \left[1 - \frac{N_{frs}}{2} \right] x \approx 7 \quad (\text{A.11})$$

(см. рис. 5, металл), при иных параметрах (см. (3)) гамильтониана в двухдырочном секторе допускает существование диэлектриков при любом уровне допирования для $N_{frs} = 0$ с запрещенным frs-состоянием. Например, для основного состояния с двумя дырками на кислородной оболочке или дырками на d_{3y} -орбиталях и на кислородной оболочке $B_0^2(d_{3y}, p_{\alpha}) = 1$ имеем

$$N_v(x) \approx 7 - \left[1 - \frac{N_{frs}}{2} \right] x \approx 7 - x, \quad (\text{A.12})$$

где, согласно (A.8),

$$N_{frs} \approx 1 + \beta_0^2(d_x) \times \\ \times \left[\sum_{\alpha} B_0^2(d_x p_{\alpha}) - \sum_{\lambda, \lambda' \neq d_x} B_0^2(h_{\lambda} h_{\lambda'}) \right] \approx \\ \approx 1 - \beta_0^2(d_x) \sum_{\alpha} B_0^2(d_{3y} p_{\alpha}) \approx 0 \quad (\text{A.13})$$

— полное количество состояний в валентной зоне совпадает с количеством частиц в ячейке $N(x)$, т. е. диэлектрические составы возможны при любом

уровне допирования. В любом случае эффекты диэлектризации в манганитах должны сопровождаться заселением электронами $d_x(d_y)$ -орбитали, т. е.

$$\sum_{\lambda \neq d_x} B_0^2(d_x h_{\lambda}) = 0$$

в основном состоянии двухдырочного сектора.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Pickett and D. Singh, Phys. Rev. B **53**, 1146 (1996).
2. J. H. Park, E. Vescovo, H. J. Kim et al., Nature (London) **392**, 794 (1998).
3. M. Bowen, M. Bibes, A. Barthelemy et al., Appl. Phys. Lett. **82**, 233 (2003).
4. M. Julliere, Phys. Lett. **69**, 363 (1996).
5. M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
6. M. B. Salamon and M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
7. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрябин, УФН **171**, 121 (2001).
8. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
9. М. Ю. Каган, А. В. Клапцов, И. В. Бродский, К. И. Кугель, А. О. Сбойчаков, А. Л. Рахманов, УФН **173**, 877 (2003).
10. В. Л. Аксенов, А. М. Балагуров, В. Ю. Помякушин, УФН **173**, 883 (2003).
11. J. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
12. M. Ziese, R. Hohnе, N. Hong et al., J. Magn. Magn. Mater. **242-245**, 450 (2002).
13. A.-M. Haghiri-Gosnet and J.-P. Renard, J. Phys. D: Appl. Phys. **376**, R127 (2003).
14. K. Dorr, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, R125 (2006).
15. C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
16. P. W. Anderson and Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
17. P. G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
18. A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).

19. D. M. Edwards, A. C. Green, and K. Kubo, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 2791 (1999); R. E. Brunton and D. M. Edwards, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 5421 (1998).
20. A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **53**, 8434 (1996); A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 175 (1996); A. J. Millis, R. Mueller, and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. B* **54**, 5405 (1996).
21. N. G. Bebenin, R. I. Zainullina, V. V. Mashkautsan, V. V. Ustinov, and Ya. M. Mukovskii, *Phys. Rev. B* **69**, 104434 (2004).
22. N. G. Bebenin, R. I. Zainullina, N. S. Bannikova, V. V. Ustinov, and Ya. M. Mukovskii, *Phys. Rev. B* **78**, 064415 (2008).
23. N. G. Bebenin, N. N. Loshkareva, A. A. Makhnev et al., *JPCM* **22**, 096003 (2010).
24. Y.-F. Yang and K. Held, *Phys. Rev. B* **76**, 212401 (2007); K. Held and D. Vollhardt, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5168 (2000).
25. Adriana Moreo, Seiji Yunoki, and Elbio Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2773 (1999).
26. H.-D. Chuang, A. D. Gromko, D. S. Dessau et al., *Science* **292**, 1509 (2001).
27. J. O'Donnell, M. Onellion, M. S. Rzchowski, J. N. Eckstein, and I. Bozovic, *Phys. Rev. B* **54**, R6841 (1996).
28. В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников, А. А. Борисов, Е. Г. Горячев, *ЖЭТФ* **118**, 422 (2000).
29. В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников, Л. Якимов, *ЖЭТФ* **129**, 1103 (2006).
30. M. M. Korshunov, V. A. Gavrichkov, S. G. Ovchinnikov et al., *ЖЭТФ* **126**, 642 (2004).
31. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *ЖЭТФ* **64**, 1429 (1973); К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *УФН* **136**, 621 (1982).
32. Andrey J. Millis, in: *Summer College and Conference on «Physics and Chemistry of Rare-Earth Manganites»*, SMR1505/33, ICTP (1–18 June 2003).
33. V. Goldschmidt, *Geochemistry*, Oxford University Press (1958).
34. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963).
35. Ю. А. Изюмов, *УФН* **165**, 403 (1995).
36. В. Ю. Ирхин, М. И. Кацнельсон, *УФН* **164**, 705 (1994).
37. M. Shi, M. C. Falub, P. R. Willmott et al., *Phys. Rev. B* **70**, 140407 (2004).
38. M. C. Falub, M. Shi, P. R. Willmott et al., *Phys. Rev. B* **72**, 054444 (2005).
39. В. М. Локтев, *ФНТ* **31**, 645 (2003).
40. A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
41. С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **102**, 534 (1992).
42. Р. О. Зайцев, *Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и ферромагнетизма*, УРСС, Москва (2004).