

Uniwersytet Jagielloński  
Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego

*Analiza oddziaływań spinowych  
i orbitalnych w manganitach*

Olga Sikora

Praca doktorska wykonana w Zakładzie Teorii Materii Skondensowanej  
pod kierunkiem prof. dr. hab. Andrzeja Michała Olesia

Kraków, grudzień 2005



*Serdecznie dziękuję Profesorowi Andrzejowi Michałowi Olesiowi  
za kilkuletnią współpracę naukową  
oraz wysiłek włożony w sprawdzanie i dyskusję rozprawy doktorskiej*

*Kierownikowi Zakładu Teorii Materii Skondensowanej  
Profesorowi Józefowi Spałkowi, kolegom z Zakładu,  
Rodzicom, Siostrze i przyjaciołom  
jestem ogromnie wdzięczna za pomoc i wsparcie*

*Praca była finansowana z grantów nr 5 P03B 055 20, 1 P03B 068 26  
oraz promotorskiego 1 P03B 003 27*



# Spis treści

<b>1</b>	<b>Charakterystyka manganitów – wyniki doświadczalne i koncepcje teoretyczne</b>	<b>11</b>
1.0.1	Zjawisko kolosalnego magnetooporu . . . . .	11
1.1	Struktura i diagramy fazowe manganitów . . . . .	12
1.1.1	Podstawowe struktury magnetyczne dla manganitów . . . . .	14
1.1.2	Niedomieszkowany związek $\text{LaMnO}_3$ . . . . .	14
1.1.3	Domieszkowane manganity o strukturze $(R, A)\text{MnO}_3$ . . . . .	15
1.1.4	Manganity dwuwarstwowe . . . . .	19
1.1.5	Manganity jednowarstwowe . . . . .	19
1.1.6	Separacja faz . . . . .	20
1.2	Struktura fazy uporządkowanej ładunkowo dla $x = 0.5$ . . . . .	20
1.2.1	Obraz uporządkowania $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . . . . .	20
1.2.2	Obraz polaronowy domieszkowanych manganitów . . . . .	22
1.2.3	Obliczenia teoretyczne w modelu z uwzględnionymi jawnie jonami tlenu . . . . .	24
<b>2</b>	<b>Opis mikroskopowy manganitów</b>	<b>27</b>
2.1	Oddziaływania kulombowskie pomiędzy elektronami $d$ jonu manganu . . . . .	27
2.2	Efekt pola krystalicznego . . . . .	29
2.3	Efekt Jahna-Tellera . . . . .	31
2.4	Efektywne amplitudy przeskoków elektronów pomiędzy jonami manganu . . . . .	33
2.5	Podwójna wymiana . . . . .	34
2.6	Nadwymiana . . . . .	35
2.6.1	Nadwymiana dla konfiguracji $d^4$ . . . . .	36
2.6.2	Nadwymiana w domieszkowanych manganitach . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Uporządkowanie spinowe i orbitalne w efektywnym modelu nadwymiany</b>	<b>41</b>

3.1	Efektywny hamiltonian spinowy w modelu nadwymiany bez wzbudzeń <i>charge transfer</i> . . . . .	41
3.1.1	Oszacowanie temperatury przejścia magnetycznego . . . . .	44
3.2	Porównanie wpływu nadwymiany i efektu Jahna -Tellera na uporządkowanie orbitalne . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Wzbudzenia spinowo-orbitalne w modelu nadwymiany</b>	<b>49</b>
4.1	Wzbudzenia spinowo-orbitalne dla konfiguracji $d^9$ . . . . .	50
4.1.1	Hamiltonian efektywny w granicy $J_H = 0$ . . . . .	50
4.1.2	Stan podstawowy . . . . .	50
4.1.3	Opis wzbudzeń . . . . .	51
4.1.4	Poprawki kwantowe . . . . .	53
4.2	Wzbudzenia orbitalno-spinowe dla $\text{LaMnO}_3$ . . . . .	54
4.2.1	Hamiltonian efektywny w granicy $J_H = 0$ . . . . .	55
4.2.2	Opis wzbudzeń . . . . .	55
4.2.3	Poprawki kwantowe . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Opis pasmowy manganitów dla domieszkowania <math>x = 0.5</math></b>	<b>59</b>
5.1	Hamiltonian efektywny . . . . .	59
5.2	Model ciasnego wiązania dla fazy CE . . . . .	62
5.2.1	Faza CE jako izolator pasmowy . . . . .	62
5.2.2	Model molekularny . . . . .	63
5.2.3	Wpływ oddziaływań na strukturę pasmową oraz porządek ładunkowy w fazie CE . . . . .	64
5.3	Stabilność fazy CE względem innych uporządkowań . . . . .	66
5.3.1	Stabilność fazy CE w porównaniu do fazy C. . . . .	67
5.3.2	Porównanie stabilności fazy CE do faz ferromagnetycznej i G-antyferromagnetycznej . . . . .	68
<b>6</b>	<b>Fale spinowe w modelach efektywnych spinów na jonach manganu.</b>	<b>73</b>
6.1	Uporządkowania magnetyczne w modelu efektywnych spinów na jonach manganu . . . . .	73
6.2	Magnony dla struktur CO i DIM . . . . .	74
6.3	Poprawki kwantowe . . . . .	77
6.4	Porównanie dyspersji magnonów z wynikami wcześniejszymi . . . . .	78
<b>7</b>	<b>Wbudzenia spinowe w modelu polaronowym</b>	<b>81</b>
7.1	Sfrustrowane sieci magnetyczne . . . . .	81
7.2	Klasyczny diagram fazowy dla modelu polaronowego . . . . .	83

7.3	Wzbudzenia spinowe dla różnych wartości oddziaływań magnetycznych . . . . .	86
7.4	Porównanie rezultatów z modelem efektywnych spinów na jonach manganu . . . . .	89
<b>8</b>	<b>Podsumowanie</b>	<b>91</b>
<b>A</b>	<b>Teoria liniowych fal spinowych</b>	<b>95</b>
A.1	Hamiltonian spinowy i stan podstawowy . . . . .	95
A.2	Przybliżenie liniowych fal spinowych . . . . .	97
A.3	Transformacja hamiltonianu do postaci diagonalnej i obliczenie energii wzbudzeń . . . . .	98
A.4	Poprawki kwantowe do energii stanu podstawowego i magnetyzacji . . . . .	100
<b>B</b>	<b>Macierze <math>A(\mathbf{k})</math> i <math>B(\mathbf{k})</math> w obliczeniach magnonów dla domieszkowanych manganitów</b>	<b>101</b>
B.1	Fazy CO i DIM . . . . .	101
B.2	Polarony $S = 7/2$ . . . . .	102
<b>C</b>	<b>Obliczenia wzbudzeń spinowo-orbitalnych</b>	<b>103</b>





# Wstęp

Nazwa *manganity* obejmuje związki typu  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  o strukturze perowskitu, układy z jedną płaszczyzną połączonych oktaedrów  $\text{MnO}_6$ , np.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ , oraz z dwiema płaszczyznami, np.  $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Są to układy silnie skorelowanych elektronów z niecałkowicie wypełnioną podpowłoką  $3d$  jonu manganu i dużymi wartościami oddziaływań kulombowskich. Konkurencja pomiędzy różnymi typami oddziaływań jest źródłem różnorodności obserwowanych uporządkowań magnetycznych, ładunkowych i orbitalnych (w szczególności dla  $x = 0.5$  występuje tak zwana faza CE z zygzakami spinów sprzężonych ferromagnetycznie, sąsiadujących z zygzakami przeciwnie skierowanych spinów), obserwowanej separacji faz, a także fascynujących zjawisk fizycznych, związanych ze zmianami własności transportowych w pobliżu przejścia metal - izolator, jak zjawisko kolosalnego magnetooporu. Mimo wielu prac doświadczalnych oraz teoretycznych modeli uzasadniających różne typy uporządkowania, problemy stanowiące przedmiot rozprawy są ciągle otwarte - niedawno pojawiły się nowe obserwacje i koncepcje teoretyczne, dyskutujące uzyskanie nowych uporządkowań w stanie podstawowym lub kwestionujące powszechnie przyjmowany mikroskopowy obraz tych związków. Teoretyczne modelowanie własności manganitów jest trudne ze względu na konieczność uwzględnienia wielu typów oddziaływań elektronów  $d$  manganu pomiędzy sobą oraz z elektronami zajmującymi orbitale  $p$  na jonach tlenu w płaszczyznach  $\text{MnO}_2$ . Ważną rolę odgrywają dystorsje sieci krystalicznej silnie związane z porządkowaniem ładunkowym i orbitalnym. Prawidłowy opis teoretyczny tych związków wymaga uwzględnienia orbitalnych stopni swobody: konfiguracja orbitalna powoduje anizotropię procesów transferu elektronów, które leżą u podstaw własności magnetycznych (oddziaływań wymiennych) manganitów.

W pierwszym rozdziale pracy omówione są najważniejsze rezultaty doświadczalne dotyczące własności manganitów, diagramy fazowe i wynikające z pomiarów koncepcje dotyczące uporządkowania magnetycznego i orbitalnego w tych związkach. Drugi rozdział wprowadza modele mikroskopowe stosowane

do teoretycznego opisu manganitów i wykorzystywane w dalszych częściach rozprawy: ogólną postać oddziaływań kulombowskich pomiędzy elektronami  $d$ , rozszczepienie poziomów  $d$  w polu krystalicznym, efekt Jahna-Tellera, efektywne amplitudy przeskoku pomiędzy jonami manganu, a także mechanizm podwójnej wymiany oraz nadwymiany uwzględniający orbitalne stopnie swobody.

W rozdziale 3 pracy rozważany jest wpływ sprzężenia spinowych i orbitalnych stopni swobody na stan podstawowy w  $\text{LaMnO}_3$ , związku z konfiguracją  $d^4$  metalu przejściowego i spinem  $S = 2$  w stanie podstawowym. Przeprowadzone zostały obliczenia stałych wymiany w zależności od parametrów modelu mikroskopowego oraz oszacowanie roli nadwymiany w stosunku do efektu Jahna-Tellera. W rozdziale 4 przedstawiono wyniki badań wzbudzeń spinowych i spinowo-orbitalnych w modelu nadwymiany dla  $\text{LaMnO}_3$  oraz dla prostszego związku  $\text{KCuF}_3$ , o spinie  $S = 1/2$  i konfiguracji elektronowej  $d^9$  na jonie miedzi, dla którego te wzbudzenia zostały wcześniej znalezione metodą funkcji Greena dla operatorów spinu. Pokazane zostały wyniki obliczeń z wykorzystaniem reprezentacji Holsteina-Primakoffa operatorów spinowych i orbitalnych, dodatkowo w stosunku do poprzednich prac zostały uwzględnione procesy typu ładunkowego (tzw. *charge transfer*) w modelu nadwymiany.

W dalszej części rozprawy omawiane są związki domieszkowane o koncentracji dziur  $x = 0.5$ . Przeprowadzono obliczenia dotyczące uporządkowania ładunkowego i orbitalnego fazy CE oraz wpływu oddziaływań kulombowskich, Jahna-Tellera i nadwymiany na jej stabilność w ramach modelu efektywnego ze stopniami swobody pochodzącymi od jonów manganu (rozdział 5). Celem tej części badań był opis takich własności fazy CE jak rozkład ładunku i uporządkowanie orbitalne oraz uzyskanie diagramów fazowych w przybliżeniu średniego pola.

Przeprowadzone zostały badania dotyczące wzbudzeń magnetycznych dla  $x = 0.5$  w modelu opisującym efektywne oddziaływania spinowe pomiędzy jonami manganu. Uzyskano relacje dyspersji fal spinowych oraz poprawki kwantowe dla fazy CE z uporządkowaniem ładunkowym oraz fazy z naprzemiennym silnym i słabym sprzężeniem ferromagnetycznym pomiędzy jonami manganu (rozdział 6). Badania rozszerzono o modele uwzględniające jony tlenu i postulujące tworzenie polaronów Zenera o spinie  $S = 7/2$ . Sieci spinowe w tych modelach są sfrustrowane; możliwe stany podstawowe obejmują stany spiralne. Przebadany został klasyczny diagram fazowy oraz wzbudzenia spinowe w modelu polaronowym (rozdział 7).

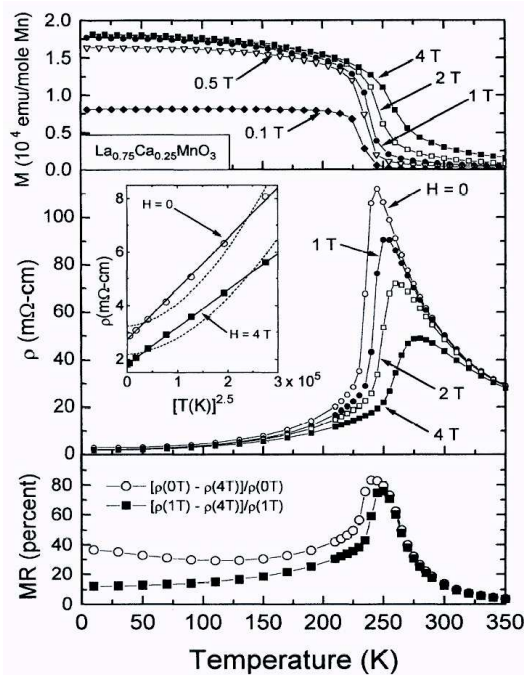
# Rozdział 1

## Charakterystyka manganitów – wyniki doświadczalne i koncepcje teoretyczne

### 1.0.1 Zjawisko kolosalnego magnetooporu

W latach dziewięćdziesiątych duże zainteresowanie tematyką manganitów i wzrost liczby prac doświadczalnych poświęconych ich własnościom zostały spowodowane przez obserwacje dużego magnetooporu (MR), czyli zmiany oporności pod wpływem pola magnetycznego (rys. 1.1). Do najwcześniejszych ważnych prac w tej dziedzinie należy publikacja Kustersa *et al.* dotycząca  $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  [1], gdzie pokazana została zależność oporności od temperatury dla różnych wartości pola magnetycznego. Okazuje się, że dla temperatury w okolicy przejścia fazowego pole magnetyczne o wartości 11 T zmienia oporność o dwa rzędy wielkości. Helmolt *et al.* pokazali duży efekt MR w temperaturze pokojowej używając cienkich warstw  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_x$  [2]. Efekt MR dla manganitów okazał się znacznie większy niż tzw. „gigantyczny” magnetoopór (ang. *giant*, GMR) wykazywany przez sztucznie utworzone układy materiałów magnetycznych o dużym magnetooporze, mające istotne znaczenie technologiczne [14].

Przełomem okazała się praca Jina *et al.* [3], pokazująca wyniki dla cienkich warstw  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$ . Przy definicji magnetooporu jako stosunku  $\Delta R/R = (R_H - R_0)/R_H$ , gdzie  $R_0$  jest oporem w nieobecności pola magnetycznego, a  $R_H$  jest oporem w obecności pola (6 T), został uzyskany wynik bliski 1 500 % w temperaturze 200 K, i nawet ponad 100 000 % w temperaturze 77 K, dla optymalizowanych cienkich warstw. Te wartości zostały przekroczone przez Xionga *et al.* [4], który uzyskał stosunek ponad 1 000 000 % dla cienkich warstw  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_x$  w temperaturze ok. 60 K,

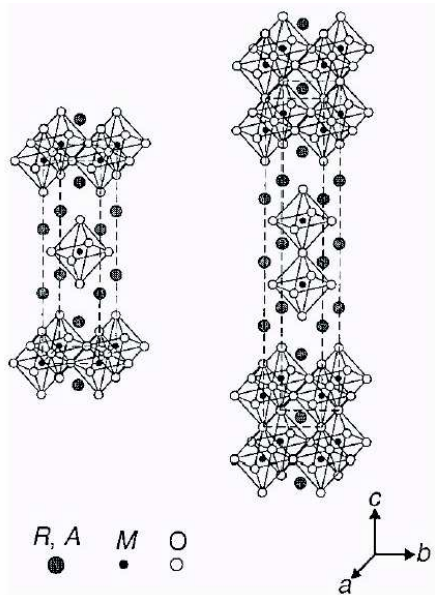


Rysunek 1.1: Przykład obserwacji efektu magnetooporu dla  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  [7]. Od góry: magnetyzacja, oporność i magnetoopór w zależności od temperatury, dla różnych wartości pola magnetycznego.

w obecności pola magnetycznego 8 T. Efekt MR dla manganitów zyskał nazwę *kolosalnego magnetooporu* (CMR, od angielskiej nazwy *colossal magnetoresistance effect*). Tokura *et al.* [5] zauważyli, że stany uporządkowane ładunkowo mogą mieć związek z wystąpieniem zjawiska kolosalnego magnetooporu. Wskazuje na to obserwowana nagle zmiana stanu uporządkowanego ładunkowo w stan ferromagnetyczny pod wpływem pola magnetycznego. Konkurencja tych dwóch typów uporządkowania wydaje się kluczowa dla wyjaśnienia mechanizmu tego zjawiska. Dla zrozumienia własności manganitów konieczne jest uwzględnienie orbitalnych stopni swobody [6].

## 1.1 Struktura i diagramy fazowe manganitów

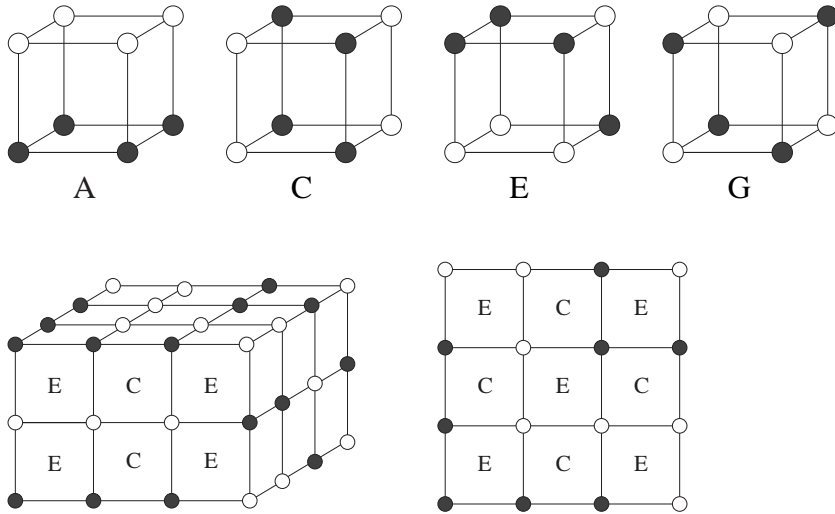
Podstawowymi elementami strukturalnymi dla manganitów są oktaedry  $\text{MnO}_6$ , połączone w płaszczyzny przez wspólne atomy tlenu. Płaszczyzny te mogą łączyć się przez atomy tlenu w wierzchołkach oktaedrów lub pozostać rozdzielone, mogą też łączyć się w warstwy złożone z pewnej określonej liczby płaszczyzn (rys. 1.2). W płaszczyznach utworzonych przez wierzchołki oktae-



Rysunek 1.2: Schematyczne przedstawienie struktury manganitów dla  $n = 1$  (lewy rysunek) i  $n = 2$  [8]. Czarne kółka w centrum oktaedrów oznaczają jony manganu, białe kółka w narożach – jony tlenu. Większe kółka oznaczają jony  $R, A$ .

drów znajdują się jony metali, należące do dwóch grup: dwuwartościowych pierwiastków ziem alkalicznych określanych ogólnym symbolem  $A$ , takich jak wapń (Ca) czy stront (Sr), oraz trójwartościowych metali ziem rzadkich  $R$ , takich jak lantan (La), prazeodym (Pr) czy neodym (Nd). Liczbę połączonych płaszczyzn odzwierciedla wzór sumaryczny, którego ogólną postać można podać w notacji Ruddlesdena-Popera jako  $(R, A)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ , gdzie  $n$  jest liczbą płaszczyzn; dla  $n = \infty$  przybiera on postać  $(R, A)MnO_3$ . Względna zawartość jonów  $R^{3+}$  i  $A^{2+}$  w związku określa ilość elektronów w płaszczyznach  $MnO_2$ .

W związku niedomieszkowanym  $LaMnO_3$  jony manganu są obsadzone przez cztery elektrony, natomiast dla  $CaMnO_3$  przez trzy. Jon  $d^4$  manganu przyjmuje konfigurację wysokospinową w polu krystalicznym o symetrii oktaedrycznej, stąd czwarty elektron obsadza poziom  $e_g$ . Jest on w połowie wypełniony dla  $LaMnO_3$ ; domieszkowanie jonami metali dwuwartościowych powoduje zwiększanie liczby dziur. Ma ono zasadniczy wpływ na własności fizyczne tych związków, co pokazują bardzo bogate diagramy fazowe. Parametr  $x$  we wzorach manganitów, np.  $R_{1-x}A_xMnO_3$ , przyjmujący wartości od 0 do 1, określa koncentrację dziur w płaszczyznach  $MnO_2$  w stosunku do niedomieszkowanego związku  $LaMnO_3$



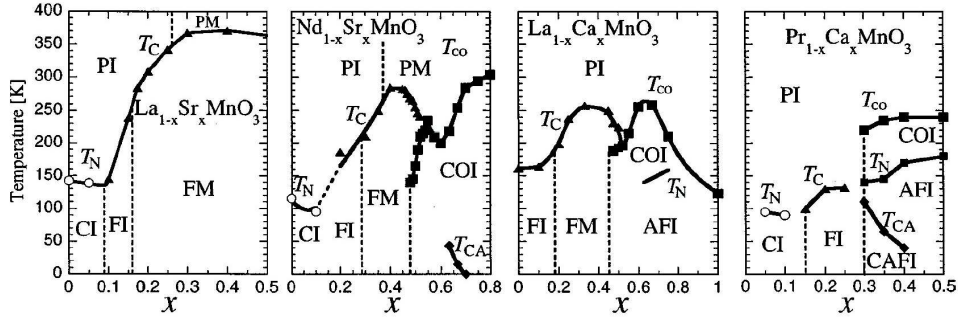
Rysunek 1.3: Typy uporządkowań magnetycznych opisane przez Wollana i Koehlera [9]; ciemne i jasne kółka oznaczają przeciwne kierunki spinów.

### 1.1.1 Podstawowe struktury magnetyczne dla manganitów

Liczne struktury magnetyczne występujące w manganitach (rys. 1.3) zostały wyznaczone i nazwane przez Wollana i Koehlera [9], którzy jako jedni z pierwszych zastosowali technikę rozpraszania neutronów do badania struktury magnetycznej materiałów. Faza A charakteryzuje się obecnością płaszczyzn ferromagnetycznych sprzężonych antyferromagnetycznie; została ona znaleziona dla  $\text{LaMnO}_3$  i małego domieszkowania. Faza C składa się z ferromagnetycznych łańcuchów sprzężonych antyferromagnetycznie, jej obecność została stwierdzona dla  $x \sim 0.75$ . Faza G, w której wszystkie sąsiadujące spiny mają przeciwne kierunki jest stabilna w związku  $\text{CaMnO}_3$  i dla dużego domieszkowania. Bardziej "egzotycznymi" uporządkowaniami są faza E (zaobserwowana niedawno w  $\text{HoMnO}_3$  [10]) oraz faza CE (występująca w domieszkowanych manganitach dla  $x \sim 0.5$ ), składająca się z ferromagnetycznych zygzaków spinów sprzężonych antyferromagnetycznie. W fazie CE można wyróżnić elementy odpowiadające uporządkowaniom C i E, stąd nazwa tej struktury.

### 1.1.2 Niedomieszkowany związek $\text{LaMnO}_3$

$\text{LaMnO}_3$  wykazuje ferromagnetyczne uporządkowanie w płaszczyznach  $ab$  i antyferromagnetyczne w kierunku osi  $c$  poniżej temperatury Néela  $T_N =$

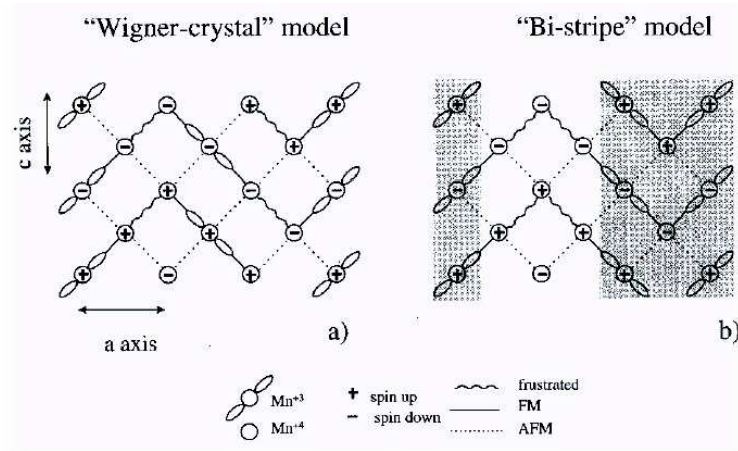


Rysunek 1.4: Diagramy fazowe dla różnych domieszkowań dla najważniejszych manganitów o strukturze perowskitu [8]; oznaczenia faz: PM: paramagnetyczny metal PI: paramagnetyczny izolator, FM: ferromagnetyczny metal, FI: ferromagnetyczny izolator, COI: uporządkowany ładunkowo izolator, AFI: antyferromagnetyczny izolator, CAFI: izolator z niekolinearnym uporządkowaniem antyferromagnetycznym (*canted*).

140 K [11]; anizotropowa dyspersja wzbudzeń spinowych została zaobserwowana dla pojedynczego kryształu metodą rozpraszania neutronów [12]. Silna dystorsja oktaedrów  $\text{MnO}_6$  (przejście strukturalne występuje w temperaturze  $T_s = 780$  K) może być odpowiedzialna za uporządkowanie orbitalne  $(3x^2 - r^2)/(3y^2 - r^2)$  i formowanie się struktury antyferromagnetycznej typu A [6]. Porządek orbitali  $e_g$  został niedawno zbadany metodą rezonansowego rozpraszania promieni rentgenowskich [11]. Parametr porządku orbitalnego zmniejsza się powyżej temperatury Néela i zanika w temperaturze przejścia strukturalnego, co sugeruje złożony mechanizm sprzężenia orbitalnych stopni swobody z siecią krystaliczną i spinowymi stopniami swobody (model takich oddziaływań analizowany jest w rozdziale 3 pracy).

### 1.1.3 Domieszkowane manganity o strukturze $(R, A)\text{MnO}_3$

Diagramy fazowe dla najważniejszych manganitów o ogólnym wzorze  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  [8] przedstawia rys. 1.4. Obserwuje się dużą różnorodność faz uporządkowanych magnetycznie, ładunkowo i orbitalnie, przewodzących i izolujących, ponadto diagramy dla różnych rodzajów pierwiastków  $(A, R)$  bardzo się różnią, nie tylko zakresem stabilności danej fazy, ale także występowaniem pewnych typów faz, na przykład metalicznych. Kluczem do wyjaśnienia tego zachowania może być szerokość pasma, determinująca skłonność do zachowania metalicznego i tworzenia faz przewodzących.



Rysunek 1.5: Schemat możliwych faz uporządkowanych ładunkowo i orbitalnie dla  $x = 2/3$  [13], a: „kryształ Wignera” z maksymalnie oddalonymi jonami  $Mn^{3+}$ ; b: porządek typu *bistripe*.

### Pośrednia szerokość pasma – $La_{1-x}Ca_xMnO_3$

Związki  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  to jedne z najlepiej znanych i przebadanych manganitów. Są one eksperymentalnie interesujące dzięki występującemu w dużym zakresie domieszkowania efektowi CMR oraz możliwości uzyskania próbek w całym zakresie domieszkowania. Pod względem szerokości pasma można je zaliczyć do związków o szerokości pośredniej; własności izolujące wykazują powyżej temperatury Curie  $T_C$ , poniżej tej temperatury w dużym zakresie domieszkowania następuje przejście do fazy ferromagnetycznej przewodzącej, przejawiające się dużą zmianą w oporności układu [7] (temperatura Curie jest w tym przypadku również temperaturą przejścia metal-izolator). W granicy niskich temperatur  $T \rightarrow 0$ , oporność układu dąży do dość dużej jak na metal wartości rzędu  $1 \text{ m}\Omega\text{cm}$  (dla porównania, oporność miedzi w temperaturze pokojowej wynosi  $1.7 \mu\Omega\text{cm}$ ). Obserwowane znaczne wartości stosunku MR w temperaturze  $T_C$  powoduje duża oporność w fazie paramagnetycznej. Efekt MR obserwuje się także w temperaturach poniżej  $T_C$  (rys. 1.1), co sugeruje złożoną strukturę fazy FM. Efekt CMR występuje szczególnie przy granicach obszaru stabilności fazy przewodzącej, co sugeruje wagę konkurencji różnych uporządkowań dla wyjaśnienia tego zjawiska [14].

Faza AF występująca dla większych domieszkowań charakteryzuje się skomplikowaną konfiguracją spinową, ładunkową i orbitalną. Szczególne miejsce zajmuje tutaj porządek typu CE dla  $x = 0.5$ , który będzie dokładniej omówiony w dalszej części tego rozdziału. Rysunek 1.5 przedstawia dyskutowane struktury dla  $x = 2/3$ : fazę typu *bi-stripe*, z dwoma sąsiadującymi



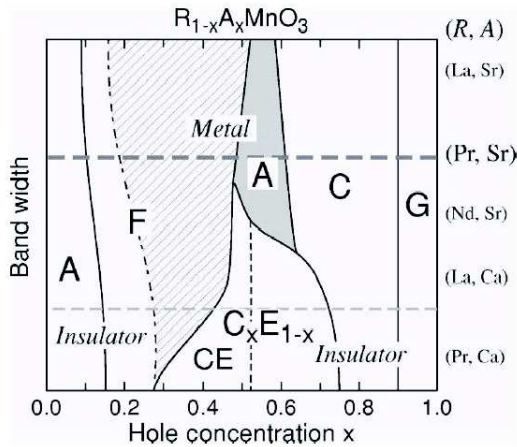
łańcuchami węzłów obsadzonych przez elektron  $e_g$ , między którymi jest przerwa kilku węzłów (zaproponowaną przez Cheonga i Hwanga [15]), oraz alternatywną propozycję, czyli tak zwany kryształ Wignera, gdzie ładunki są maksymalnie od siebie oddalone [13]. Dla pośrednich domieszekowań można spodziewać się stanu mieszanego pomiędzy dyskutowanymi uporządkowaniami.

Pozostałe stany uporządkowane są jeszcze słabiej zbadane. W obszarze niewielkich domieszekowań występuje faza ferromagnetyczna izolująca (FI). Własności izolujące tej fazy mogą wynikać z powstawania zlokalizowanych „orbitalnych polaronów”, czyli układów dziury i uporządkowanych wokół niej orbitali na sąsiednich jonach manganu [16]. Innym możliwym wyjaśnieniem jest lokalizacja dziur w łańcuchach węzłów (*stripes*) na co drugiej płaszczyźnie; w pozostałych płaszczyznach uporządkowanie jest takie jak w związku nie-domieszkowym [17].

Dość dyskusyjne jest uporządkowanie antyferromagnetyczne typu *canted*, czyli niekolinearny układ spinów, stwierdzony dla bardzo małych i bardzo dużych domieszekowań [15]. Nie jest jasne, czy rzeczywiście występuje tak skomplikowane długozasięgowe uporządkowanie, czy też jest to jedynie przybliżony opis separacji faz, która prowadzi do mieszaniny faz FM i AF [14].

### Mała szerokość pasma – $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

W tej klasie związków nie obserwuje się fazy przewodzącej dla żadnej wartości  $x$  w dostępnym dla badań zakresie domieszekowania. Jest to wyjaśniane małą wartością amplitudy przeskoaku elektronów między jonami manganu, co zmniejsza energię kinetyczną stabilizującą fazy ferromagnetyczne przewodzące [14]. Ferromagnetyzm jest wprawdzie obserwowany, ale w fazie izolującej (FI); której struktura nie została jeszcze dokładnie zbadana. Powyżej  $x = 0.3$  obserwowany jest porządek przypominający fazę CE (co wynika z pomiarów dyfrakcji neutronów), szczególnie stabilny dla  $x = 0.5$ . Dla mniejszych domieszekowań elektrony mogą tworzyć defekty w porządku CE [14]. W niskich temperaturach stwierdzona została obecność faz antyferromagnetycznych niekolinearnych (podobnie jak w  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , mogą to być fazy mieszane). Pole magnetyczne wywołuje bardzo dużą zmianę oporności próbek prowadząc do stanu ferromagnetycznego przewodzącego. W zakresie domieszekowania od  $x = 0.3$  do  $x = 0.4$  stosunkowo niewielkie pole, ok. 6 T wystarcza do przejścia w stan metaliczny. Zmiana zachowania została zaobserwowana dla  $x = 0.45$  – stan uporządkowany ładunkowo staje się bardziej stabilny, a do destabilizacji fazy CE dla  $x = 0.5$  potrzeba nawet pól 20-30 T. Warto zauważyć jeszcze, że nawet w bardzo silnych polach, kiedy stan CO przechodzi w metaliczny, wartości oporności są znacznie większe niż dla



Rysunek 1.6: Schematyczny diagram faz uporządkowanych w niskich temperaturach dla związków  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ . Oznaczenie  $C_xE_{1-x}$  odpowiada stanom ładunkowo i orbitalnie uporządkowanym pośrednim między fazami CE i E [20].

zwykłych metali.

### Duża szerokość pasma – $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Materiał ten charakteryzuje się wysoką temperaturą Curie i występowaniem fazy ferromagnetycznej przewodzącej w szerokim zakresie domieszkowania od  $x \sim 0.17$  do  $x \sim 0.6$  [18]. Powyżej temperatury  $T_C$  związek jest metaliczny dla  $x > 0.26$ , jednak dla mniejszych wartości  $x$  jest izolatorem, co jest kolejnym przykładem przejścia fazowego bardzo istotnego dla wyjaśnienia własności magnetotransportowych manganitów. Dla domieszkowania powyżej  $x \sim 0.5$  została zaobserwowana faza antyferromagnetyczna metaliczna [19] (nie zaznaczona na rys 1.4), złożona z uporządkowanych ferromagnetycznie płaszczyzn, z porządkiem AF pomiędzy płaszczyznami. Występuje w niej jednorodny porządek orbitalny  $x^2 - y^2$ . Dla tego związku nie występuje uporządkowanie typu CE.

Opisane własności różnych manganitów w niskich temperaturach mogą być zebrane na jednym diagramie, na którym jedną z osi jest szerokość pasma (rys. 1.6) [20]. Pokazuje on zmiany charakteru stanu podstawowego od izolatora do metalu w miarę zwiększania szerokości pasma. Może on stanowić wygodne odniesienie dla sprawdzenia koncepcji teoretycznych, w których amplituda przeskoku elektronów jest często parametrem modelu mikroskopowego.

### 1.1.4 Manganity dwuwarstwowe

Przykładem związków dwuwarstwowych jest  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , dla którego diagram fazowy został przedstawiony przez Linga *et al.* [21] dla domieszkowań  $x = 0.3$  do  $x = 1$ . Pokazuje on podobne typy stanów uporządkowanych jak dla związków z nieskończoną liczbą połączonych płaszczyzn  $\text{MnO}_2$ , występują one jednak dla innych wartości domieszkowania i temperatury; obserwowane są również fazy specyficzne dla struktur warstwowych. Przykładem takiej fazy jest stan AF dla  $x = 0.3$ . Dwie sąsiadujące warstwy oktaedrów są uporządkowane ferromagnetycznie, sprzężenie AF występuje dopiero pomiędzy parami warstw. Stan ferromagnetyczny jest stabilny dla większych domieszkowań aż do  $x \sim 0.4$ . Dla jeszcze większych  $x$  obserwuje się stan AF typu A, w którym sąsiadujące płaszczyzny FM są sprzężone antyferromagnetycznie. W wąskim zakresie temperatur dla  $x = 0.5$  została wykryta faza uporządkowana ładunkowo [22, 23]. Formuje się w  $T \sim 210$  K, co można stwierdzić przez pomiary z wykorzystaniem metod rentgenowskich jak i dyfrakcji neutronów. Przy dalszym oziębianiu próbki następuje jednak zanik porządku ładunkowego wraz z pojawieniem się fazy antyferromagnetycznej typu A poniżej temperatury  $T_N$ . Dla tego domieszkowania pojawia się CMR, zatem obecność fazy uporządkowanej ładunkowo może mieć znaczenie dla zrozumienia tego efektu.

### 1.1.5 Manganity jednowarstwowe

Związki z jednowarstwową strukturą oktaedrów  $\text{MnO}_6$  (rys. 1.2), takie jak  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ , są interesujące dzięki możliwości porównania ich własności z innymi ważnymi związkami jednowarstwowymi, na przykład z płaszczyznami  $\text{CuO}_2$ . Innym aspektem jest zbadanie wpływu wymiarowości układu na własności związku przez porównanie z manganitami o strukturze perowskitu. Dwuwymiarowy gaz elektronowy ma z przyczyn geometrycznych mniejszą szerokość pasma dla sieci kwadratowej niż kubicznej, stąd można spodziewać się słabszej tendencji w kierunku tworzenia się faz metalicznych w związkach jednowarstwowych. Rzeczywiście, w  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  nie obserwuje się własności metalicznych dla żadnej koncentracji dziur, podczas gdy związki  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  są metaliczne w dużym zakresie domieszkowania. Pomiary podatności i magnetyzacji dla pojedynczego kryształu  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ , wykonane przez Morimoto *et al.* [24] dla  $0 \leq x \leq 0.7$  pokazują trzy różne typy uporządkowania: stan AF dla małego domieszkowania, fazę uporządkowaną ładunkowo dla  $x \sim 0.5$  i szkło spinowe dla domieszkowania pośredniego. Formowanie się uporządkowania ładunkowego  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  w  $T_{CO} \sim 217$  K, oraz porządku magnetycznego typu CE w temperaturze Néela  $T_N \sim$

110 K dla  $x = 0.5$  zostało zaobserwowane metodą elastycznego rozpraszania neutronów [25]. W całym zakresie domieszkowania związek ten jest izolatorem, chociaż dla wartości  $x \sim 0.4$  w  $T = 150$  K, dla których obserwowane jest zachowanie metaliczne dla trójwymiarowej struktury oktaedrów, oporność jest mniejsza niż dla  $x = 0$  lub  $x = 0.5$ . Dla większych domieszkowań, bliskich  $x = 1$ , zaobserwowano tendencje do tworzenia faz mieszanych [26].

W zewnętrznym polu magnetycznym może być uzyskany porządek ferromagnetyczny. Efekt taki został zaobserwowany dla połowicznie domieszkowanych manganitów w niskich temperaturach [27], gdzie obserwowana faza była całkowicie spolaryzowana. Układ pozostaje izolatorem, choć obserwowane jest zmniejszenie oporności o kilka rzędów wielkości.

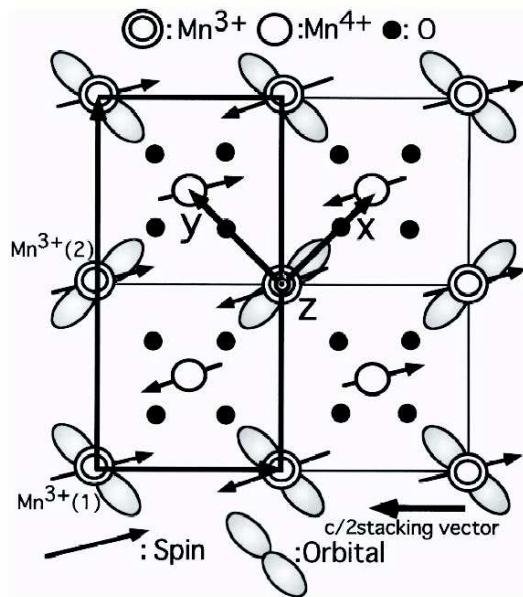
### 1.1.6 Separacja faz

Liczne prace doświadczalne wskazują na zjawisko konkurencji kilku różnych uporządkowań w stanie podstawowym, często przejawiające się jako separacja faz, kiedy stan podstawowy składa się z obszarów o różnym uporządkowaniu. Wielkość takich obszarów jest rzędu 1 nm, chociaż pojawiają się eksperymenty wskazujące na skalę rzędu mikrometra. Fazami często współistniejącymi dla manganitów są fazy ferromagnetyczna uporządkowana ładunkowo oraz antyferromagnetyczna. Obserwowane w małych obszarach uporządkowanie bardzo przypomina swoimi własnościami fazy jednorodne, które mogą być obserwowane w innych warunkach lub dla nieco innego domieszkowania. Stąd stosowany termin *separacja faz*, chociaż obszary jednorodnego uporządkowania są często zbyt małe, żeby mówić o fazach w sensie termodynamicznym [14].

## 1.2 Struktura fazy uporządkowanej ładunkowo dla $x = 0.5$

### 1.2.1 Obraz uporządkowania $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$

Obecność uporządkowania ładunkowego w fazie magnetycznej typu CE, zaproponowana już na podstawie najwcześniejszych pomiarów [9], była wielokrotnie potwierdzana eksperymentalnie. Jest ona obserwowana w układach o strukturze perowskitu, np. w  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  [28] czy  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  [29], oraz w związkach jednowarstwowych np.  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_4$  [25]. Zaobserwowane zostały dystorsje sieci wokół pozycji obsadzonych przez jony  $\text{Mn}^{3+}$  [30]

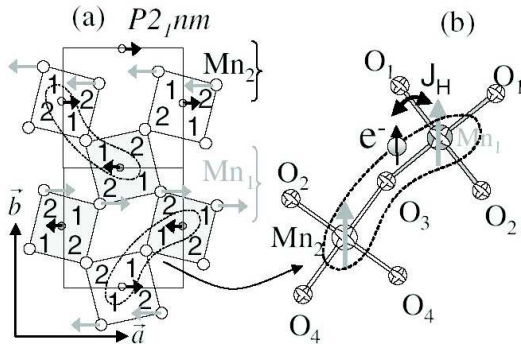


Rysunek 1.7: Schemat fazy CE całkowicie uporządkowanej ładunkowo, elektrony  $e_g$  zajmują pozycje mostkowe w zygzakach ferromagnetycznych [31].

w tym ostatnim związku, natomiast istnienie uporządkowania orbitalnego towarzyszącego uporządkowaniu ładunkowemu zostało stwierdzone przez Murakami *et al.* [31] z wykorzystaniem rezonansowego rozpraszania promieni X (analizy anizotropii tensora podatności magnetycznej). Rysunek 1.7 pokazuje schemat znalezionej uporządkowania ładunkowego i orbitalnego. Pozycje mostkowe w zygzakach spinów sprzężonych ferromagnetycznie zajęte są przez jeden elektron  $e_g$  w stanie orbitalnym  $(3x^2 - r^2)$  lub  $(3y^2 - r^2)$ . Uporządkowanie orbitalne i ładunkowe powtarza się w kierunku osi  $c$ , natomiast spiny są skierowane naprzemiennie.

### Próby teoretycznego modelowania uporządkowanej ładunkowo fazy CE

Pierwsza próba teoretycznego wyjaśnienia stabilności fazy CE została podjęta przez Goodenougha [32]. Porównywał on stabilność fazy CE do innych możliwych rozkładów gęstości elektronowej uznanych za prawdopodobne: fazy o rozkładzie jonów  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  takim jak w NaCl oraz strukturę o naprzemiennym porządku płaszczyzn zawierających jony  $Mn^{3+}$  i jony  $Mn^{4+}$ , w obu przypadkach założony był porządek typu C. Porównanie energii elektrostatycznej dało podobny wynik dla wszystkich faz, natomiast faza CE ma znacznie mniejszą energię elastyczną. Wyjaśnienie podane przez Good-

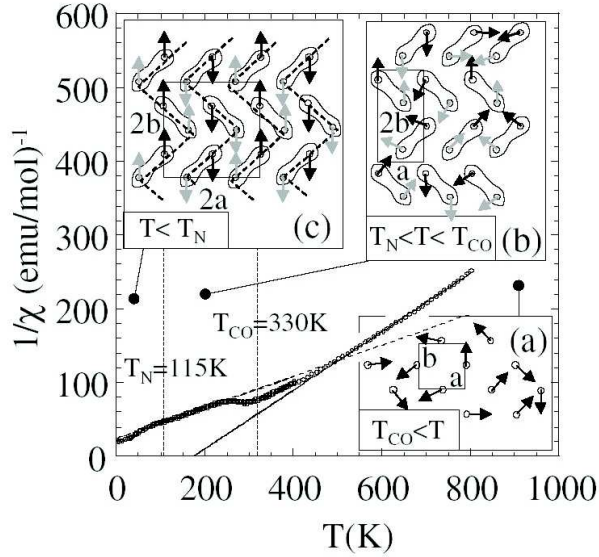


Rysunek 1.8: (a) Płaszczyzna  $\text{MnO}_2$ , oznaczenia „1” i „2” wskazują odpowiednio dłuższe ( $\sim 2 \text{ \AA}$ ) i krótsze ( $\sim 1.9 \text{ \AA}$ ) długości wiązań Mn–O, strzałki pokazują przemieszczenia jonów w wyniku dystorsji sieci; (b) Schemat polaronu Zenera, strzałki oznaczają zlokalizowane spiny elektronów  $t_{2g}$  [40].

enougha nie uwzględnia wielu czynników takich jak energia kinetyczna elektronów, sprzężenie Hunda czy nadwymiana. Kompletny model teoretyczny dla manganitów powinien oszacować znaczenie poszczególnych oddziaływań dla struktury fazy CE i pozwolić na porównanie jej stabilności z innymi uporządkowaniami występującymi dla niewiele różniących się domieszkowań lub szerokości pasma. Ważnym sposobem analizy struktury CE są badania modelu pasmowego (jest on dyskutowany w rozdziale 5); okazuje się, że szczególny kształt łańcucha ferromagnetycznego w fazie CE optymalizuje energię kinetyczną elektronów [33]. Uwzględnienie oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronami  $d$  destabilizuje jednak to uporządkowanie [34]. Dodatkowymi mechanizmami, które mogą odgrywać kluczową rolę w formowaniu się uporządkowanej ładunkowo i orbitalnie fazy CE, są międzywęzłowe odpychanie kulombowskie [35, 36] lub efekt Jahn-Tellera [37, 38]. Trudnym problemem jest uzyskanie stabilności struktury trójwymiarowej typu CE, w której jony  $\text{Mn}^{3+}$  sąsiadują ze sobą w kierunku osi  $c$ . Obliczenia metodą Monte Carlo pokazują, że faza CE jest stabilna dla małych wartości oddziaływania międzywęzłowego, natomiast większe wartości oddziaływania niszcą ten porządek [39].

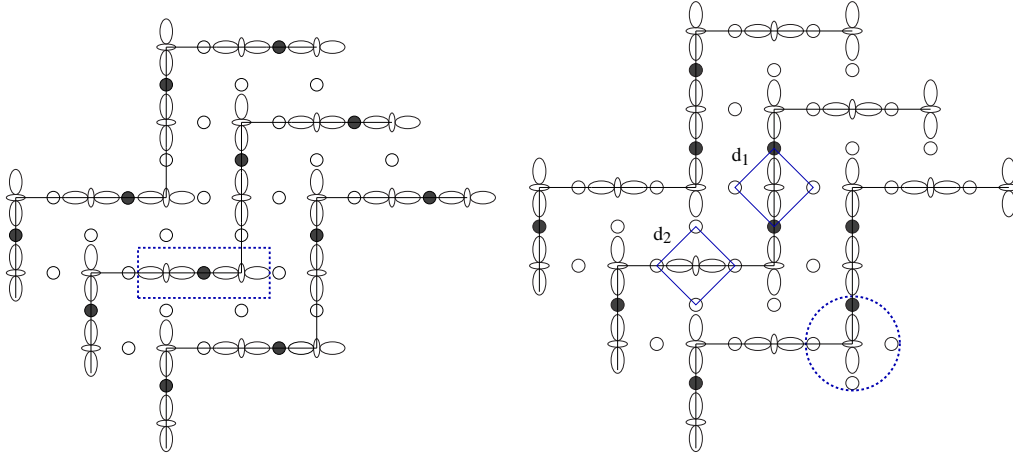
## 1.2.2 Obraz polaronowy domieszkowanych manganitów

Przeprowadzone niedawno pomiary dla pojedynczego kryształu  $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$  metodą dyfrakcji neutronów [40] kwestionują obraz uporządkowania  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . Uzyskane wyniki wykazują istnienie dwóch różnych typów jonów Mn, dalej oznaczanych jako  $\text{Mn}_1$  i  $\text{Mn}_2$  (rys. 1.8). Rezultaty te nie są jednak zgodne ani



Rysunek 1.9: Odwrotność podatności magnetycznej jako funkcja temperatury dla  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Panele wpisane do rysunku pokazują schematy uporządkowania spinowego występujące w różnych zakresach temperatur: (a) faza paramagnetyczna bez porządku ładunkowego, (b) faza uporządkowana ładunkowo, z uformowanymi polaronami Zenera i efektywnymi spinami  $S = 7/2$ , (c) faza uporządkowana ładunkowo i magnetycznie, o strukturze magnetycznej typu CE [40].

z sugerowanym całkowitym uporządkowaniem ładunkowym (długości wiązań Mn–O są podobne dla obu miejsc) ani ze wzorem uporządkowania zaproponowanym dla fazy CE (gdyby założone zostało częściowe uporządkowanie ładunkowe). Zaobserwowane dystorsje oktaedrów sugerują natomiast tworzenie par przez dwa nierównocenne węzły Mn: poniżej temperatury porządkowania ładunkowego pary oktaedrów  $(\text{Mn}_1)\text{O}_6$  i  $(\text{Mn}_2)\text{O}_6$  są wydłużone w tym samym kierunku, natomiast kąt  $(\text{Mn}_1)\text{--O--}(\text{Mn}_2)$  pomiędzy tymi wiązaniami jest największy ( $159^\circ$ ). Efekt dystorsji oktaedrów w fazie niskotemperaturowej sugeruje anizotropowy rozkład ładunku. Autorzy proponują zdelokalizowany stan elektronu pomiędzy jonami tworzącymi dimery. Taki efekt został zaproponowany wcześniej dla wyjaśnienia własności transportu różnych ferromagnetycznych faz w związku  $\text{La}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{MnO}_3$  [41]. Dimery tego typu zostały tam nazwane *polaronami Zenera* (ZP), z powodu powiązania możliwości delokalizacji elektronów z mechanizmem podwójnej wymiany Zenera, sprzęgającym ferromagnetycznie spiny jonów biorących w nim udział. Pojawienie się takiego sprzężenia pozwala wyjaśnić anomalię zależności podatności magnetycznej od temperatury obserwowaną w temperaturze porząd-



Rysunek 1.10: Schematy uporządkowania orbitalnego i ładunkowego w modelach z uwzględnionymi jawnie jonami tlenu (dziury na jonach tlenu oznaczone są czarnymi kółkami); lewy rysunek: model polaronów Zenera  $S = 7/2$  [42] (jeden z polaronów zaznaczony przerywaną linią); prawy rysunek: model efektywnych singletów  $S = 3/2$  [43], (jedna z takich struktur została oznaczona przerywaną linią).

kowania ładunkowego  $T_{CO}$ , kiedy próbka wciąż wykazuje własności paramagnetyczne (aż do temperatury Néela  $T_N$ ). Tworzenie polaronów Zenera w  $T_{CO}$  powoduje powstanie nowych efektywnych spinów  $S = 7/2$  w fazie paramagnetycznej, stąd moment magnetyczny się zmienia przy przejściu do fazy uporządkowanej ładunkowo wpływając na podatność magnetyczną.

### 1.2.3 Obliczenia teoretyczne w modelu z uwzględnionymi jawnie jonami tlenu

Obliczenia *ab initio* z uwzględnieniem w sposób jawny jonów tlenu pokazują obsadzenie tych jonów przez dziury w stanie podstawowym. Sugeruje to istotne znaczenie tlenowych stopni swobody dla zrozumienia własności manganitów i pokazuje, że rozważanie modeli uwzględniających jony manganu może nie być wystarczające do uzyskania dobrego opisu teoretycznego tych związków.

Zaproponowany na podstawie wyników doświadczalnych polaronowy obraz fazy CE został potwierdzony przez Zhenga i Pattersona [42] metodą Hartree-Focka (UHF) dla  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , przy założeniu struktury krystalicznej  $P2_1/m$ , w której jony manganu zajmują trzy nierównocenne pozycje [28]. Otrzymane polarony są układami Mn–O–Mn (rys. 1.10), w których jon man-



ganu jest obsadzony przez cztery elektrony  $d$ . Obrazem uporządkowania ładunkowego w tych związkach jest zatem układ jonów  $O^-$  pomiędzy jonami manganu  $Mn^{3+}$  wewnątrz polaronów (jony zaznaczone ciemnymi kółkami na rys. 1.10); pozostałe jony tlenu mają ładunek  $-2$ . Ponieważ spiny jonów tworzących polaron są silnie sprzężone ferromagnetycznie, właściwym efektywnym modelem spinowym dla rozważanego układu jest model Heisenberga opisujący oddziaływania pomiędzy polaronami traktowanymi jako spiny  $S = 7/2$  [42] (model taki jest analizowany w rozdziale 7).

Obliczenia *ab initio* (UHF), przeprowadzone przez Ferrari *et al.* [43] dla tej samej struktury krystalicznej, pokazują również, że część jonów tlenu jest obsadzona przez spinowo spolaryzowane dziury (rys. 1.10). Układ spinowo spolaryzowanych jonów tlenu jest jednak nieco inny niż wynikający z obliczeń Zhenga i Pattersona [42]: dziury obsadzają pozycje w narożach oktaedru  $d_1$  różniącego się w bardzo niewielkim stopniu długościami wiązań Mn–O od oktaedru  $d_2$  [43].

Bardzo interesujący jest efektywny model spinowy zaproponowany przez autorów: ponieważ spin jonu tlenu jest sprzężony antyferromagnetycznie do jonów manganu, możliwe jest formowanie się stanu związanego analogicznego do singletu Zhanga-Rice'a [44] o wypadkowym spinie  $S = 3/2$  (rys. 1.10). Taki mechanizm mógłby uzasadnić stosowanie uproszczonych modeli dla manganitów nie uwzględniających tlenowych stopni swobody.



# Rozdział 2

## Opis mikroskopowy manganitów

W tym rozdziale zostaną przedstawione efektywne modele mikroskopowe opisujące oddziaływania elektronów  $d$  między sobą oraz z jonami tlenu, a także procesy związane z przeskokami elektronów pomiędzy węzłami sieci.

### 2.1 Oddziaływania kulombowskie pomiędzy elektronami $d$ jonu manganu

Oddziaływania kulombowskie pomiędzy elektronami  $d$  jonu manganu w położeniu  $i$  można wyrazić w formalizmie drugiego kwantowania:

$$H_i = \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha'_1 \alpha'_2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma'_1 \sigma'_2} I_{\alpha_1 \sigma_1 \alpha_2 \sigma_2; \alpha'_1 \sigma'_1 \alpha'_2 \sigma'_2} d_{i \alpha_1 \sigma_1}^\dagger d_{i \alpha_2 \sigma_2}^\dagger d_{i \alpha'_2 \sigma'_2} d_{i \alpha'_1 \sigma'_1}, \quad (2.1)$$

gdzie  $d_{i \alpha \sigma}$  jest operatorem anihilacji elektronu  $d$  na węźle  $i$ , znajdującego się w stanie orbitalnym  $\alpha$  i spinowym  $\sigma$ . Elementy oddziaływania dane są poprzez całki:

$$I_{\alpha_1 \sigma_1 \alpha_2 \sigma_2; \alpha'_1 \sigma'_1 \alpha'_2 \sigma'_2} = \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{\alpha_1 \sigma_1}(\mathbf{r})^* \phi_{\alpha_2 \sigma_2}(\mathbf{r}')^* g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{\alpha'_1 \sigma'_1}(\mathbf{r}) \phi_{\alpha'_2 \sigma'_2}(\mathbf{r}'), \quad (2.2)$$

gdzie  $g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  jest ekranowanym potencjałem kulombowskim, natomiast  $\phi_{\alpha \sigma}$  funkcją Wanniera elektronu ze spinem  $\sigma$  znajdującego się na orbitalu  $\alpha$  w położeniu  $\mathbf{r}$ . Za pomocą ogólnego wyrażenia (2.2) można zdefiniować stałe oddziaływań kulombowskich (mających klasyczną interpretację jako oddziaływanie chmur ładunku elektronów) i wymiennych (nielokalnych) [45]. Ograniczymy się, jak w większości zastosowań, do najbardziej istotnych elementów jedno- i dwuorbitalowych (w wielu wypadkach pozostałe elementy

znikają ze względu na symetrię sieci krystalicznej). Oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronami znajdującymi się na tym samym orbitalu odpowiada elementom:

$$U = I_{\alpha\sigma\alpha\sigma';\alpha\sigma\alpha\sigma'}, \quad (2.3)$$

gdzie  $\sigma \neq \sigma'$ .  $U_{\alpha\beta}$  jest oddziaływaniem kulombowskim pomiędzy elektronami znajdującymi się na różnych orbitalach:

$$U_{\alpha\beta} = I_{\alpha\sigma\beta\sigma';\alpha\sigma\beta\sigma'}, \quad (2.4)$$

natomiast  $J_{\alpha\beta}$  i  $J'_{\alpha\beta}$  są oddziaływaniami wymiennymi pomiędzy elektronami na różnych orbitalach:

$$J_{\alpha\beta} = I_{\alpha\sigma\beta\sigma';\beta\sigma'\alpha\sigma'}, \quad (2.5)$$

$$J'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\sigma\alpha\sigma';\beta\sigma\beta\sigma'}. \quad (2.6)$$

Można pokazać równość elementów  $J_{\alpha\beta}$  i  $J'_{\alpha\beta}$  [46] (dalej obydwie elementy są oznaczane przez  $J_{\alpha\beta}$ ). Za pomocą zdefiniowanych powyżej parametrów można zapisać raz jeszcze oddziaływania kulombowskie [47]:

$$\begin{aligned} H_i &= U \sum_{i\alpha} n_{i\alpha\uparrow} n_{i\alpha\downarrow} + \sum_{i,\alpha<\beta} \left( U_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} J_{\alpha\beta} \right) n_{i\alpha} n_{i\beta} \\ &+ \sum_{i,\alpha<\beta} J_{\alpha\beta} \left( d_{i\alpha\uparrow}^\dagger d_{i\alpha\downarrow}^\dagger d_{i\beta\downarrow} d_{i\beta\uparrow} + d_{i\beta\uparrow}^\dagger d_{i\beta\downarrow}^\dagger d_{i\alpha\downarrow} d_{i\alpha\uparrow} \right) \\ &- 2 \sum_{i,\alpha<\beta} J_{\alpha\beta} \mathbf{s}_{i\alpha} \cdot \mathbf{s}_{i\beta}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

gdzie  $n_{i\alpha} = (n_{i\alpha\uparrow} + n_{i\alpha\downarrow})$ , natomiast  $\mathbf{s}_{i\alpha}$  jest operatorem spinu elektronu zajmującego orbital  $\alpha$  na węźle  $i$ :

$$\mathbf{s}_{i\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} d_{i\alpha\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} d_{i\alpha\sigma'}, \quad (2.8)$$

gdzie  $\boldsymbol{\sigma}$  oznacza macierze Pauliego,  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ .

Stałe oddziaływania  $U$ ,  $U_{\alpha\beta}$  i  $J_{\alpha\beta}$  można wyrazić za pomocą tzw. parametrów Racah, które mogą być wyprowadzone z wartości atomowych [48]. Kulombowskie oddziaływanie  $U$  pomiędzy elektronami o przeciwnym spinie, znajdującymi się na tym samym orbitalu, wyraża się tak samo dla wszystkich orbitali:

$$U = A + 4B + 3C, \quad (2.9)$$

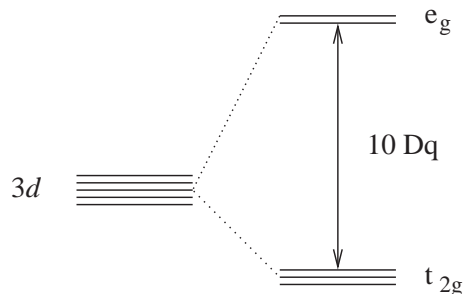
natomiast elementy oddziaływań międzyorbitalnych,  $U_{\alpha\beta}$  oraz  $J_{\alpha\beta}$  zależą od rodzaju oddziałujących orbitali, przy czym element kulombowski jest związany z elementem wymiany relacją [49]:

$$U = U_{\alpha\beta} + 2J_{\alpha\beta}. \quad (2.10)$$

Kiedy tylko orbitale jednego typu,  $e_g$  lub  $t_{2g}$ , są częściowo zapełnione (np. w  $\text{KCuF}_3$  z konfiguracją elektronową  $d^9$  na jonie miedzi), wszystkie istotne dla modelu elementy  $J_{\alpha\beta}$  są takie same i można je zastąpić przez jeden element  $J_H$ , równy  $4B + C$  dla orbitali  $e_g$  i  $3B + C$  dla  $t_{2g}$ . W manganitach częściowo zapełnione są zarówno orbitale  $e_g$ , jak i  $t_{2g}$ . W pracy przyjęte jest oznaczenie  $J_H = 4B + C$ .

## 2.2 Efekt pola krystalicznego

Jon manganu jest otoczony przez sześć jonów tlenu, w przybliżeniu można przyjąć, że tworzą one oktaedr. Pole elektrostatyczne wytworzone przez ujemne ładunki zgromadzone na jonach tlenu powoduje zniesienie degeneracji poziomów  $3d$  manganu. Powstają dwa poziomy energetyczne: podwójnie zdegenerowany  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{3z^2-r^2}$ ) oraz potrójnie zdegenerowany  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  i  $d_{zx}$ ). Gęstość elektronowa orbitali  $e_g$  jest największa w kierunku jonów tlenu, natomiast gęstość elektronowa orbitali  $t_{2g}$  jest największa pomiędzy tymi wiązaniami, stąd poziomy energetyczne  $t_{2g}$  mają niższą energię niż  $e_g$ . Różnica energii jest zwyczajowo definiowana jako  $10Dq$ :



Rysunek 2.1: Rozszczepienie poziomów  $3d$  jonu manganu w polu o symetrii oktaederycznej.

$$10 Dq = \frac{5}{3} \frac{Z e^2}{a} \frac{\langle r^4 \rangle}{a^4}, \quad (2.11)$$

gdzie  $Z$  jest liczbą atomową ligandu,  $e$  ładunkiem elektronu,  $a$  jest odległością pomiędzy jonami tlenu i manganu,  $\langle \dots \rangle$  oznacza średniowanie z funkcją radialną orbitalu  $3d$ . Wartość różnicy energii została oszacowana przez Yoshidę [50] jako  $10000\text{-}15000 \text{ cm}^{-1}$ , czyli jest zawarta w zakresie  $1.2\text{-}1.9 \text{ eV}$ .

Dla trzech elektronów  $d$  jonu manganu  $\text{Mn}^{4+}$  najwyższą energią oddziaływania jest odpychanie kulombowskie  $U$ , stąd orbitale nie są podwójnie obsadzone. Dodatkowo z powodu oddziaływania wymiennego spiny porządkują

się w jednym kierunku, co można pokazać korzystając z ogólnego wyrażenia (2.7). Zasada obsadzania orbitali w taki sposób, aby spin  $S$  osiągnął najwyższą wartość dozwoloną przez zakaz Pauliego jest pierwszą regułą Hunda [51]. Czwarty elektron  $d$  może zając zgodnie z tą regułą jeden z orbitali  $e_g$  (konfiguracja wysokospinowa,  $ws$ ), płacąc energię równą rozszczepieniu pola krystalicznego ale zyskując energię wymiany z elektronami  $t_{2g}$ . Przy uwzględnieniu oddziaływań kulombowskich zmiana energii po dodaniu czwartego elektronu jest równa:

$$\Delta E_{ws} = 3(U' - J') + 10Dq. \quad (2.12)$$

Zaniedbane zostały tutaj różnice pomiędzy elementami wymiennymi i elementami kulombowskimi pomiędzy różnymi parami orbitali (przyjęte zostało oznaczenie  $U'$  na oddziaływanie pomiędzy elektronami na różnych orbitalach i  $J'$  dla wszystkich oddziaływań wymiennych). Drugą możliwą konfiguracją jest stan niskospinowy ( $ns$ ), w którym dodatkowy elektron zajmuje jeden z orbitali  $t_{2g}$ , ze spinem przeciwnym do spinu trzech elektronów, obsadzających te orbitale. Rezultatem tego jest większe odpychanie kulombowskie  $U = U' + 2J'$  na podwójnie obsadzonym orbitalu i brak zysku energii pochodzącego od ferromagnetycznego uporządkowania spinów:

$$\Delta E_{ns} = U + 2U' = 3U' + 2J'. \quad (2.13)$$

Konfiguracja elektronowa zależy zatem od relacji rozszczepienia poziomów i wielkości sprzężenia wymiennego,

$$\Delta E_{ns} - \Delta E_{ws} = 5J' - 10Dq. \quad (2.14)$$

Ponieważ  $J'$  jest rzędu jednego elektronowolta, zachodzi oczywiście relacja  $10Dq < 5J'$  i można przyjąć, że dla konfiguracji  $d^4$  realizowany jest stan wysokospinowy.

Dokładniejsze obliczenia, z uwzględnieniem wartości oddziaływań dla poszczególnych par orbitali [47], pozwalają wyrazić różnicę energii pomiędzy konfiguracjami za pomocą parametrów Racah:

$$\Delta E_{ns} - \Delta E_{ws} = 6B + 5C - 10Dq. \quad (2.15)$$

Dla wartości  $B = 0.12$  eV i  $C = 0.552$  eV [52] wyrażenie  $6B + 5C$  ma wartość ok. 3.5 eV, zatem podobnie jak w poprzednim oszacowaniu korzystniejsza energetycznie jest konfiguracja wysokospinowa.

Model elektronowy dla konfiguracji  $d^4$  jest często upraszczany [14] przez założenie, że elektrony  $t_{2g}$  tworzą zlokalizowany spin  $S = 3/2$ , który może

być traktowany jako klasyczny, opisany przez kąty w układzie współrzędnych sferycznych:

$$\mathbf{S}_i = (\sin \theta_i \cos \phi_i, \sin \theta_i \sin \phi_i, \cos \theta_i). \quad (2.16)$$

Oddziałuje on z elektronem  $e_g$  poprzez sprzężenie Hunda:

$$H = -2J' \sum_{i,\alpha} \mathbf{s}_{i\alpha} \cdot \mathbf{S}_i, \quad (2.17)$$

gdzie sumowanie przebiega teraz tylko po orbitalach  $e_g$ . Dodatkowo istotną rolę odgrywać może oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronami  $e_g$  na jednym węźle oraz na różnych węzłach sieci  $\langle ij \rangle$ :

$$H_{el-el} = \sum_i H_i + V \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j. \quad (2.18)$$

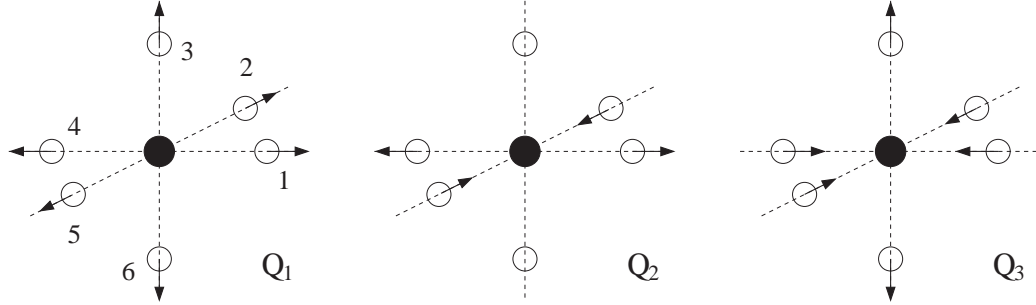
Wyraz  $V$  jest odpychaniem kulombowskim pomiędzy elektronami na sąsiednich węzłach, przy czym  $n_i$  oznacza liczbę elektronów na węźle  $i$ .

## 2.3 Efekt Jahn-Tellera

Pozostała trójrotna degeneracja poziomów  $t_{2g}$  oraz dwukrotna degeneracja orbitali  $e_g$  może być zniesiona w przypadku, gdy rozkład ligandów wokół jonu manganu nie ma symetrii idealnie oktaedrycznej. Zjawisko zniesienia degeneracji z powodu oddziaływań orbitali z siecią nazywa się efektem Jahn-Tellera (JT). Dystorsje sieci mogą być statyczne (w manganitach występują przy małych gęstościach dziur) albo dynamiczne, kiedy przemieszczenie jonu zmienia się w czasie. Rozróżnia się niekooperatywny efekt Jahn-Tellera, przy którym poszczególne węzły sieci obsadzone przez jon metalu przejściowego są od siebie niezależne (wystarczy rozpatrywać problem pojedynczego jonu w otoczeniu ligandów) oraz kooperatywny efekt Jahn-Tellera, uwzględniający korelację dystorsji sieciowych: przemieszczenie jonów tlenu wokół danego jonu  $\text{Mn}^{3+}$  w  $\text{LaMnO}_3$  powoduje dystorsję wokół wszystkich sąsiednich jonów, w ten sposób dochodzi do sprzężenia orbitali  $d$  manganu. Model oddziaływania JT wyprowadza się dla modów dystorsji oktaedru  $\text{MnO}_6$  (rys. 2.2). Rozpatrywane przesunięcia jonów tlenu są ograniczone do kierunku wzdłuż wiązań, tzn. zaniedbane są skręcenia wiązań polegające na przemieszczeniu ligandów w kierunku prostopadłym do wiązania  $Q_4$ ,  $Q_5$  i  $Q_6$  [14]. Nie powodują one rozszczepienia poziomów  $e_g$  ze względu na symetrie i mogą być pominięte w rozpatrywanym w tej pracy modelu.

Podstawowy hamiltonian opisujący oddziaływania JT został podany przez Kanamori [53] i ma ogólną postać:

$$H_i^{JT} = g(Q_{2i} T_i^x + Q_{3i} T_i^z) + \frac{k_{JT}}{2} (Q_{2i}^2 + Q_{3i}^2) \quad (2.19)$$



Rysunek 2.2: Mody normalne dla oktaedru  $\text{MnO}_6$  wpływające na różnicę energii  $10 Dq$  oraz na rozszczepienie stanów  $e_g$ .

gdzie  $g$  jest stałą sprzężenia pomiędzy elektronami  $e_g$  a dystorsjami oktaedru  $\text{MnO}_6$ ,  $k_{JT}$  jest stałą sprężystości dla dystorsji Jahn-Tellera, natomiast operatory pseudospinu orbitalnego  $T^x$  i  $T^z$  są zdefiniowane następująco:

$$T_i^x = \sum_{\sigma} \frac{1}{2} (d_{ix\sigma}^{\dagger} d_{iz\sigma} + d_{iz\sigma}^{\dagger} d_{ix\sigma}), \quad T_i^z = \sum_{\sigma} \frac{1}{2} (d_{ix\sigma}^{\dagger} d_{ix\sigma} - d_{iz\sigma}^{\dagger} d_{iz\sigma}), \quad (2.20)$$

gdzie  $d_{ix(z)\sigma}$  jest operatorem anihilacji elektronu na orbitalu  $d_{x^2-y^2}$  ( $d_{3z^2-r^2}$ ). Postać sprzężenia modów normalnych do elektronów  $e_g$  wynika z symetrii, np. obecność modu  $Q_3$  powoduje, że orbital  $d_{3z^2-r^2}$  jest preferowany energetycznie w stosunku do orbitalu  $d_{x^2-y^2}$ . Mody  $Q_1$  i  $Q_2$  można wyrazić poprzez przemieszczenia jonów tlenu z położenia równowagi:

$$Q_{2i} = \frac{1}{\sqrt{2}} (X_{1i} - X_{4i} - Y_{2i} + Y_{5i}), \quad (2.21)$$

$$Q_{3i} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2Z_{3i} - 2Z_{6i} - X_{1i} + X_{4i} - Y_{2i} + Y_{5i}), \quad (2.22)$$

gdzie np.  $X_{1i}$  oznacza wychylenie z położenia równowagi w kierunku osi  $x$  jonu tlenu w pozycji 1 (rys. 2.2) wokół węzła  $i$ . W modelu należy jeszcze uwzględnić tzw. *breathing mode*, dystorsję polegającą na jednakowym przemieszczeniu ligandów wokół węzła sieci:

$$Q_{1i} = \frac{1}{\sqrt{3}} (X_{1i} - X_{4i} + Y_{2i} - Y_{5i} + Z_{3i} - Z_{6i}). \quad (2.23)$$

Nie powoduje ona odkształcenia oktaedru i przesunięcia względem siebie poziomów orbitalnych, tylko sprzęga się do lokalnej gęstości elektronowej na poszczególnych węzłach:

$$H_i^{br} = gQ_{1i}\rho_i + \frac{k_{br}}{2}Q_{1i}^2. \quad (2.24)$$



W ujęciu kooperatywnym zmiennymi są wychylenia ligandów z położenia równowagi (np. optymalizowane numerycznie [54]); w ujęciu niekooperatywnym rozważane są lokalne zmienne  $\{Q_i\}$ .

## 2.4 Efektywne amplitudy przeskoków elektronów pomiędzy jonami manganu

W części pracy dotyczącej domieszkowanych manganitów rozważany będzie wkład od energii kinetycznej pochodzący od przeskoków elektronów  $e_g$  pomiędzy jonami manganu:

$$H_t = \sum_{ij, \alpha \neq \beta, \sigma} t_{i\alpha, j\beta} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{j\beta\sigma}. \quad (2.25)$$

gdzie indeksy orbitalne  $\alpha$  i  $\beta$  oznaczają sumowanie w bazie  $e_g$ , natomiast  $t_{i\alpha, j\beta}$  jest efektywnym elementem przeskoku pomiędzy orbitalami  $e_g$  sąsiadujących jonów manganu (w rzeczywistości przeskoki zachodzą poprzez jony tlenu). Do ich wyliczenia dla każdej konfiguracji orbitali wystarczą całki przeskoku dla wybranych orbitali bazowych, np.  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{3z^2-r^2}$ .

Element przeskoku elektronu pomiędzy orbitalem  $d$  manganu a orbitalem tlenu zależy od stopnia przekrywania funkcji falowych. Całki przekrywania pomiędzy orbitalem  $p_z$  i orbitalami  $e_g$  mają wartości [14]:

$$E_{z, x^2-y^2}^{(l, m, n)} = \frac{\sqrt{3}}{2} n(l^2 - m^2) (pd\sigma) - n(l^2 - m^2) (pd\pi), \quad (2.26)$$

$$E_{z, 3z^2-r^2}^{(l, m, n)} = n \left[ n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2) \right] (pd\sigma) - \sqrt{3}n(l^2 + m^2) (pd\pi), \quad (2.27)$$

gdzie  $(pd\sigma)$  jest całką przekrywania między orbitalem  $d_{3z^2-r^2}$  manganu i orbitalem  $p_z$  tlenu, natomiast element  $(pd\pi)$  jest całką przekrywania orbitalu  $d_{yz}$  manganu i  $p_y$  tlenu. Liczby  $(l, m, n)$  odpowiadają współrzędnym wektora jednostkowego w kierunku od jonu tlenu do manganu. Widać z postaci powyższych wyrażeń, że wektor ten musi mieć niezerową składową wzdłuż osi  $z$ . Ponadto, jeżeli przeskok zachodzi dokładnie wzdłuż osi  $z$ , elementy  $(pd\pi)$  nie dają wkładu i przeskoki zachodzą tylko poprzez wiązania typu  $\sigma$ . Wynika stąd, że jeżeli kąt między wiązaniami Mn-O-Mn wynosi dokładnie  $180^\circ$ , przeskoki z poziomów  $e_g$  zachodzą tylko poprzez orbital  $p_\sigma$  tlenu na inny orbital  $e_g$  (nie ma możliwości mieszania z orbitalami  $t_{2g}$ , gdyż ze względu na inną symetrię przeskoki pomiędzy nimi zachodzą wtedy tylko poprzez wiązanie  $\pi$ ). Efektywne amplitudy przeskoków między orbitalami  $e_g$

otrzymuje się jako odpowiednie iloczyny całek przeskoku między orbitalami manganu i tlenu dla danego wiązania, np. amplituda przeskoku  $t_{zz}^z$  pomiędzy dwoma orbitalami  $d_{3z^2-r^2}$  wzdłuż osi  $z$  (w dalszej części pracy oznaczana jako  $t$ ) jest równa:

$$-t_{zz}^z = \frac{1}{\Delta} E_{z,3z^2-r^2}^{(0,0,1)} \times E_{z,3z^2-r^2}^{(0,0,-1)} = -\frac{(pd\sigma)^2}{\Delta}, \quad (2.28)$$

gdzie  $\Delta$  jest różnicą energii poziomów  $3d$  manganu i  $2p$  tlenu. Pozostałe elementy w kierunku  $z$  są zerowe:

$$t_{xx}^z = t_{xz}^z = t_{zx}^z = 0, \quad (2.29)$$

(index „x” oznacza orbital  $d_{x^2-y^2}$ ). Analogicznie pokazać można amplitudy przeskoku dla orbitali  $e_g$  wzdłuż kierunków  $x$  i  $y$ :

$$t_{xx}^x = -\sqrt{3} t_{xz}^x = -\sqrt{3} t_{zx}^x = 3 t_{zz}^x = \frac{3}{4} t, \quad (2.30)$$

$$t_{xx}^y = \sqrt{3} t_{xz}^y = \sqrt{3} t_{zx}^y = 3 t_{zz}^y = \frac{3}{4} t. \quad (2.31)$$

W powyższych wzorach przyjęto, że faza funkcji  $d_{x^2-y^2}$  wzdłuż osi  $x$  jest dodatnia, natomiast faza funkcji  $d_{3z^2-r^2}$  jest dodatnia wzdłuż osi  $z$ . Przeskoki elektronów odgrywają także istotną rolę w mechanizmie nadwymiany (opisanym dalej), w którym biorą udział zarówno elektrony  $e_g$ , jak i  $t_{2g}$ . Dla elektronów  $t_{2g}$  przeskoki zachodzą z mniejszą amplitudą,  $t_{\pi} \sim t/3$ .

## 2.5 Podwójna wymiana

Koncepcja podwójnej wymiany (ang. *double exchange*) została zaproponowana w roku 1951 przez Zenera w celu wyjaśnienia istnienia uporządkowania ferromagnetycznego w manganitach. Zener podał mechanizm powstawania ferromagnetyzmu w oparciu o sprzężenie pomiędzy niepełnymi powłokami  $d$  poprzez elektrony przewodnictwa [55]. Dla manganitów za niekompletne powłoki  $d$  należy przyjąć zlokalizowane spiny  $t_{2g}$ , natomiast za elektrony przewodnictwa - elektrony  $e_g$ . Omówiona wcześniej reguła Hunda preferuje energetycznie konfiguracje, w których spin elektronu  $e_g$  jest taki sam jak elektronów  $t_{2g}$ . Ponieważ elektrony nie zmieniają swojego spinu w procesach przeskoku między jonami, Zener wywnioskował, że najkorzystniejszym uporządkowaniem układu jest uporządkowanie ferromagnetyczne - elektron po przeskoku na inny jon znów znajdzie się w optymalnej konfiguracji. W ten sposób energia kinetyczna układu jest największa.

W kolejnej pracy [56] rozważany jest mechanizm transferu elektronów pomiędzy jonami manganu. Musi on zachodzić poprzez jon tlenu znajdujący się pomiędzy jonami manganu i zgodnie z opisem Zenera polega na „podwójnej wymianie” elektronów: elektron z jednego jonu manganu przeskakuje na jon tlenu, równocześnie elektron znajdujący się na jonie tlenu przeskakuje na drugi jon manganu. Stąd wzięła się nazwa całego procesu, choć dziś oznacza ona raczej cały mechanizm prowadzący do ferromagnetyzmu, niż sposób transferu elektronów.

## 2.6 Nadwymiana

Najprostszym układem, który wyjaśnia mechanizm nadwymiany, jest sieć z jednym możliwym do zajęcia orbitalem przypadającym na jeden węzeł, z wypełnieniem jeden elektron na węzeł [57]. Układ opisuje hamiltonian Hubbarda:

$$H = H_t + H_U, \quad (2.32)$$

z wyrazem kinetycznym, odpowiedzialnym za przeskoki między sąsiednimi węzłami z amplitudą przeskoku  $t$ :

$$H_t = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + h.c.), \quad (2.33)$$

oraz wyrazem opisującym efektywne odpychanie kulombowskie  $U$  pomiędzy elektronami na jednym węźle:

$$H_U = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (2.34)$$

Kiedy wartość oddziaływania  $U$  dąży do nieskończoności, podwójnie obsadzone orbitale nie występują w stanie podstawowym, który można wobec tego opisać przez konfigurację spinów  $S = 1/2$  na poszczególnych węzłach. Oddziaływanie pomiędzy nimi występuje poprzez fluktuacje (wywołane obecnością wyrazu kinetycznego w modelu), które mogą być uwzględnione w rachunku perturbacyjnym z dokładnością do wyrazu  $(t/U)$ . Prowadzą one do oddziaływania antyferromagnetycznego pomiędzy spinami: jeżeli na sąsiednich węzłach kierunki spinów są przeciwne, elektron z jednego węzła może przeskoczyć na drugi (co prowadzi do stanu wzbudzonego o energii większej o  $U$  w stosunku do stanu wyjściowego) a następnie wrócić do poprzedniej konfiguracji. Obecność tych przeskoków prowadzi do obniżenia energii całego układu. Formalne wyprowadzenie efektywnego modelu Heisenberga może być przeprowadzone różnymi sposobami: przez transformację kanoniczną [58], procedurę Schrieffera-Wolffa [59], czy podejście perturbacyjne

Brillouina-Wignera [60]. Wszystkie procedury prowadzą do efektywnego hamiltonianu postaci:

$$H_{eff} = J \sum_{\langle ij \rangle} \left( \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} \right), \quad (2.35)$$

gdzie stała sprzężenia jest równa  $J = 4t^2/U$ .

### 2.6.1 Nadwymiana dla konfiguracji $d^4$

Dla konfiguracji elektronowej  $d^4$  model nadwymiany komplikuje się z powodu obecności zdegenerowanych orbitali i konieczności uwzględnienia pełnego spektrum wzbudzeń ładunkowych (osobno dla procesów z udziałem elektronów  $e_g$  i  $t_{2g}$ ), wynikającego ze wzoru (2.7). Ponieważ amplitudy przeskoków elektronów zależą od ich konfiguracji orbitalnej, hamiltonian nadwymiany zawiera zarówno wyrazy spinowe, jak i orbitalne. Spinowo-orbitalny model nadwymiany został po raz pierwszy wyprowadzony dla nieco prostszego układu o konfiguracji elektronowej  $d^9$  [61]. Do opisu procesów przeskoków elektronów  $e_g$  między najbliższymi sąsiadami Mn-Mn wygodnie wprowadzić następujące operatory orbitalne  $\tau^\gamma$  zależne od kierunku wiązania  $\gamma = x, y, z$ :

$$\tau_i^{x(y)} = \frac{1}{2} \left( -T_i^z \pm \sqrt{3} T_i^x \right) \quad \tau_i^z = T_i^z, \quad (2.36)$$

gdzie operatory  $T^x$  i  $T^z$  dane są wyrażeniem (2.20). Można teraz zdefiniować operatory rzutowe w przestrzeni orbitalnej:

$$\mathcal{P}_{i\zeta} = \frac{1}{2} - \tau_i^{(\gamma)}, \quad \mathcal{P}_{i\xi} = \frac{1}{2} + \tau_i^{(\gamma)}. \quad (2.37)$$

Operator  $\mathcal{P}_{i\zeta}$  rzutuje na orbital kierunkowy  $e_g$  wzdłuż kierunku danego wiązania (np. dla wiązania wzdłuż osi  $z$  jest to orbital  $d_{3z^2-r^2}$ ), natomiast operator  $\mathcal{P}_{i\xi}$  na ortogonalny do niego orbital leżący w płaszczyźnie prostopadłej do wiązania (jak orbital  $d_{x^2-y^2}$  dla wiązania w kierunku osi  $z$ ).

### Procesy Andersona

Hamiltonian nadwymiany związanej z wirtualnymi przeskokami elektronów  $e_g$  pomiędzy jonami  $Mn^{3+}$ :  $(t_{2g}^3 e_g^1)_i (t_{2g}^3 e_g^1)_j \rightleftharpoons (t_{2g}^3 e_g^2)_i (t_{2g}^3)_j$ , opisanymi przez Andersona [62], ma postać [63]:

$$H_U^e = \frac{1}{16} \sum_{\langle ij \rangle} \left\{ -\frac{8}{5} \frac{t^2}{\varepsilon(6A_1)} \left( \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + 6 \right) \mathcal{P}_{\langle ij \rangle}^{\zeta\xi} + \left( \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 4 \right) \times \left[ \left( \frac{t^2}{\varepsilon(4E)} + \frac{3}{5} \frac{t^2}{\varepsilon(4A_1)} \right) \mathcal{P}_{\langle ij \rangle}^{\zeta\xi} + \left( \frac{t^2}{\varepsilon(4E)} + \frac{t^2}{\varepsilon(4A_2)} \right) \mathcal{P}_{\langle ij \rangle}^{\zeta\xi} \right] \right\}, \quad (2.38)$$

gdzie stałe sprzężenia zależą od energii poziomów, do których zachodzą wzbudzenia:

$$\begin{aligned}\varepsilon(^6A_1) &= U - 3J_H, & \varepsilon(^4A_1) &= U + 3/4J_H, \\ \varepsilon(^4E) &= U + 5/4J_H, & \varepsilon(^4A_2) &= U + 13/4J_H.\end{aligned}\quad (2.39)$$

Wzbudzenie o najniższej energii prowadzi do stanu wysokospinowego  $S = 5/2$ . Operator rzutowy:

$$\mathcal{P}_{\langle ij \rangle}^{\zeta\zeta} = 2\mathcal{P}_{i\zeta}\mathcal{P}_{j\zeta} \quad (2.40)$$

oznacza procesy, w których elektron z orbitalu kierunkowego dla wiązania  $\langle ij \rangle$  przeskakuje na obsadzony przez jeden elektron orbital kierunkowy na drugim węźle. Jest to możliwe wtedy, gdy elektron już zajmujący ten orbital ma przeciwny spin, stąd wyraz spinowy przy operatorze  $\mathcal{P}_{\langle ij \rangle}^{\zeta\zeta}$  daje oddziaływanie antyferromagnetyczne, podobnie jak w najprostszym modelu nadwymiany opisanym powyżej. W obecnej sytuacji jednak możliwe są również procesy przeskoku na pusty orbital kierunkowy, gdy obsadzony jest drugi orbital  $e_g$ , wówczas wyrazy opisujące te procesy zawierają operator

$$\mathcal{P}_{\langle ij \rangle}^{\zeta\xi} = \mathcal{P}_{i\zeta}\mathcal{P}_{j\xi} + \mathcal{P}_{i\xi}\mathcal{P}_{j\zeta}. \quad (2.41)$$

Konfiguracja spinowa może być w takim wypadku zarówno ferro-, jak i antyferromagnetyczna.

Procesy nadwymiany z udziałem elektronów  $t_{2g}$ :  $(t_{2g}^3 e_g^1)_i (t_{2g}^3 e_g^1)_j \rightleftharpoons (t_{2g}^4 e_g^1)_i (t_{2g}^2 e_g^1)_j$  prowadzą do stanów wzbudzonych  ${}^4T_1$  and  ${}^4T_2$  na obu jonach manganu [48],  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$ , z energiami wzbudzenia:

$$\begin{aligned}\varepsilon(^4T_1, {}^4T_2) &\simeq U + 5J_H/4 & \varepsilon(^4T_2, {}^4T_2) &\simeq U + 9J_H/4 \\ \varepsilon(^4T_1, {}^4T_1) &\simeq U + 11J_H/4 & \varepsilon(^4T_2, {}^4T_1) &\simeq U + 15J_H/4\end{aligned}\quad (2.42)$$

gdzie  $\varepsilon(^4T_1, {}^4T_2)$  oznacza stan  ${}^4T_1$  jonu  $\text{Mn}^{2+}$  i  ${}^4T_2$  stan jonu  $\text{Mn}^{4+}$ . Hamiltonian nadwymiany dla tych wzbudzeń jest w dobrym przybliżeniu niezależny od orbitalnych stopni swobody [63]:

$$H_U^t = \frac{1}{8}J\beta r_t (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 4), \quad (2.43)$$

gdzie  $J = \frac{4t^2}{U}$ , natomiast  $\beta = (t_\pi/t)^2 \simeq 1/9$ , co wynika z różnicy pomiędzy efektywnymi wartościami elementu przeskoku pomiędzy wiązaniami  $\sigma$  i  $\pi$ . Współczynnik  $r_t$  definiuje wyrażenie:

$$r_t = \frac{U}{4} \left( \frac{1}{\varepsilon(^4T_1, {}^4T_2)} + \frac{1}{\varepsilon(^4T_2, {}^4T_2)} + \frac{1}{\varepsilon(^4T_1, {}^4T_1)} + \frac{1}{\varepsilon(^4T_2, {}^4T_1)} \right). \quad (2.44)$$

Opisane procesy z udziałem elektronów  $t_{2g}$  są możliwe jedynie wtedy, gdy spiny na węzłach  $i$  i  $j$  są przeciwnie skierowane, prowadzą one zatem do sprzężenia antyferromagnetycznego.

### Procesy *charge transfer*

Podczas gdy wcześniejsze badania dotyczące nadwymiany ograniczone były do procesów wzbudzeń na jonach manganu z udziałem elektronów  $d$ , niedawno opisane zostały [47] procesy *charge transfer* (CT), prowadzące do stanów wzbudzonych (dwóch dziur) na jonach tlenu znajdujących się pomiędzy jonami manganu:  $d_i^4(2p_{\langle ij \rangle})^6 d_j^4 \rightleftharpoons d_i^5(2p_{\langle ij \rangle})^4 d_j^5$ . Podobnie jak w przypadku przeskoków pomiędzy jonami manganu, należy uwzględnić różne stany elektronowe, do których mogą zostać wzbudzone uczestniczące w tym procesie jony manganu; prowadzi to do wyrażenia [47]:

$$\begin{aligned}
H_{\Delta}(d^4) &= \frac{1}{16}JR \sum_{\langle ij \rangle \parallel \gamma} \left\{ c_1(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 4) \left( \frac{1}{2} - \tau_i^{(\gamma)} \right) \left( \frac{1}{2} - \tau_j^{(\gamma)} \right) \right. \\
&+ \frac{8}{5} \left[ -c_2(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + 6) + c_3(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 4) \right] \left( \frac{1}{4} - \tau_i^{(\gamma)} \tau_j^{(\gamma)} \right) \\
&+ \frac{8}{5} \left[ -c_4(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + 6) + c_5(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 4) \right] \left( \frac{1}{2} + \tau_i^{(\gamma)} \right) \left( \frac{1}{2} + \tau_j^{(\gamma)} \right) \left. \right\} \\
&+ \frac{1}{8}JR\beta c_t \sum_{\langle ij \rangle} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 4), \tag{2.45}
\end{aligned}$$

gdzie współczynniki  $c_n$  zależą od parametru  $\eta' = RJ_H/U$ :

$$c_1 = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{1 + \frac{17}{4}\eta'} + \frac{1}{1 + \frac{25}{4}\eta'} \right) + \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \frac{21}{4}\eta'}, \tag{2.46}$$

$$c_2 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{1 + \frac{17}{8}\eta'} + \frac{1}{1 + \frac{25}{8}\eta'} \right), \tag{2.47}$$

$$c_3 = \frac{3}{16} \left( \frac{1}{1 + 4\eta'} + \frac{1}{1 + 5\eta'} \right) + \frac{5}{16} \left( \frac{1}{1 + \frac{21}{4}\eta'} + \frac{1}{1 + \frac{17}{4}\eta'} \right), \tag{2.48}$$

$$c_4 = \frac{1}{5} + \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \frac{17}{8}\eta'} + \frac{3}{10} \frac{1}{1 + \frac{25}{8}\eta'}, \tag{2.49}$$

$$c_5 = \frac{3}{5} + \frac{1}{16} \left( \frac{9}{10} \frac{1}{1 + \frac{15}{4}\eta'} + \frac{5}{2} \frac{1}{1 + \frac{17}{4}\eta'} + \frac{3}{1 + 4\eta'} \right), \tag{2.50}$$

$$c_t = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{1 + \frac{17}{4}\eta'} + \frac{2}{1 + \frac{19}{4}\eta'} + \frac{1}{1 + \frac{21}{4}\eta'} \right). \tag{2.51}$$

Powyższe procesy parametryzuje zatem tylko jeden element  $R$ :

$$R = \frac{2U}{2\Delta + U_p}, \tag{2.52}$$

gdzie  $U_p$  jest oddziaływaniem kulombowskim na jonie tlenu, natomiast  $\Delta$  jest najniższą energią wzbudzenia w stanie wysokospinowym [47]:

$$\Delta({}^6A_1) = \Delta. \tag{2.53}$$

Pozostałe możliwe wzbudzenia na jonie manganu w procesie CT mają energie:

$$\Delta(^4A_1) = \Delta + (15/4)J_H,$$

$$\Delta(^4E) = \Delta + (17/4)J_H,$$

$$\Delta(^4A_2) = \Delta + (25/4)J_H.$$

Oprócz poprzednio wprowadzonych, w  $H_\Delta$  występuje operator  $\mathcal{P}_{\langle ij \rangle}^{\xi\xi}$ :

$$\mathcal{P}_{\langle ij \rangle}^{\xi\xi} = 2\mathcal{P}_{i\xi}\mathcal{P}_{j\xi}. \quad (2.54)$$

Wybiera on procesy, w których biorą udział dwa jony manganu z obsadzonymi przez elektrony orbitalami  $\xi$ ; dla takiej konfiguracji orbitalnej wykluczony był proces nadwymiany opisywany przez  $H_U$ , gdyż zabroniony był przeskok każdego z elektronów w stanach  $|\xi\rangle$  na jonach manganu.

### Efektywny hamiltonian spinowy

Mikroskopowe spinowo-orbitalne modele nadwymiany prowadzą do efektywnego hamiltonianu spinowego w przypadku ustalonego porządku orbitalnego. Można go wyprowadzić dla temperatury znacznie poniżej przejścia strukturalnego  $T_s$ . Oddziaływania pomiędzy spinami mogą być wówczas otrzymane poprzez zastąpienie operatorów rzutowych  $\mathcal{P}$  przez ich wartości średnie, obliczone dla danego uporządkowania orbitalnego [47]:

$$\mathcal{P}_{\langle ij \rangle} \rightarrow \langle \mathcal{P}_{\langle ij \rangle} \rangle = \mathcal{P}(\langle T_i \rangle \langle T_j \rangle). \quad (2.55)$$

Prowadzi to w naturalny sposób do anizotropowego hamiltonianu spinowego:

$$H_s = J_c \sum_{\langle ij \rangle_c} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + J_{ab} \sum_{\langle ij \rangle_{ab}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.56)$$

z dwiema różnymi stałymi oddziaływań wymiennych:  $J_c$  w kierunku osi  $c$  i  $J_{ab}$  w płaszczyźnie  $ab$ .

### 2.6.2 Nadwymiana w domieszkowanych manganitach

W domieszkowanych związkach manganitów w stanie podstawowym występują również jony  $\text{Mn}^{4+}$  i wzbudzenia ładunkowe w tych stanach należy uwzględnić w mechanizmie nadwymiany. Dla pary jonów  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  możliwy jest jeden proces nadwymiany z udziałem elektronów  $e_g$ , kiedy elektron z jonu  $\text{Mn}^{3+}$  przeskakuje na kierunkowy orbital  $e_g$  jonu  $\text{Mn}^{4+}$  o przeciwnym

spinie. Energia tego procesu zależy tylko od wartości oddziaływania wymiennego pomiędzy elektronami  $e_g$  i  $t_{2g}$ , a wyraz, który trzeba uwzględnić w hamiltonianie nadwymiany, ma postać [64]:

$$H_U^e = \frac{t^2}{\varepsilon(3E)} \sum_{\langle ij \rangle} J_{01}^e (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3) [\mathcal{P}_{i\zeta} (1 - n_j) + (1 - n_i) \mathcal{P}_{j\zeta}] \quad (2.57)$$

W nadwymianie z udziałem elektronów  $t_{2g}$  należy (dodatkowo w stosunku do  $\text{LaMnO}_3$ ) względnie pary  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$  oraz  $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$ , co prowadzi do następującego wyrażenia dla wszystkich procesów z udziałem elektronów  $t_{2g}$  [64]:

$$\begin{aligned} H_U^t = \sum_{\langle ij \rangle} & \left[ J_{11}^t (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 4) \right] n_i n_j \\ & + J_{01}^t (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3) [n_i (1 - n_j) + (1 - n_i) n_j] \\ & - J_{00}^t \left( \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{9}{4} \right) (1 - n_i) (1 - n_j), \end{aligned} \quad (2.58)$$

gdzie stałe oddziaływań  $J_{11}$  i  $J_{01}$ , odpowiadające odpowiednio parom jonów  $\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}$ , są zależne w niewielkim stopniu od konfiguracji orbitalnej (w przybliżeniu można tę zależność zaniedbać).



## Rozdział 3

# Uporządkowanie spinowe i orbitalne w efektywnym modelu nadwymiany

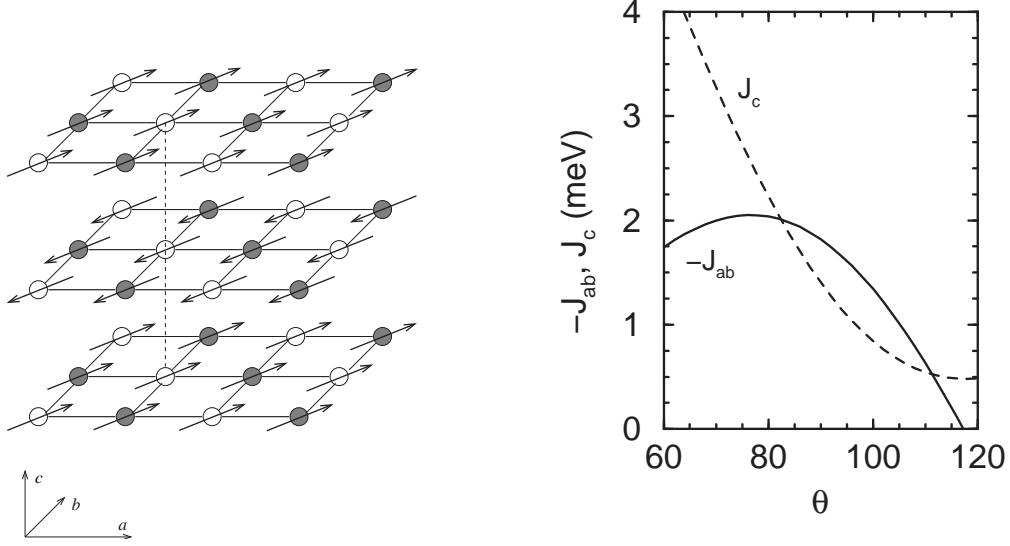
### 3.1 Efektywny hamiltonian spinowy w modelu nadwymiany bez wzbudzeń *charge transfer*

Przedstawione w tym rozdziale obliczenia zostały wykonane dla modelu nadwymiany (2.38), bez uwzględnienia wyrazów typu *charge transfer*. Wyniki te są zgodne z wcześniejszymi pracami [63], [III], kiedy model uwzględniający oddziaływanie typu CT nie został wyprowadzony. Okazuje się, że za pomocą tak uproszczonego modelu można również uzyskać zbliżone do eksperymentalnych wartości stałych oddziaływań magnetycznych  $J_{ab} = -1.66$  meV i  $J_c = 1.16$  meV [12] przy nieco zmienionych w stosunku do pełnego modelu wartościach parametrów mikroskopowych [47].

Założony jest porządek magnetyczny typu A i orbitalny typu C, przedstawiony schematycznie na rys. 3.1. Uporządkowane ferromagnetycznie spiny w płaszczyznach  $ab$  mają naprzemienny kierunek wzdłuż osi  $c$ , natomiast stany orbitalne  $|\pm\theta\rangle$ , zdefiniowane wyrażeniami:

$$\begin{aligned} |\theta_+\rangle &= \cos\frac{\theta}{2}|z\rangle + \sin\frac{\theta}{2}|x\rangle, \\ |\theta_-\rangle &= \cos\frac{\theta}{2}|z\rangle - \sin\frac{\theta}{2}|x\rangle, \end{aligned} \quad (3.1)$$

(gdzie  $|z\rangle$  oznacza orbital  $d_{3z^2-r^2}$  a  $|x\rangle$  – orbital  $d_{x^2-y^2}$ ), są uporządkowane naprzemiennie w płaszczyznach  $ab$  i powtarzają się w kierunku  $c$ . Dla kąta  $\theta = 120^\circ$  ze wzoru 3.1 otrzymuje się dla dwóch podsieci orbitale kierunkowe



Rysunek 3.1: Lewy rys.: schemat uporządkowania magnetycznego i orbitalnego w fazie A-antyferromagnetycznej w  $\text{LaMnO}_3$ : strzałki oznaczają kierunki spinów jonów manganu, natomiast ciemne i jasne kółka pokazują podsieci orbitalne (uporządkowanie typu C); prawy rys.: zależność stałych wymiany  $J_{ab}$  i  $J_c$  od kąta orbitalnego.

$(3x^2 - r^2)/(3y^2 - r^2)$  wzdłuż wiązań w płaszczyźnie  $ab$  – jest to uporządkowanie często przyjmowane dla  $\text{LaMnO}_3$  [6]. Z kolei wartość  $\theta = 90^\circ$  daje symetryczną i antysymetryczną kombinację liniową:

$$|\theta_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|z\rangle \pm |x\rangle). \quad (3.2)$$

Przy założeniu ustalonego porządku orbitalnego można teraz obliczyć uśrednione wartości operatorów orbitalnych (są one funkcjami kąta  $\theta$ ) i uzyskać wartości oddziaływań wymiennych. Wartości średnie operatorów orbitalnych dla rozważanego typu uporządkowania są równe:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{P}_{\langle ij \rangle || ab}^{\zeta\zeta} \rangle &= \frac{1}{8} (1 - 2 \cos \theta)^2, & \langle \mathcal{P}_{\langle ij \rangle || ab}^{\xi\xi} \rangle &= \frac{1}{8} (7 - 4 \cos^2 \theta), \\ \langle \mathcal{P}_{\langle ij \rangle || c}^{\zeta\zeta} \rangle &= \frac{1}{2} (1 + \cos \theta)^2, & \langle \mathcal{P}_{\langle ij \rangle || c}^{\xi\xi} \rangle &= \frac{1}{2} (1 - \cos^2 \theta). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Po wstawieniu do hamiltonianu (2.38) i pozostawieniu wyrazów proporcjonalnych do  $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  uzyskuje się hamiltonian spinowy (2.56), w którym:

$$J_{ab}^e = \frac{1}{128} \left[ \frac{t^2}{\varepsilon(4E)} + \frac{t^2}{\varepsilon(4A_2)} \right] (1 - 2 \cos \theta)^2$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{80} \left[ -\frac{t^2}{\varepsilon(^6A_1)} + \frac{t^2}{\varepsilon(^4E)} + \frac{3}{5} \frac{t^2}{\varepsilon(^4A_1)} \right] (7 - 4 \cos^2 \theta), \\
J_c^e &= \frac{1}{32} \left[ \frac{t^2}{\varepsilon(^4E)} + \frac{t^2}{\varepsilon(^4A_2)} \right] (1 + \cos \theta)^2 \\
& + \frac{1}{20} \left[ -\frac{t^2}{\varepsilon(^6A_1)} + \frac{t^2}{\varepsilon(^4E)} + \frac{3}{5} \frac{t^2}{\varepsilon(^4A_1)} \right] (1 - \cos^2 \theta). \quad (3.4)
\end{aligned}$$

Wkład od procesów  $t_{2g}$  nie zależy od kąta  $\theta$  i jest równy zgodnie z wyrażeniem (2.43):

$$J^t = \frac{t^2}{2U} \beta r_t. \quad (3.5)$$

Całkowite stałe wymiany dane są wyrażeniami:

$$J_{ab} = J_{ab}^e + J^t, \quad J_c = J_c^e + J^t. \quad (3.6)$$

Otrzymana zależność stałych wymiany od kąta orbitalnego jest pokazana na rys. 3.1 dla  $U = 5.6$  eV,  $J_H = 0.9$  eV i  $t = 0.49$  eV [47]; wartości dla wyróżnionych kątów pokazane są w tabeli 3.1. Widać, że zależą one silnie od kąta orbitalnego; wartości najbardziej zgodne z eksperymentem otrzymuje się dla kąta  $\theta \sim 94^\circ$ . Kąt  $\theta = 120^\circ$  nie może być realizowany w tym układzie, gdyż wartość stałej  $J_{ab}$  staje się dodatnia, oznacza to sprzężenie antyferromagnetyczne w płaszczyźnie  $ab$  i wynikający z niego porządek G-antyferromagnetyczny.

Tablica 3.1: Stałe wymiany  $J_{ab}$  i  $J_c$  oraz przyczynki pochodzące od procesów nadwymiany z udziałem elektronów  $e_g$ :  $J_{ab}^e$  i  $J_c^e$  (wszystkie wartości w meV) otrzymane dla trzech wybranych wartości kąta  $\theta$  opisującego uporządkowanie orbitalne; dla porównania umieszczone są wartości eksperymentalne [12]. Parametry:  $U = 5.6$  eV,  $J_H = 0.9$  eV i  $t = 0.49$  eV.

$\theta$	$J_{ab}(e_g)$	$J_c(e_g)$	$J(t_{2g})$	$J_{ab}$	$J_c$
$90^\circ$	-3.54	-0.31	1.72	-1.82	1.41
$94^\circ$	-3.38	-0.57	1.72	-1.66	1.15
$120^\circ$	-1.47	-1.23	1.72	0.25	0.49
exp [12]	-	-	-	-1.66	1.16

### 3.1.1 Oszacowanie temperatury przejścia magnetycznego

W przybliżeniu średniego pola dla ferromagnetyka Heisenberga:

$$H = -J \sum_i \sum_{j(i)} \langle S_j^z \rangle S_i^z, \quad (3.7)$$

można pokazać zależność (przy założeniu jednakowych spinów i stałych oddziaływań dla całego układu) [65]:

$$k_B T_c^{\text{MFA}} = \frac{1}{3} J z S (S + 1), \quad (3.8)$$

gdzie  $z$  jest liczbą najbliższych sąsiadów, natomiast  $S$  jest wartością spinu. Analogicznie, na podstawie wartości stałych  $J_{ab}$  i  $J_c$  można oszacować temperaturę przejścia magnetycznego w obecności uporządkowania orbitalnego w  $\text{LaMnO}_3$  [66], przyjmując  $z_{ab} = 4$ ,  $z_c = 2$  i  $S = 2$ :

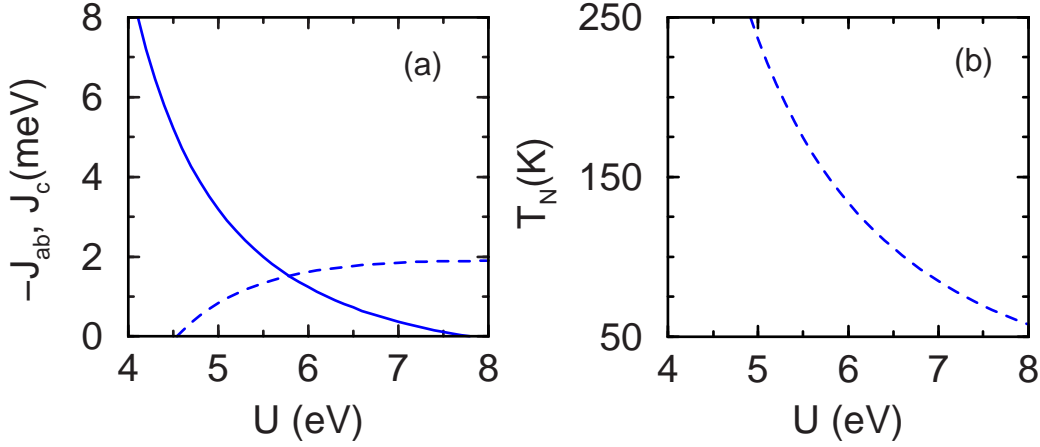
$$k_B T_N^{\text{MFA}} = 8J_{ab} + 4J_c. \quad (3.9)$$

Korzystając z tej tożsamości dokonamy oszacowania wartości temperatury  $T_N$  używając wartości stałych oddziaływań dla konfiguracji orbitalnej  $\theta = 90^\circ$  (pokazuje je dla różnych wartości  $U$  rys. 3.2 a). Taki porządek orbitalny minimalizuje energię stanu podstawowego przy braku uporządkowania magnetycznego ( $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = 0$ ). Otrzymana z wyrażenia (3.9) wartość temperatury przejścia została pomnożona przez czynnik  $f_{s'} = 0.705$ , obliczony na podstawie zależności empirycznej dla spinu  $S = 2$  [67]. Tak wyznaczone wartości  $T_N$  dla różnych wartości  $U$  przedstawione są na rys. 3.2 (b). Dla  $U = 5.6$  eV otrzymuje się  $T_N = 165$  K (wartość eksperymentalna  $T_N^{\text{exp}} = 140$  K [11]).

## 3.2 Porównanie wpływu nadwymiany i efektu Jahna - Tellera na uporządkowanie orbitalne

Przejście strukturalne dla  $\text{LaMnO}_3$ , prowadzące do zmian długości wiązań w płaszczyznach  $ab$  zachodzi w stosunkowo wysokiej temperaturze  $T_s = 780$  K [11], co sugeruje istotne znaczenie efektu Jahna-Tellera. Potwierdza to oszacowanie temperatury przejścia strukturalnego wynikającej wyłącznie z mechanizmu nadwymiany. Przy założeniu  $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = 0$  powyżej temperatury przejścia magnetycznego  $T_N = 140$  K otrzymuje się hamiltonian zawierający wyłącznie wyrazy orbitalne:

$$H_U^e = \sum_{\langle ij \rangle} \left[ -\frac{3}{5} \frac{t^2}{\varepsilon(^6A_1)} + \frac{1}{4} \frac{t^2}{\varepsilon(^4E)} + \frac{3}{20} \frac{t^2}{\varepsilon(^4A_1)} \right] \mathcal{P}_{\langle ij \rangle}^{\zeta\zeta} - \frac{1}{4} \left[ \frac{t^2}{\varepsilon(^4E)} + \frac{t^2}{\varepsilon(^4A_2)} \right] \mathcal{P}_{\langle ij \rangle}^{\zeta\zeta}. \quad (3.10)$$



Rysunek 3.2: Oszacowanie temperatury przejścia magnetycznego, (a) stałe wymiany  $J_{ab}$  (linia ciągła) i  $J_c$  (linia przerywana) dla kąta orbitalnego  $\theta = \pi/2$ ; (b) oszacowana temperatura Néela dla różnych wartości parametru  $U$ . Pozostałe parametry:  $J_H = 0.9 \text{ eV}$  i  $t = 0.49 \text{ eV}$ .

Istotne wkłady prowadzące do uporządkowania orbitalnego zawierają wyrazy proporcjonalne do  $\tau_i \tau_j$ , po przekształceniach otrzymuje się:

$$H_U^e = \sum_{\langle ij \rangle} \left( \frac{6}{5} \frac{t^2}{\varepsilon(6A_1)} + \frac{3}{10} \frac{t^2}{\varepsilon(4A_1)} - \frac{1}{2} \frac{t^2}{\varepsilon(4A_2)} \right) \tau_i^\gamma \tau_j^\gamma. \quad (3.11)$$

Hamiltonian nadwymiany dla operatorów orbitalnych można teraz zapisać w przybliżeniu średniego pola:

$$H_U^{\text{MFA}} = 3 \left( \frac{6}{5} \frac{t^2}{\varepsilon(6A_1)} + \frac{3}{10} \frac{t^2}{\varepsilon(4A_1)} - \frac{1}{2} \frac{t^2}{\varepsilon(4A_2)} \right) \sum_i [\langle T_+^z \rangle T_i^z - \langle T_+^x \rangle T_i^x], \quad (3.12)$$

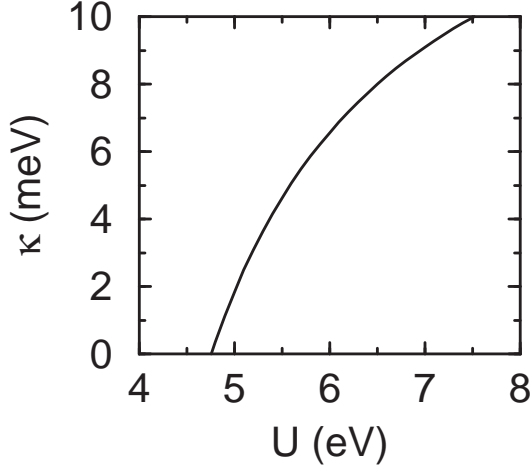
gdzie  $\langle T_+^z \rangle$  jest wartością średnią operatora  $T_i^z$  dla podsieci orbitalnej  $\theta_+$ , wykorzystana została zależność spełniona dla przyjętego porządku orbitalnego:

$$\langle T_+^z \rangle = -\langle T_-^z \rangle, \quad \langle T_+^x \rangle = \langle T_-^x \rangle. \quad (3.13)$$

Temperaturę przejścia strukturalnego  $T_s^{\text{MFA}}(U)$  wynikającą z samych oddziaływań nadwymiany można oszacować jako:

$$k_B T_s^{\text{MFA}}(U) = \frac{3}{4} \left( \frac{6}{5} \frac{t^2}{\varepsilon(6A_1)} + \frac{3}{10} \frac{t^2}{\varepsilon(4A_1)} - \frac{1}{2} \frac{t^2}{\varepsilon(4A_2)} \right). \quad (3.14)$$

Otrzymany wynik należy jeszcze pomnożyć przez czynnik  $f_s = 0,629$  dla spinu  $S = 1/2$  [67], co daje  $T_s \sim 530 \text{ K}$ . Widać zatem, że sam mechanizm



Rysunek 3.3: Wartość stałej oddziaływania JT obliczona na podstawie temperatury przejścia strukturalnego dla różnych wartości oddziaływania  $U$ .

nadwymiany nie jest wystarczający do wyjaśnienia powstawania uporządkowania orbitalnego w  $\text{LaMnO}_3$  i należy spodziewać się istotnego przyczynku od efektu Jahn-Tellera.

Sprężenie orbitalnych stopni swobody do dystorsji sieciowych (2.19) w ujęciu kooperatywnym może być sprowadzone do efektywnego oddziaływania między orbitalami  $e_g$  na sąsiednich węzłach:

$$H_{\text{JT}} = \kappa \sum_{\langle ij \rangle} \left( \mathcal{P}_{\langle ij \rangle}^{\zeta\zeta} - 2\mathcal{P}_{\langle ij \rangle}^{\zeta\xi} + \mathcal{P}_{\langle ij \rangle}^{\xi\xi} \right). \quad (3.15)$$

Podobnie jak nadwymiana, wyraz ten preferuje naprzemienne uporządkowanie orbitali równoległych i prostopadłych do kierunku wiązania. Uwzględnienie tego wyrazu razem z hamiltonianem nadwymiany pozwala na oszacowanie wartości  $\kappa$  na podstawie temperatury przejścia strukturalnego. Hamiltonian JT dla operatorów  $T^x$  i  $T^z$  w przybliżeniu średniego pola ma postać:

$$H_{\text{JT}}^{\text{MFA}} = 24 \kappa \sum_i \left[ \langle T_+^z \rangle T_i^z - \langle T_+^x \rangle T_i^x \right]. \quad (3.16)$$

Wynika stąd wkład do temperatury przejścia strukturalnego:

$$k_B T_s^{\text{MFA}}(\kappa) = 6 \kappa. \quad (3.17)$$

Mając dane parametry modelu mikroskopowego nadwymiany, można teraz obliczyć wartość parametru  $\kappa$  na podstawie eksperymentalnej wartości temperatury przejścia. Na rys. 3.3 pokazane są wartości  $\kappa$  dla różnych wartości

oddziaływania  $U$  pomiędzy elektronami  $e_g$ . Zwiększająca się wartość  $U$  zmniejsza wkład od mechanizmu nadwymiany poprzez podnoszenie energii poziomów, do których mogą zachodzić wzbudzenia. Dlatego wraz ze wzrostem  $U$  zwiększa się waga oddziaływań JT i wartość  $\kappa$ . Znając wartości  $\kappa$  w funkcji  $U$  można oszacować kąt orbitalny, dla którego w  $T = 0$  energia jest najniższa. Przy założeniu ustalonego porządku magnetycznego typu A wyrazy  $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  zastępuje się wartościami klasycznymi, co daje  $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = -4$  dla wiązań w kierunku osi  $c$  oraz  $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = 4$  w płaszczyźnie  $ab$ . Operatory orbitalne zastępuje się przez średnie zgodnie z wyrażeniami (3.3). Z warunku minimum energii stanu podstawowego można uzyskać kąt orbitalny  $\theta$ . Dla  $U = 5.6$  eV otrzymuje się wartość  $\theta \sim 83^\circ$ , czyli mniej, niż można wywnioskować z wartości dystorsji sieciowych czy modelu nadwymiany, jeżeli za kryterium dopasowania parametrów mikroskopowych przyjmuje się zgodność stałych wymiany z wartościami obserwowanymi. Należy jednak zauważyć, że przyjęty model nie jest pełny, nie uwzględnia wyrazu sprężystego w oddziaływaniu Jahn-Tellera, a także wyrazu anharmonicznego [68], który preferuje nieco większy kąt orbitalny niż wynika z oddziaływania (3.15).





## Rozdział 4

# Wzbudzenia spinowo-orbitalne w modelu nadwymiany

Oddziaływania nadwymiany pokazane w rozdziale 2 sprzęgają spinowe i orbitalne stopnie swobody. W poprzednim rozdziale przedyskutowane zostały stałe oddziaływań spinowych w  $\text{LaMnO}_3$  wynikające z modelu nadwymiany, w którym zostały uwzględnione wartości średnie operatorów orbitalnych. Podobnie przedyskutować można modele czysto orbitalne, przy założonym ustalonym uporządkowaniu spinowym [69]. Interesującym zagadnieniem jest analiza wzbudzeń w sytuacji, w której tych zmiennych nie można rozseparować i może dochodzić do równoczesnego wzbudzenia spinowego i orbitalnego.

Jako wstęp do obliczeń wzbudzeń spinowo-orbitalnych dla  $\text{LaMnO}_3$  zostaną przedstawione wyniki dla prostszego układu o spinie  $S = 1/2$ .  $\text{KCuF}_3$  jest przykładem silnie skorelowanego związku metalu przejściowego, w którym jony  $\text{Cu}^{2+}$  z podwójnie zdegenerowanymi orbitalami  $e_g$  są obsadzone przez jedną dziurę. Oddziaływania spinowe są silnie anizotropowe: stała oddziaływań antyferromagnetycznych w kierunku osi  $c$  jest o dwa rzędy wielkości większa od stałej oddziaływań ferromagnetycznych w płaszczyźnie  $ab$  [70]. Problem teoretycznego opisu uporządkowania magnetycznego i orbitalnego jest ciągle otwarty. Obliczenia metodą teorii funkcjonałów gęstości (DFT) pokazują, że uwzględnienie uporządkowania orbitalnego jest konieczne do zrozumienia struktury i oddziaływań spinowych w  $\text{KCuF}_3$  [71]; jednym z zaproponowanych stanów podstawowych jest układ z obsadzonymi przez dziury orbitalami  $|3z^2 - r^2\rangle$  [72]. Obszerną dyskusję wzbudzeń spinowych, orbitalnych, oraz mieszanych spinowo-orbitalnych dla różnych faz magnetycznych i orbitalnych w  $\text{KCuF}_3$  można znaleźć w pracach [73, 74]; tutaj obliczenia wzbudzeń spinowych i spinowo-orbitalnych wykonane zostały w granicznym przypadku  $J_H = 0$  celem sprawdzenia sytuacji, w której fluktuacje kwan-

towe niszczą uporządkowanie dalekozasięgowe. Została wprowadzona (inaczej niż w cytowanych pracach) reprezentacja Holsteina-Primakoffa dla operatorów spinowych i orbitalnych; dodana została dyskusja roli wzbudzeń ładunkowych prowadzących do dziur na jonie fluoru w stanach pośrednich (procesy *charge transfer*) [VI].

## 4.1 Wzbudzenia spinowo-orbitalne dla konfiguracji $d^9$

### 4.1.1 Hamiltonian efektywny w granicy $J_H = 0$

Efektywny hamiltonian nadwymiany procesów Andersona i  $J_H = 0$  przybiera postać [73]:

$$H_U = \frac{J}{4} \sum_{\langle ij \rangle} \left[ 4 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \left( \tau_i^\gamma - \frac{1}{2} \right) \left( \tau_j^\gamma - \frac{1}{2} \right) + \left( \tau_i^\gamma + \frac{1}{2} \right) \left( \tau_j^\gamma + \frac{1}{2} \right) - 1 \right], \quad (4.1)$$

gdzie  $J = 4t^2/U$ ;  $t$  jest efektywnym elementem przeskoku pomiędzy orbitalami  $|z\rangle$  w kierunku osi  $z$ , natomiast  $\gamma = x, y$  lub  $z$  w zależności od kierunku wiązania. Dodatkowo został zbadany wpływ na charakter rozwiązań wzbudzeń typu *charge transfer* na orbitalu  $2p_\sigma$  jonu fluoru znajdującym się pomiędzy dwoma jonami miedzi,  $d_i^9 p_{\langle ij \rangle}^6 d_j^9 \rightleftharpoons d_i^{10} p_{\langle ij \rangle}^4 d_j^{10}$ :

$$H_\Delta = 4JR \sum_{\langle ij \rangle} \left( \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} \right) \left( \tau_i^\alpha - \frac{1}{2} \right) \left( \tau_j^\alpha - \frac{1}{2} \right), \quad (4.2)$$

gdzie

$$R = \frac{2U}{2\Delta + U_p}, \quad (4.3)$$

$\Delta$  jest energią procesu CT, natomiast  $U_p$  - odpychaniem kulombowskim na jonie fluoru [47]. Rola procesów CT została porównana do wpływu pola kryształicznego powodującego rozszczepienie energii między dwoma orbitalami  $e_g$ , działającego jak zewnętrzne „pole magnetyczne” dla operatorów pseudospinu:

$$H_z = -J\varepsilon_z \sum_i \tau_i^z. \quad (4.4)$$

### 4.1.2 Stan podstawowy

Punktem wyjścia do dyskusji jest spostrzeżenie, że klasyczny stan podstawowy hamiltonianu (4.1) jest bardzo silnie zdegenerowany [75]. Przy założeniu antyferromagnetycznego uporządkowania spinowego  $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = -1/4$

dla dowolnej konfiguracji orbitalnej energia przypadająca na jedno miejsce w sieci jest równa  $-3J$ . Pole krystaliczne  $\varepsilon_z > 0$  stabilizuje fazę FOx, natomiast  $\varepsilon_z < 0$  fazę FOz. Procesy CT stabilizują każdy porządek ferroorbitalny, orbitalny stan podstawowy jest zatem wciąż nieskończenie zdegenerowany.

### 4.1.3 Opis wzbudzeń

Wzbudzenia spinowo-orbitalne zostały obliczone dla fazy antyferromagnetycznej, z obsadzonymi orbitalami  $|x\rangle = x^2 - y^2$  (FOx) albo  $|z\rangle = 3z^2 - r^2$  (FOz). Wyraz spinowy został wyrażony przez operatory  $S^+$  i  $S^-$  w lokalnych zmiennych takich, że kierunek spinu pokrywa się z osią  $z$ . Wynika stąd postać znana z opisu antyferromagnetyka Heisenberga:

$$\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^+ + S_i^- S_j^-) - S_i^z S_j^z. \quad (4.5)$$

Reprezentacja Holsteina-Primakoffa dla spinu  $S = \frac{1}{2}$  ma postać:

$$S_i^z = \frac{1}{2} - a_i^\dagger a_i, \quad S_i^+ \simeq a_i, \quad S_i^- \simeq a_i^\dagger. \quad (4.6)$$

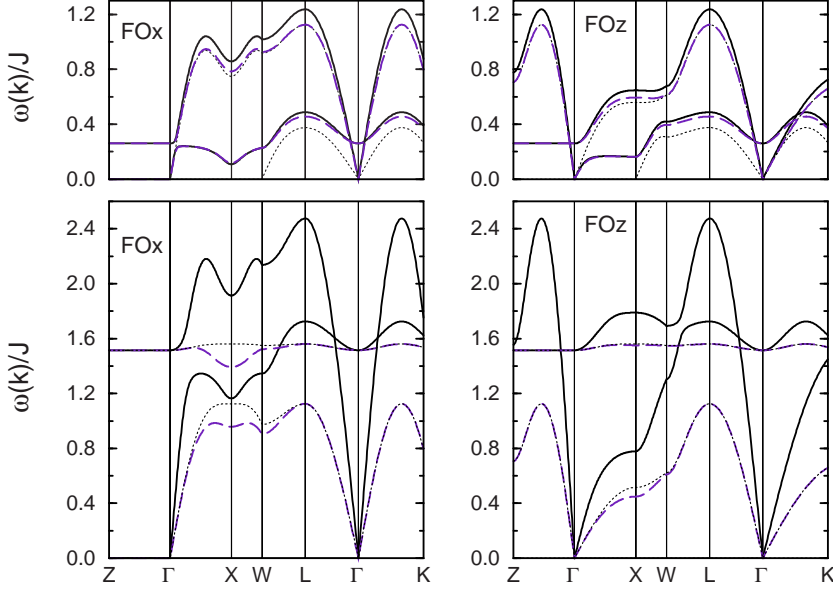
Dla operatora pseudospinu dla fazy FOx przybiera ona postać:

$$T_i^z = \frac{1}{2} - b_i^\dagger b_i, \quad T_i^+ \simeq b_i, \quad T_i^- \simeq b_i^\dagger, \quad (4.7)$$

natomiast dla fazy FOz:

$$T_i^z = b_i^\dagger b_i - \frac{1}{2}, \quad T_i^+ \simeq b_i^\dagger, \quad T_i^- \simeq b_i. \quad (4.8)$$

W celu znalezienia sprzężonych wzbudzeń spinowych (SW) i mieszanych spinowo-orbitalnych (SOW) zostały obliczone komutatory operatorów anihilacji bozonów  $a_i$  (SW) oraz  $a_i b_i$  (SOW) z hamiltonianem (wyniki podane zostały w dodatku C). Wzbudzenia czysto spinowe sprzęgają się do wzbudzeń mieszanych (po obliczeniu wyrażenia  $[a_i b_i, H]$  otrzymuje się wyrazy proporcjonalne do  $a_i$ ). Przy obliczaniu komutatorów zostały pominięte wyrazy zawierające iloczyny operatorów bozonowych spinowych i orbitalnych na różnych miejscach w sieci, co wynika z przyjętego założenia o braku korelacji między wzbudzeniami na różnych miejscach i jest zgodne z rozwinięciem  $1/S$  w teorii fal spinowych. Następnie stosując analogiczne procedury jak w przypadku fal spinowych, można otrzymać energie wzbudzeń i poprawki kwantowe do energii stanu podstawowego i magnetyzacji. Wzbudzenia spinowe oraz spinowo-orbitalne zostały pokazane na rysunku 4.1. Jak zostało przedyskutowane w



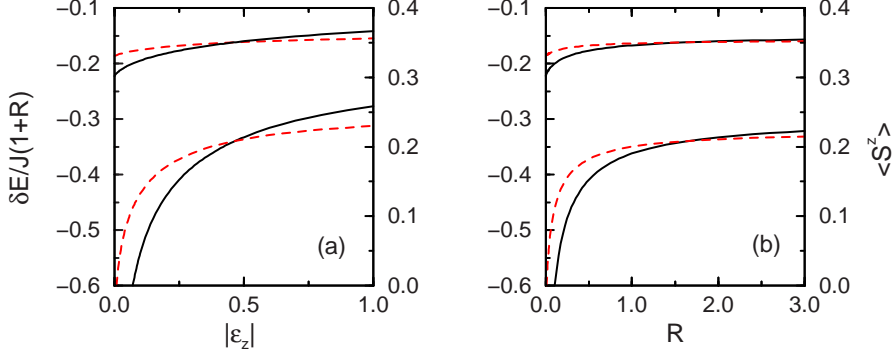
Rysunek 4.1: Wzbudzenia spinowe i spinowo-orbitalne w fazach FOx (po lewej) i FOz (po prawej) wzdłuż kierunków wysokiej symetrii; górne rysunki:  $\varepsilon_z = 0$ ,  $R = 0.1$  (linia ciągła),  $|\varepsilon_z| = 0.081$ ,  $R = 0$  (linia przerywana) oraz  $\varepsilon_z = 0$ ,  $R = 0$  (linia kropkowana); dolne rysunki:  $\varepsilon_z = 0$ ,  $R = 1.2$  (linia ciągła),  $|\varepsilon_z| = 1.186$ ,  $R = 0$  (linia przerywana oraz linia kropkowana dla niesprzężonych modów SW i SOW). Dla fazy FOx (FOz)  $\varepsilon_z \geq 0$  ( $\varepsilon_z \leq 0$ ). Oznaczenia punktów w strefie Brillouina:  $Z = (0, 0, \pi)$ ;  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ;  $X = (\pi, 0, 0)$ ;  $W = (\pi, \pi/2, 0)$ ;  $L = (\pi/2, \pi/2, \pi/2)$ ;  $K = (3\pi/4, 3\pi/4, 0)$ .

pracy [73], pojawia się mod  $\omega(\mathbf{k}) = 0$  dla obu faz w nieobecności procesów CT oraz pola krystalicznego. Dla małych wartości  $R$  lub  $|\varepsilon_z|$  relacje dyspersyjne wyglądają bardzo podobnie: w punkcie  $\Gamma$  otwiera się przerwa, którą można wyprowadzić analitycznie:

$$\omega(\mathbf{k} = 0)\Big|_{R=0} = \frac{1}{2}J\sqrt{|\varepsilon_z|(4|\varepsilon_z| + 3)}, \quad \omega(\mathbf{k} = 0)\Big|_{\varepsilon_z=0} = \frac{3}{4}J\sqrt{R(2R + 1)}. \quad (4.9)$$

Parametry  $R = 0.1$  i  $|\varepsilon_z| = 0.081$  dla wzbudzeń pokazanych na rys. 4.1 liniami pogrubionymi zostały dobrane tak, aby przerwa miała jednakową wartość.

Zwraca uwagę fakt, że dyspersja w obecności procesów CT jest zwiększona o czynnik  $R + 1$ , natomiast pole krystaliczne jej nie zmienia. Na dolnych panelach pokazane są relacje dyspersji dla wyznaczonej realistycznej wartości parametru  $R$  [76] oraz dla energii pola krystalicznego  $|\varepsilon_z| = 1.186$ . Kształt modów nie zmienił się znacznie po uwzględnieniu procesów CT, nato-



Rysunek 4.2: Poprawki kwantowe do energii stanu podstawowego  $\delta E$  (wyższe linie) oraz parametr porządku  $\langle S^z \rangle$  (niższe linie), dla fazy FOx (linie ciągłe) oraz FOz (linie przerywane), jako funkcje (a):  $|\varepsilon_z|$  dla  $R = 0$  i (b):  $R$  dla  $\varepsilon_z = 0$ .

miast większa energia pola krystalicznego powoduje separację modów. Mod o niższej energii dąży do wzbudzenia czysto spinowego, natomiast mod o wyższej energii zbliża się do wzbudzenia spinowo-orbitalnego i stopniowo staje się bezdyspersyjny (niesprężone wzbudzenia można otrzymać przyjmując  $P_\theta = 0$ ).

#### 4.1.4 Poprawki kwantowe

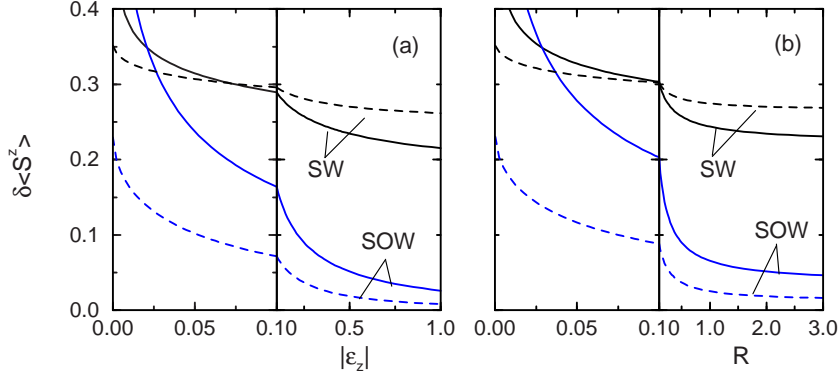
Parametr porządku  $\langle S^z \rangle$  zawiera przyczynek od obu modów, spinowego i spinowo-orbitalnego [73]:

$$\langle S^z \rangle = \frac{1}{2} - \langle S_i^- S_i^+ \rangle - \langle S_i^- T_i^- S_i^+ T_i^+ \rangle. \quad (4.10)$$

Poprawki kwantowe do energii oraz parametru porządku zachowują się podobnie zarówno jako funkcje parametru  $R$ , (dla  $\varepsilon_z = 0$ ) jak i  $\varepsilon_z$  (dla  $R = 0$ ) w zakresie parametrów pokazanym na rysunkach 4.2 (poprawki do wartości energii stanu podstawowego i parametr porządku) oraz 4.3 (poprawki do parametru porządku przedstawione osobno dla modów SW i SOW).

W pobliżu punktu  $\varepsilon_z = R = 0$  poprawki do parametru porządku są rozbieżne [75] i można przypuszczać, że dalekozasięgowe uporządkowanie zanika o ile nie jest stabilizowane przez efekty wyższego rzędu. Oddziaływanie AF wynikające z procesów CT lub usunięcie degeneracji przez skończone pole krystaliczne stabilizują to uporządkowanie: dla fazy FOx  $\langle S^z \rangle$  staje się dodatnie dla  $R \simeq 0.11$  albo  $\varepsilon_z \simeq 0.07$ .

Poprawki do parametru porządku wynikające ze wzbudzeń spinowo-orbitalnych



Rysunek 4.3: Poprawki kwantowe do parametru porządku  $\langle S^z \rangle$  pochodzące od wzbudzeń spinowych (SW) oraz spinowo-orbitalnych (SOW), dla fazy FOx (linie ciągłe) oraz FOz (linie przerywane), jako funkcje (a):  $|\varepsilon_z|$  dla  $R = 0$  i (b):  $R$  dla  $\varepsilon_z = 0$ .

(rys. 4.3 a) zbliżają się do zera dla  $|\varepsilon_z| \rightarrow \infty$ , a mod SOW staje się bezdyspersyjny jego energia dąży do nieskończoności). W tej granicy układ całkowicie porządkuje się orbitalnie i jedyne zachodzące wzbudzenia są procesami czysto spinowymi. Gdy  $\varepsilon_z \rightarrow \infty$  wartość  $\langle S^z \rangle$  w fazie FOx dąży do wartości dla dwuwymiarowego antyferromagnetyka Heisenberga,  $\langle S^z \rangle \simeq 0.303$ . Jeżeli  $\varepsilon_z \rightarrow -\infty$ , faza FOz zachowuje się jak trójwymiarowy anizotropowy antyferromagnetyk.

Chociaż zachowanie układu dla małych wartości parametru  $R$  było bardzo podobne do zachowania w obecności pola krystalicznego, w granicy  $R \rightarrow \infty$  jest ono jakościowo różne: wzbudzenia SW i SOW pozostają sprzężone i poprawki pochodzące od modu SOW, choć małe w porównaniu z poprawkami od wzbudzeń spinowych, są skończone.

## 4.2 Wzbudzenia orbitalno-spinowe dla $\text{LaMnO}_3$

Analogicznie jak w modelu dla  $\text{KCuF}_3$ , można spodziewać się, że w  $\text{LaMnO}_3$  wzbudzenia spinowe sprzęgają się ze spinowo-orbitalnymi. Jak zostanie pokazane w tym rozdziale, obecność procesów z udziałem elektronów  $t_{2g}$  oraz spin  $S = 2$  czyni jednak ten model jakościowo różnym [VII]. Dla uproszczenia został on zbadany, podobnie jak model dla  $\text{KCuF}_3$ , w przypadku granicznym  $J_H = 0$  gdzie poprawki kwantowe są największe.

### 4.2.1 Hamiltonian efektywny w granicy $J_H = 0$

Procesy nadwymiany pomiędzy jonami  $Mn^{3+}$  typu Andersona, spowodowane przez wirtualne procesy  $d_i^4 d_j^4 \rightleftharpoons d_i^5 d_j^3$ , uzyskuje się ze wzoru (2.38) dla  $J_H = 0$ :

$$H_U = \frac{J}{4} \sum_{\langle ij \rangle} \left[ \frac{1}{4} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \left( \tau_i^\gamma - \frac{1}{2} \right) \left( \tau_j^\gamma - \frac{1}{2} \right) + \left( \tau_i^\gamma + \frac{1}{2} \right) \left( \tau_j^\gamma + \frac{1}{2} \right) - 1 \right]. \quad (4.11)$$

Procesy nadwymiany typu *charge transfer* opisane są ogólnym wzorem 2.45; dla  $J_H = 0$  i elektronów  $e_g$  przybiera on postać:

$$H_\Delta = \frac{JR}{16} \sum_{\langle ij \rangle} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 4) \left( \tau_i^\alpha - \frac{1}{2} \right) \left( \tau_j^\alpha - \frac{1}{2} \right). \quad (4.12)$$

Wyrazy pochodzące od nadwymiany z udziałem elektronów  $t_{2g}$  są w dobrym przybliżeniu niezależne od stanów orbitalnych:

$$H_t = \frac{1}{8} J\beta (1 + R) (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 4). \quad (4.13)$$

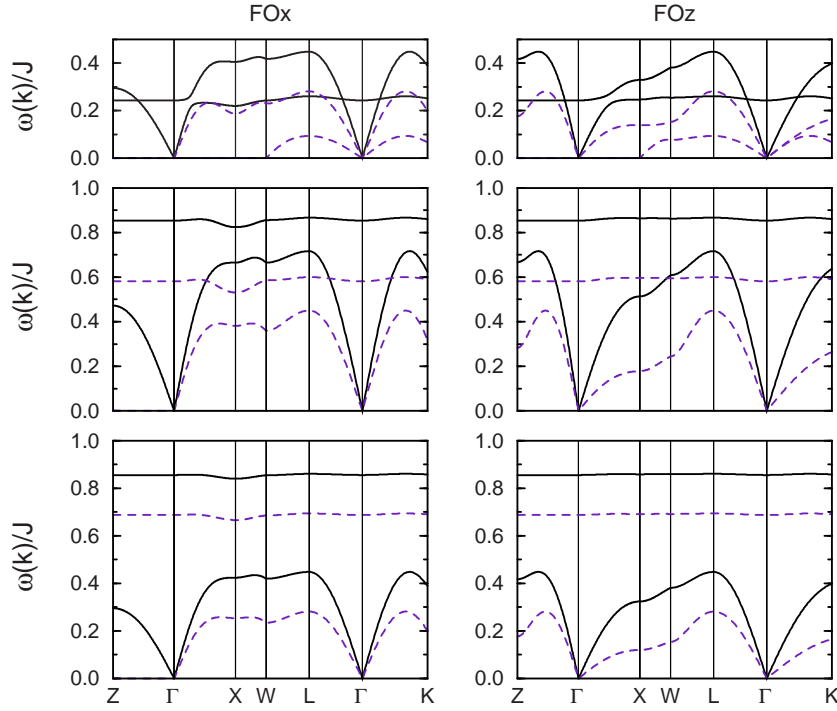
Podobnie jak dla  $KCuF_3$  rola procesów CT zostanie porównana z wpływem pola krystalicznego działającego na jony manganu:

$$H_z = -J\varepsilon_z \sum_i \tau_i^z, \quad (4.14)$$

Stan podstawowy hamiltonianu 4.11 jest zdegenerowany podobnie jak dla  $KCuF_3$ ; obecność procesów z udziałem elektronów  $t_{2g}$  stabilizuje uporządkowanie antyferromagnetyczne.

### 4.2.2 Opis wzbudzeń

Uzyskane wzbudzenia spinowe i spinowo-orbitalne przedstawione są na rysunku 4.4. Podobnie jak dla  $KCuF_3$ , pojawia się mod o energii  $\omega(\mathbf{k}) = 0$  w nieobecności procesów CT oraz pola krystalicznego, jeżeli procesy z udziałem elektronów  $t_{2g}$  nie są uwzględnione w modelu. Procesy CT lub pole krystaliczne usuwają degenerację orbitalną, procesy CT dodatkowo zwiększają dyspersję o czynnik  $R + 1$ . Widać jednak, że dla  $LaMnO_3$  jakościowe zachowanie układu jest różne od  $KCuF_3$  nawet bez uwzględnienia procesów z udziałem elektronów  $t_{2g}$ : przy zwiększaniu wartości  $R$  następuje separacja modu spinowego i spinowo-orbitalnego. Spowodowane jest to większą wagą wyrazów CT w diagonalnych elementach macierzowych. Podobnie jednak jak w modelu dla  $KCuF_3$ , wzbudzenia nie rozprzegają się całkowicie w



Rysunek 4.4: Wzbudzenia spinowe oraz orbitalno-spinowe otrzymane dla  $\text{LaMnO}_3$ , górne rysunki:  $\varepsilon_z = R = 0$ ; środkowe:  $\varepsilon_z = 0, R = 0.6$ ; dolne:  $\varepsilon_z = 0, R = 0.6$ . Linia ciągła oznacza  $\beta = 1/9$ , linia przerywana -  $\beta = 0$ . Oznaczenia punktów w strefie Brillouina:  $Z = (0, 0, \pi)$ ;  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ;  $X = (\pi, 0, 0)$ ;  $W = (\pi, \pi/2, 0)$ ;  $L = (\pi/2, \pi/2, \pi/2)$ ;  $K = (3\pi/4, 3\pi/4, 0)$ .

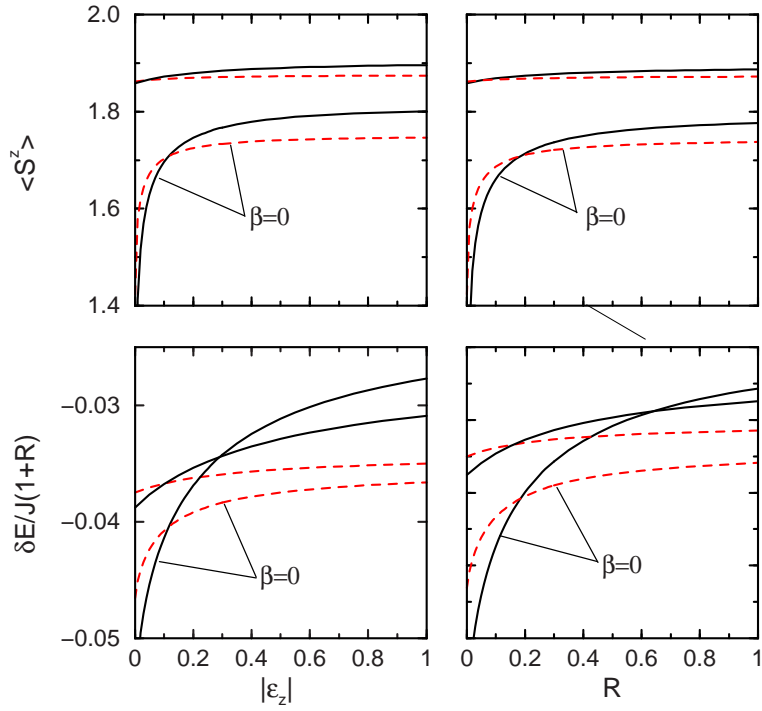
granicy  $R \rightarrow \infty$ , jak to ma miejsce dla dużych bezwzględnych wartości  $\varepsilon_z$ . Istotna różnica w stosunku do  $\text{KCuF}_3$  polega na obecności wyrazów opisujących procesy z udziałem elektronów  $t_{2g}$ , które zwiększają dyspersję wzbudzeń spinowych (pojawia się dyspersja w kierunku  $z$  dla fazy FOx).

### 4.2.3 Poprawki kwantowe

Poprawki kwantowe do energii stanu podstawowego oraz parametru porządku  $\langle S^z \rangle$  są duże, jeżeli wyrazy nadwymiany pochodzące od elektronów  $t_{2g}$  nie są uwzględnione w modelu (rys. 4.5 dla  $\beta = 0$ ). Układ zachowuje się wtedy podobnie jak opisany wcześniej związek  $\text{KCuF}_3$ . Fazy antyferromagnetyczne są stabilizowane przez procesy CT oraz pole krystaliczne.

Procesy nadwymiany z udziałem elektronów  $t_{2g}$  zapewniają stabilność uporządkowania dalekozasięgowego dla  $\text{LaMnO}_3$  nawet dla  $\varepsilon_z = R = 0$ , zmiany wartości parametru porządku i poprawki do energii stanu podstawowego są znacznie mniejsze (rys. 4.5 dla  $\beta = 1/9$ ). Otrzymane rezultaty można po-





Rysunek 4.5: Parametr porządku  $\langle S^z \rangle$  (górne rysunki) i poprawki kwantowe do energii stanu podstawowego  $\delta E$  (dolne rysunki) dla fazy FOx (linia ciągła) i FOz (linia przerywana) w funkcji (a)  $|\varepsilon_z|$ , dla  $R = 0$ , oraz (b)  $R$ , dla  $\varepsilon_z = 0$ ;  $\beta = 1/9$ .

traktować jako wstęp do analizy sprzężenia spinowych i orbitalnych stopni swobody dla występującego w  $\text{LaMnO}_3$  bardziej skomplikowanego uporządkowania magnetycznego typu A i dwóch podsieci orbitalnych. Dotychczasowe wyniki wskazują na możliwość zaobserwowania efektów spinowo-orbitalnych. Duża dystorsja Jahn-Tellera stwierdzona dla  $\text{LaMnO}_3$  (odpowiadająca dużym wartościom  $\varepsilon_z$  w rozważanym modelu) może jednak osłabiać te efekty znosząc degenerację orbitalną.



## Rozdział 5

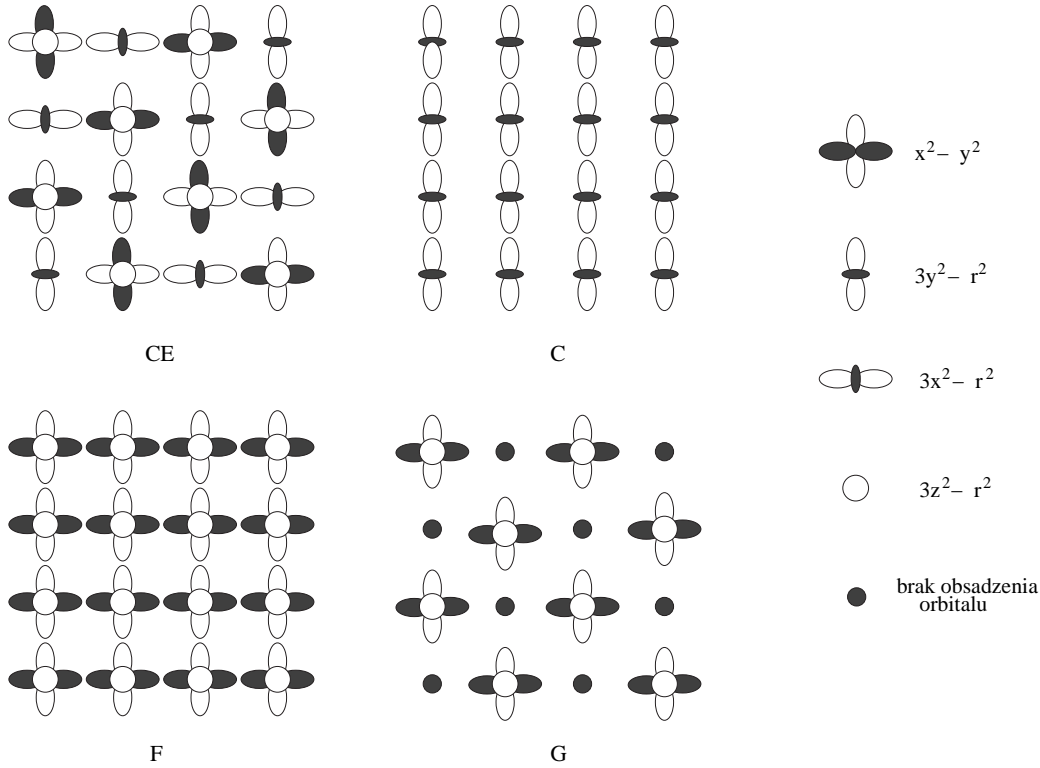
# Opis pasmowy manganitów dla domieszkowania $x = 0.5$

Rozdział ten jest próbą opisu struktury elektronowej domieszkowanych manganitów, w szczególności uporządkowanej magnetycznie i ładunkowo fazy CE. W pierwszej części rozważany jest model ciasnego wiązania dla fazy CE; pojawiający tutaj konflikt faz orbitalnych i własności izolujące dla  $x = 0.5$  są wyjaśnione przez wprowadzenie *modelu molekularnego*. Pokazany jest wpływ oddziaływań kulombowskich międzywęzłowych i efektywnego modelu Jahn-Tellera na strukturę pasmową i rozkład ładunku [I]. Stabilność uporządkowania CE jest przedyskutowana przez porównanie tej fazy z fazą C o takiej samej liczbie wiązań ferro- i antyferromagnetycznych, a następnie z fazami o innej liczbie wiązań – F (ferromagnetycznej) i G (antyferromagnetycznej), rys. 5.1 [II]. Obliczenia przeprowadzone zostały dla układów dwuwymiarowych, które mogą występować w związkach z jedną płaszczyzną oktaedrów  $\text{MnO}_6$  np. w  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ .

### 5.1 Hamiltonian efektywny

Przyjęty model uwzględnienia energii kinetyczną elektronów oraz oddziaływania  $U$  pomiędzy elektronami  $e_g$  na tym samym węźle, oraz oddziaływanie międzywęzłowe pomiędzy najbliższymi sąsiadami  $H_{nn}$ , kulombowskie gęstości elektronowych albo efektywne oddziaływanie Jahn-Tellera, w którym uwzględniane są nie tylko gęstości elektronowe, ale także rodzaje zajmowanych przez elektrony orbitali:

$$H = H_t + H_U + H_{nn}, \quad (5.1)$$

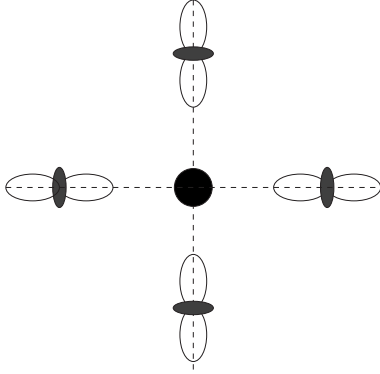


Rysunek 5.1: Schemat oczekiwanych stanów uporządkowanych orbitalnie w fazach CE, C, F i G. W obliczeniach przyjęto odpowiednie bazy umożliwiające łatwą identyfikację tych typów uporządkowania.

$H_t$  jest wyrazem kinetycznym, opisującym przeskoki elektronów  $e_g$  pomiędzy sąsiednimi jonami manganu:

$$H_t = - \sum_{i,j,\alpha,\beta} \left[ t_{ij}^{\alpha\beta} d_{i\alpha}^\dagger d_{j\beta} + \text{h.c.} \right], \quad (5.2)$$

$t_{ij}^{\alpha\beta}$  jest amplitudą przeskoku między orbitalami  $\alpha$  i  $\beta$ . Zgodnie z modelem podwójnej wymiany (przyjmując  $J_H = \infty$ ) elektron może poruszać się wzdłuż wiązań ferromagnetycznych, czyli, odpowiednio, łańcuchów w fazie C, zygzaków w fazie CE i w całej płaszczyźnie fazy F. W danym obszarze uporządkowania ferromagnetycznego wszystkie elektrony  $d$  mają ten sam spin w stanie podstawowym, stąd w  $H_t$  pominięty jest spin elektronu i model sprowadza się do ruchu cząstki bezspinowej, mogącej znaleźć się w dwóch stanach orbitalnych na węźle. W obliczeniach przyjęto bazy orbitalne  $e_g$  odpowiadające typom uporządkowania dla poszczególnych faz pokazanym na rys. 5.1. Dla fazy C wystarczy uwzględnić w modelu ciasnego wiązania tylko jeden orbital (kierunkowy wzdłuż ferromagnetycznych łańcuchów) na



Rysunek 5.2: Preferowana konfiguracja orbitali wokół dziury na płaszczyźnie  $\text{MnO}_2$ .

węzeł, gdyż przeskok z tego orbitalu do orbitalu do niego ortogonalnego jest zabroniony ze względu na symetrię. W fazie CE można natomiast wyróżnić pozycję mostkową, z której przeskok następuje tylko poprzez orbital kierunkowy, oraz pozycję narożną, gdzie konieczne jest uwzględnienie dwóch orbitali. Dla fazy F potrzebne są dwa orbitale na każdym węźle.

$H_U$  opisuje oddziaływania pomiędzy elektronami  $e_g$  na tym samym węźle; z powodu obsadzenia orbitali  $e_g$  przez średnio 0.5 elektronu na węzeł, orbitale nie biorące udziału w procesach przeskoku nie są obsadzone i wystarczy tu uwzględnić oddziaływanie pomiędzy orbitalami  $|x\rangle$  i  $|z\rangle$  jedynie w tych przypadkach, gdy w procesach przeskoku biorą udział dwa orbitale:

$$H_U = U \sum_i n_{ix} n_{iz}. \quad (5.3)$$

Element  $U$  w powyższym wzorze odpowiada wyrazowi  $U_{zx} - J_H$  w oznaczeniach wprowadzonych w modelu oddziaływań kulombowskich (2.7), czyli oddziaływaniu dwóch elektronów o tym samym spinie obsadzających stany orbitalne  $d_{3z^2-r^2}$  i  $d_{x^2-y^2}$ . Wyraz  $H_{nn}$  oznacza oddziaływanie międzywęzłowe; zostanie porównane oddziaływanie kulombowskie gęstości ładunku na sąsiednich węzłach:

$$H_{nn} = V \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j, \quad (5.4)$$

gdzie  $n_i$  oznacza sumę obsadzeń orbitali  $e_g$  na węźle  $i$ , z efektywnym modelem oddziaływania z siecią w obecności lokalnych dystorsji  $q_i$ . Indukują one oddziaływanie elektron-dziura, zależne od stanu orbitalnego, w którym znajduje się elektron [77]:

$$H_{JT} = E_{JT} \left[ \sum_{i,j(i)} q_i (\mathcal{P}_{i\zeta} - \mathcal{P}_{i\xi}) (1 - n_j) + \frac{1}{2} \sum_i q_i^2 \right], \quad (5.5)$$

gdzie  $\mathcal{P}_{i\zeta}$  jest operatorem rzutującym na orbital kierunkowy dla wiązania  $\langle ij \rangle$ ,  $\mathcal{P}_{i\xi}$  rzutuje na orbital do niego ortogonalny. Wyraz ten opisuje rozszczepienie energii orbitali  $e_g$  w sąsiedztwie dziury w miejscu  $j$ ; wokół pustego węzła preferowane są orbitale kierunkowe wzdłuż wiązań, zgodnie z rys. 5.2 [78]. Lokalne zmienne  $q_i$  oznaczają dystorsje sieci odpowiedzialne za oddziaływanie między dziurą a elektronami  $e_g$  obsadzającymi sąsiadujące jony manganu. Mogą być wyliczone z warunku minimum energii JT:

$$q_i = - \sum_{j(i)} (\mathcal{P}_{i\zeta} - \mathcal{P}_{i\xi}) (1 - n_j). \quad (5.6)$$

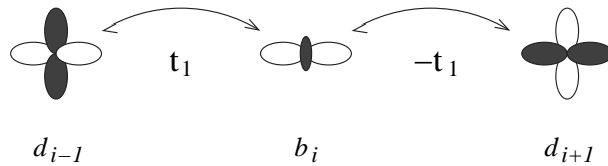
## 5.2 Model ciasnego wiązania dla fazy CE

### 5.2.1 Faza CE jako izolator pasmowy

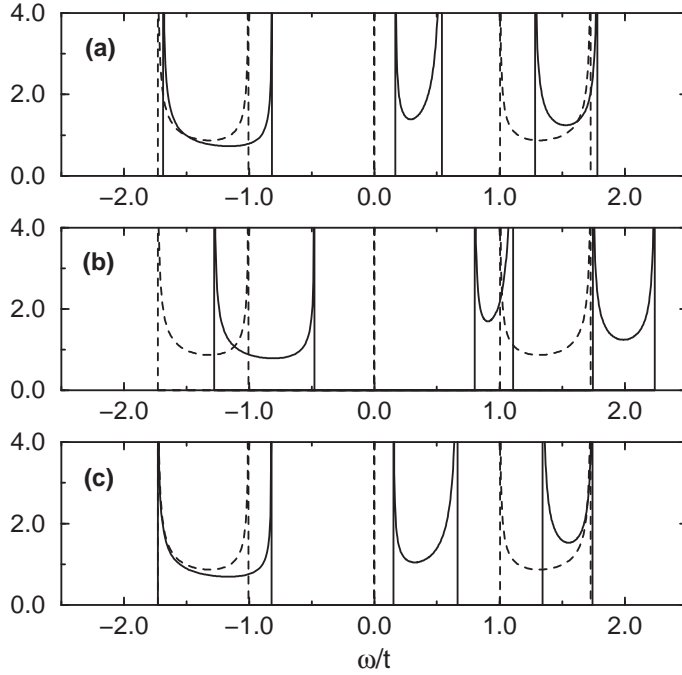
Uporządkowanie ferromagnetyczne wzdłuż zygzaków w płaszczyznach  $ab$ , prowadzi do szczególnej konfiguracji orbitalnej: przeskakując z pozycji mostkowej elektron może obsadzić orbital z amplitudą  $t_1$  lub  $-t_1$  w zależności od fazy stanu  $|x\rangle$  (rys. 5.3), natomiast na orbital  $|z\rangle$  zawsze z jednakową amplitudą  $t_2$ :

$$H_t = - \sum_{i \in B} [t_1 b_i^\dagger d_{xj-1} - t_1 b_i^\dagger d_{xj+1} + t_2 b_i^\dagger d_{zj-1} + t_2 b_i^\dagger d_{zj+1} + h.c.], \quad (5.7)$$

gdzie  $B$  oznacza pozycje mostkową w zygzaku;  $t_1 = \sqrt{3}/2$ , natomiast  $t_2 = 1/2$  (w jednostkach  $t = 1$ ). Rozwiązanie tego modelu różni się jakościowo od rozwiązania dla prostego jednowymiarowego łańcucha jak w fazie C: podczas gdy faza C jest fazą przewodzącą, dla fazy CE otrzymuje się izolator pasmowy [79, 80, 81] (rys. 5.4). Dla  $x = 0.5$  wypełnione jest całkowicie najniższe pasmo. Obsadzenie węzłów sieci jest jednakowe w obu pozycjach - średnio 0.5 elektronu na węzeł.



Rysunek 5.3: Elementy przeskoku pomiędzy orbitalem kierunkowym  $b_i$  w pozycji mostkowej oraz orbitalami  $x^2 - y^2$  w pozycjach  $i-1$  i  $i+1$  w łańcuchu ferromagnetycznym w fazie CE;  $t_1 = \sqrt{3}/2t$ .



Rysunek 5.4: Gęstości stanów otrzymane dla ferromagnetycznego zygzała oddziałującego w płaszczyźnie z zygzakami o przeciwnie skierowanych spinach, dla: (a)  $U = 2t$ ,  $V = E_{JT} = 0$ ; (b)  $U = 2t$ ,  $V = 0.4t$ ,  $E_{JT} = 0$ ; (c)  $U = 2t$ ,  $V = 0$ ,  $E_{JT} = 0.4t$ . Gęstość stanów dla  $U = V = E_{JT} = 0$  jest pokazana dla porównania przerywanymi liniami.

## 5.2.2 Model molekularny

Konflikt faz orbitalnych w uporządkowaniu typu CE może być zilustrowany przez model molekularny (MM) [77] z identycznymi co do modułu elementami przeskoku pomiędzy dwoma orbitalami w pozycji narożnej:  $t_1 = t_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}t$  (zachowany jest warunek  $t^2 = t_1^2 + t_2^2$ ). Model ten wyjaśnia mechanizm prowadzący do izolatora pasmowego. Transformacja orbitali  $\{|x\rangle, |z\rangle\}$  na miejscach  $i \in C$  do stanów parzystych i nieparzystych:

$$|\pm\rangle_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(|z\rangle_i \pm |x\rangle_i), \quad (5.8)$$

pozwała znaleźć stany własne  $H_c$ , które okazują się rozwiązaniami problemu jednego elektronu w klastrze trójwęzłowym. Może on się znaleźć w jednym z trzech dostępnych stanów: wiążącym  $|B\rangle$ , niewiążącym  $|N\rangle$  lub antywiążącym  $|A\rangle$ :

$$|B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle + \frac{1}{2}(|+\rangle + |-\rangle), \quad E_B = -\sqrt{2}t,$$

$$\begin{aligned}
|N\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle - |-\rangle), & E_N &= 0, \\
|A\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle - \frac{1}{2}(|+\rangle + |-\rangle), & E_A &= \sqrt{2}t.
\end{aligned} \tag{5.9}$$

Wiążące i niewiążące pasma z rys. 5.4 (linia przerywana) stają się w tym granicznym przypadku funkcjami  $\delta$  Diraca w położeniach  $\omega = \mp\sqrt{2}t$ . W dalszej części tego rozdziału będą pokazane zarówno wyniki dla fazy CE jak i modelu molekularnego.

### 5.2.3 Wpływ oddziaływań na strukturę pasmową oraz porządek ładunkowy w fazie CE

W obecności oddziaływania  $U$  model (5.1) został rozwiązany w przybliżeniu średniego pola (MFA):

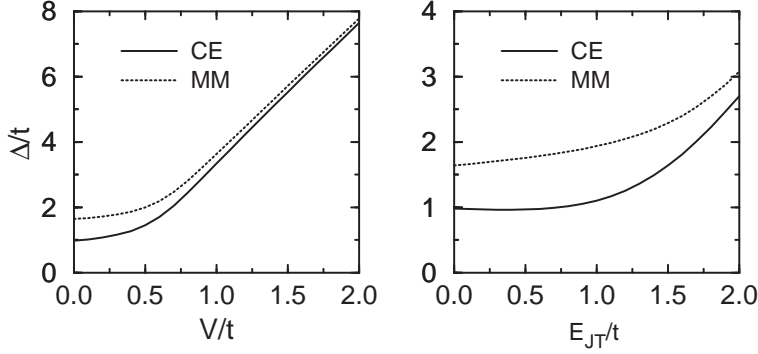
$$H_U^{\text{MFA}} = U \sum_{j \in C} [\langle n_x \rangle n_{jz} + \langle n_z \rangle n_{jx} - \langle n_x \rangle \langle n_z \rangle]. \tag{5.10}$$

gdzie  $C$  oznacza pozycję narożną, natomiast  $\langle n_x \rangle$  oznacza średnią gęstość elektronów dla orbitali  $\langle x \rangle$ . Obliczenia wykonane zostały w sposób samougodniony. Wiążące i antywiążące pasma pokazane są linią ciągłą na rys. 5.4 (a). Najniższe pasmo przesuwa się w stronę większej energii; pasmo środkowe staje się dyspersyjne i również przesuwa się w stronę wyższych energii, przez co przerwa energetyczna prawie się nie zmienia. Niezerowa wartość  $U$  powoduje niewielką różnicę obsadzeń obu pozycji w zygzaku (gęstość elektronowa w pozycji mostkowej jest równa dla  $U = 2t$ ). Elektrony są „wypychane” z pozycji narożnej przez oddziaływanie między dwoma częściowo obsadzonymi orbitalami. Oddziaływanie kulombowskie międzywęzłowe w przybliżeniu średniego pola ma postać:

$$\begin{aligned}
H_V^{\text{MFA}} = 4V \sum_i [ & (\langle n_x \rangle + \langle n_x \rangle) n_{ib} + \langle n_b \rangle n_{ix} + \langle n_b \rangle n_{iz} \\
& - \langle n_b \rangle (\langle n_x \rangle + \langle n_z \rangle)]
\end{aligned} \tag{5.11}$$

Uzyskana dla wartości  $V = 0.4t$  struktura pasmowa została pokazana linią ciągłą na rys. 5.4 (b). Rysunek 5.5 pokazuje przerwę pomiędzy górną granicą najniższego pasma i dolną granicą pasma środkowego. Rysunek 5.6 pokazuje obsadzenia poszczególnych orbitali dla zmieniających się wartości oddziaływań kulombowskich międzywęzłowych. Przy niewielkich wartościach oddziaływania  $V$  przerwa energetyczna rośnie powoli (energije wszystkich pasm wzrastają), podobnie różnica obsadzeń pomiędzy dwiema pozycjami w zygzaku. Dla większych wartości oddziaływania (ponad.  $0.6t$ ) różnica obsadzeń  $n_b - n_x - n_z$  (parametr porządku ładunkowego) szybko wzrasta do prawie całkowitego





Rysunek 5.5: Przerwa energetyczna  $\Delta/t$  jako funkcja  $V/t$  (lewy rys.) oraz  $E_{JT}/t$  (prawy rys.) dla fazy CE i dla modelu molekularnego (MM),  $U = 2t$ .

porządkowania ładunkowego przy  $V = 2t$ , przerwa energetyczna rośnie liniowo z  $V$ .

Hamiltonian Jahna-Tellera (5.5) w przybliżeniu średniego pola, dla fazy CE, ma postać:

$$\begin{aligned}
H_{JT}^{\text{MFA}} = E_{JT} \sum_i & [q_b (1 - \langle n_c \rangle) - 2q_c (\langle n_x \rangle - \langle n_z \rangle)] n_{ib} \\
& + [2q_c (1 - \langle n_b \rangle) - q_b \langle n_b \rangle] (n_{ix} - n_{iz}) \\
& + [q_b (\langle n_x \rangle + \langle n_z \rangle) \langle n_b \rangle + 2q_c (\langle n_x \rangle - \langle n_z \rangle \langle n_b \rangle)] \\
& + \frac{1}{2} [q_b^2 + q_c^2] \quad (5.12)
\end{aligned}$$

Zmienne  $\{q_i\}$  w przybliżeniu średniego pola [77],

$$q_i = - \sum_{j(i)} \langle (\mathcal{P}_{i\zeta} - \mathcal{P}_{i\xi}) (1 - n_j) \rangle, \quad (5.13)$$

przyjmują dwie wartości,  $q_{ib}$  dla pozycji mostkowej i  $q_{ib}$  dla pozycji narożnej. W celu obliczenia  $q_{ib}$  trzeba wysumować dwa przyczynki, od wiązań wzdłuż zygzaka, gdzie:

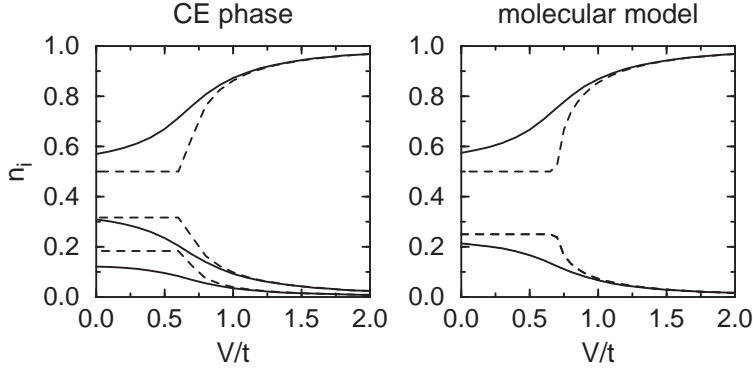
$$\mathcal{P}_{i\zeta} - \mathcal{P}_{i\xi} = n_b \quad (5.14)$$

i do niego prostopadłych:

$$\langle \mathcal{P}_{i\zeta} - \mathcal{P}_{i\xi} \rangle = -\frac{1}{2} n_b. \quad (5.15)$$

Dla pozycji narożnej przyczynki od wszystkich wiązań są jednakowe:

$$\langle \mathcal{P}_{i\zeta} - \mathcal{P}_{i\xi} \rangle = -\frac{1}{2} n_b. \quad (5.16)$$



Rysunek 5.6: Obsadzenia orbitali (gęstości elektronowe)  $n_i$  jako funkcje  $V$  dla: fazy CE (lewy rys.),  $n_b$ ,  $n_x$  i  $n_z$ , oraz modelu molekularnego (prawy rys.)  $n_b$  i  $n_{\pm}$ ; ciągle (przerywane) linie dla  $U = 2t$  ( $U = 0$ ).

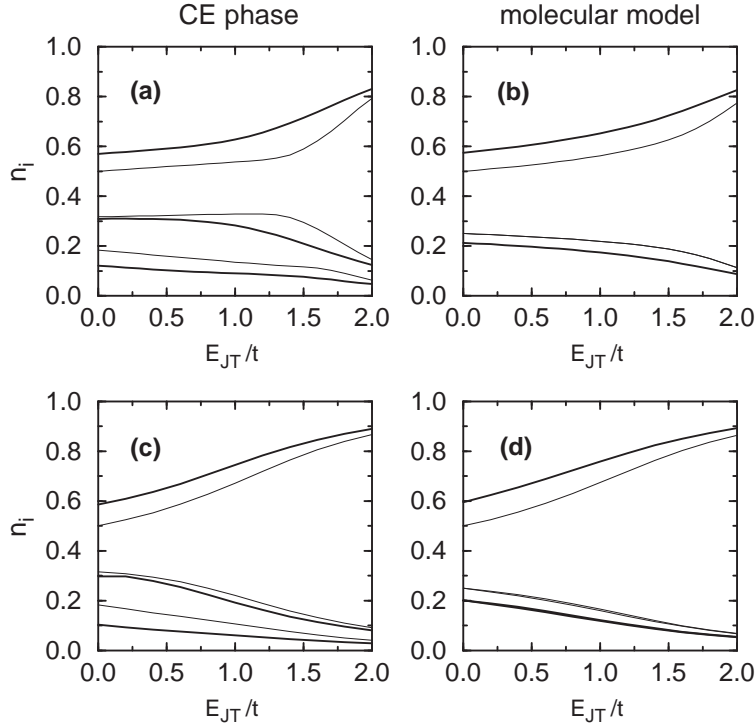
Przeprowadzenie sumowania po wiązaniach prowadzi do następujących wyrażeń:

$$\begin{aligned}
 q_b &= -\langle n_b \rangle (1 - \langle n_x \rangle - \langle n_z \rangle), \\
 q_c &= (1 - \langle n_b \rangle) (\langle n_x \rangle - \langle n_z \rangle).
 \end{aligned}
 \tag{5.17}$$

Oddziaływanie JT powoduje podobne do oddziaływań kulombowskich  $V$  zachowanie układu - wzrost przerwy między pasmami i porządkowanie ładunkowe. Efekty obu oddziaływań wyglądają bardzo podobnie również dla modelu molekularnego. Wyniki obliczeń w przybliżeniu średniego pola, rys. 5.7 (a) i (b), są zgodne z obliczeniami metodą dokładnej diagonalizacji [82], których wyniki pokazuje rys. 5.7 (c) i (d). Widać, że metoda średniego pola nie odtwarza ilościowo wyników dokładniejszych obliczeń, ale pozwala na dobry jakościowy opis zachowania układu w obecności oddziaływań.

### 5.3 Stabilność fazy CE względem innych uporządkowań

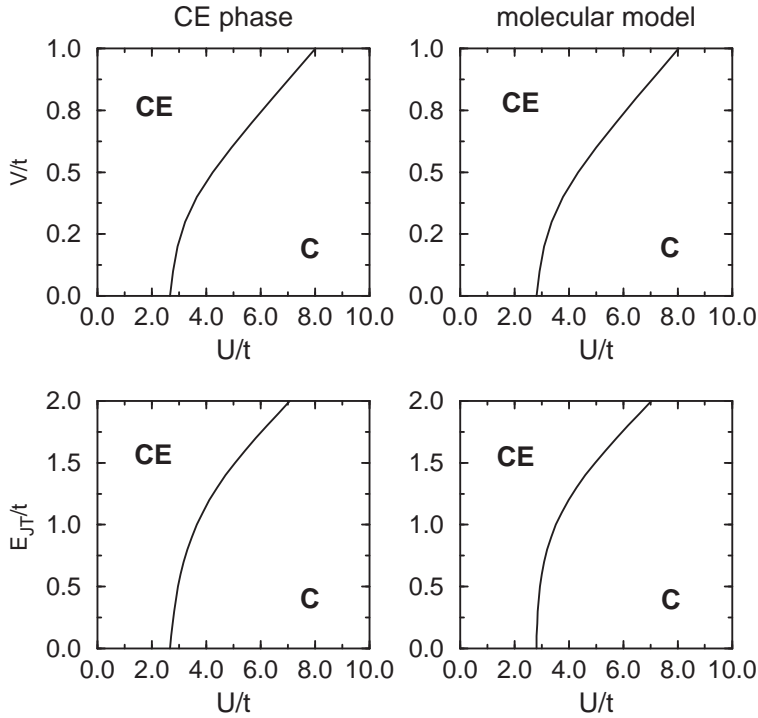
W tej części zostanie porównana energia stanu podstawowego dla fazy CE i innych faz uporządkowanych magnetycznie obserwowanych w manganitach - fazy C, której porządek magnetyczny różni się kształtem jednowymiarowego łańcucha ferromagnetycznego i faz typu G oraz F o innej niż faza CE liczbie wiązań ferro i antyferromagnetycznych w płaszczyźnie.



Rysunek 5.7: Obsadzenia orbitali (gęstości elektronowe)  $n_i$  jak na rys. 5.6, ale jako funkcje energii oddziaływania JT,  $E_{JT}$ , znalezione w przybliżeniu średniego pola, (a) i (b), oraz przy zastosowaniu metody dokładnej diagonalizacji [82], (c) i (d).

### 5.3.1 Stabilność fazy CE w porównaniu do fazy C.

Energię uporządkowania CE należy przede wszystkim porównać do energii fazy C o takiej samej liczbie wiązań ferromagnetycznych i antyferromagnetycznych między najbliższymi sąsiadami. Różnica energii kinetycznej pojawia się w tym przypadku tylko dzięki opisanemu konfliktowi faz orbitalnych w fazie CE. Faza C jest fazą przewodzącą, w której wartość bezwzględna energii kinetycznej okazuje się mniejsza niż w fazie CE. Jeżeli oddziaływanie  $U$  pomiędzy elektronami w pozycji narożnej w fazie CE jest jedynym uwzględnianym w modelu, działa ono na niekorzyść stabilności fazy CE, której energia staje się wyższa niż w fazie C dla  $U \simeq 2.7t$ , i przy nieco wyższej wartości  $U \simeq 2.8t$  dla MM (rys. 5.8). Można się spodziewać zwiększenia tej wartości, gdyby zostały uwzględnione korelacje między elektronami, ale nawet przy zastosowaniu metody dokładnej diagonalizacji okazuje się, że porządek CE staje się niestabilny dla  $U \simeq 5t$  [34]. Obszar stabilności fazy CE powiększa się przy uwzględnieniu międzywęzłowego oddziaływania kulombowskiego  $V$

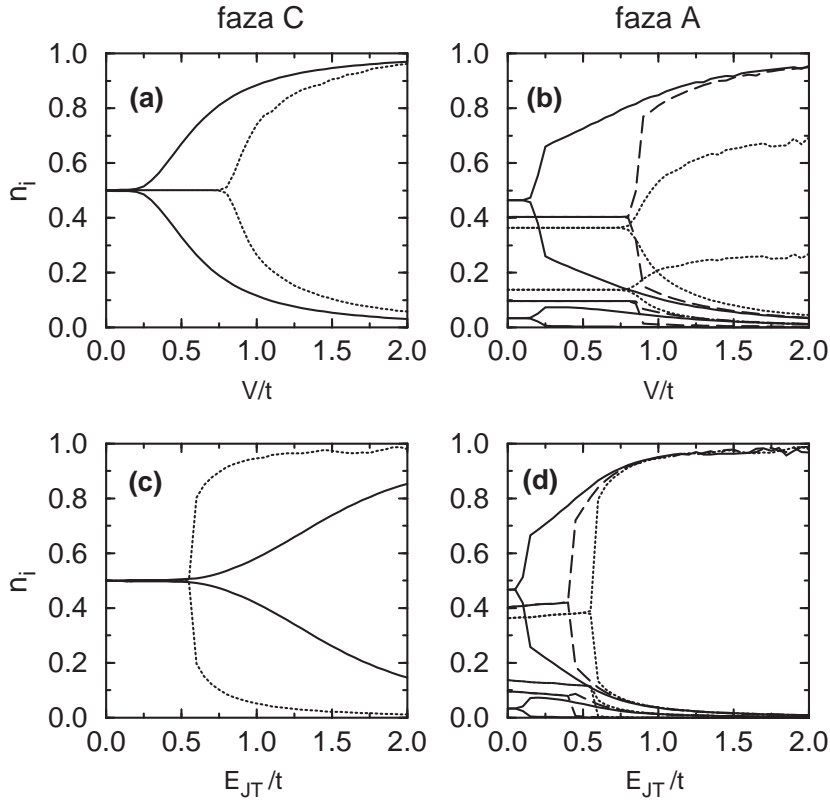


Rysunek 5.8: Diagramy fazowe otrzymane w przybliżeniu średniego pola dla fazy CE i modelu molekularnego; przy uwzględnieniu międzywęzłowych oddziaływań kulombowskich  $V$  (górne rysunki) albo oddziaływania Jahna-Tellera  $E_{JT}$  (dolne rysunki).

lub efektu JT. Wiąże się to ze zmniejszeniem gęstości elektronowej w pozycji narożnej fazy CE, a zatem zmniejszeniem strat energii spowodowanych oddziaływaniem  $U$ . Wyniki powyższe pokazują, że kilka różnych mechanizmów fizycznych musi być jednocześnie uwzględnionych w modelu w celu wyjaśnienia stabilności oraz uporządkowania ładunkowego, spinowego i orbitalnego fazy CE.

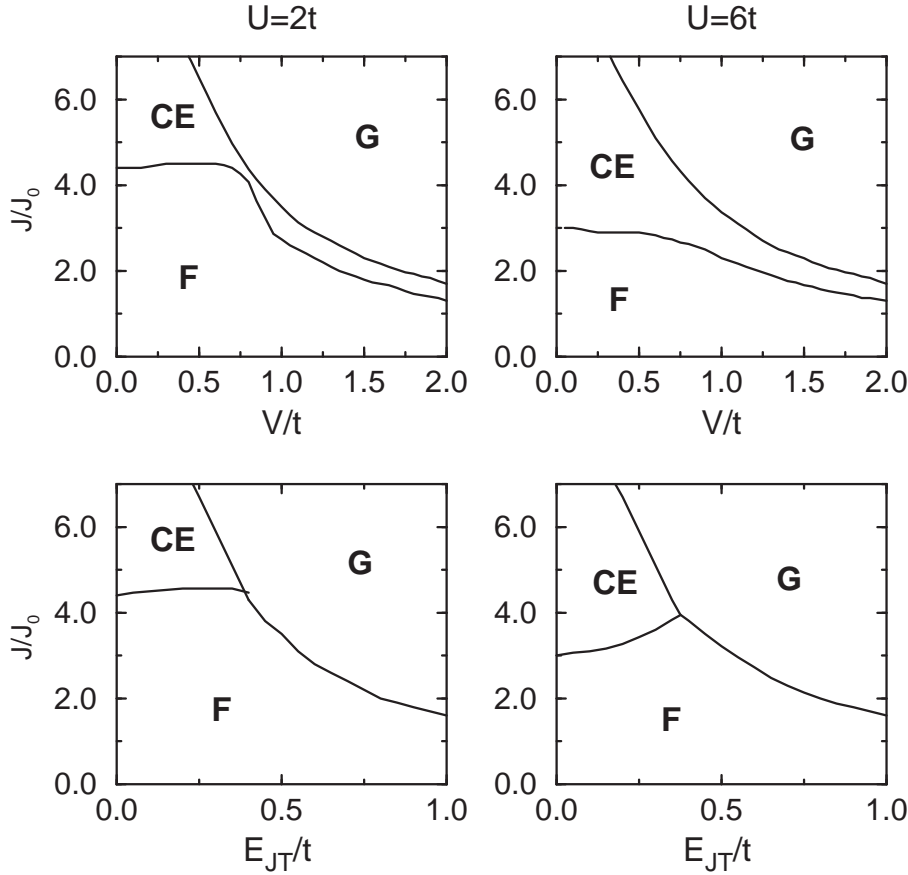
### 5.3.2 Porównanie stabilności fazy CE do faz ferromagnetycznej i G-antyferromagnetycznej

Warto jeszcze porównać stabilność fazy CE, w której połowa wiązań jest ferromagnetycznych, a połowa antyferromagnetycznych, do fazy ferromagnetycznej (F) i G-antyferromagnetycznej. Można się spodziewać, że faza F będzie miała znacznie większy zysk energetyczny dzięki możliwości poruszania się elektronów w całej płaszczyźnie, z drugiej strony dla fazy G nie będą



Rysunek 5.9: Obsadzenia orbitali w przybliżeniu średniego pola; lewe rysunki: obsadzenia węzłów sieci w fazie C (linia ciągła) oraz w fazie F dla  $U = 0$  (linia kropkowana) dla zmieniających się wartości  $V$  (a) i  $E_{JT}$  (b); prawe rysunki: gęstości elektronowe dla poszczególnych orbitali w fazie F, od góry orbitale  $|x\rangle_A$ ,  $|x\rangle_B$ ,  $|z\rangle_A$ ,  $|z\rangle_B$  (indeksy oznaczają podsieci); dla  $U = 0$  (linia kropkowana),  $U = 2t$  (linia przerywana) i  $U = 6t$  (linia ciągła).

istotne wyrazy opisujące odpychanie pomiędzy najbliższymi sąsiadami dla wynikającego z tej struktury naprzemiennego zapełnienia węzłów sieci przez elektrony  $e_g$ . Z powodu braku wiązań ferromagnetycznych dla fazy G nie były wykonane obliczenia pasmowe tylko założone uporządkowanie ładunkowe i orbitalne preferowane przez oddziaływania międzywęzłowe (rys. 5.1). Warto jeszcze zauważyć, że obecność uporządkowania ładunkowego w fazie G sugeruje obecność wypadkowego momentu magnetycznego i porządek magnetyczny jest ferrimagnetyczny raczej niż antyferromagnetyczny.



Rysunek 5.10: Diagramy fazowe dla  $U = 2t$  i  $U = 6t$ . Faza C jest niestabilna w całym zakresie parametrów.

### Obliczenia pasmowe dla faz F i C

Obliczenia pasmowe dla faz C i F zostały wykonane analogicznie jak dla fazy CE (w bazach orbitalnych jak na rys. 5.1), przy czym zostały dozwolone rozwiązania z naprzemiennym uporządkowaniem ładunkowym (wyróżnione dwie podsieci  $\text{Mn}^{3.5-\delta}/\text{Mn}^{3.5+\delta}$ ). Elektrony w fazie F poruszają się w całej płaszczyźnie, natomiast w fazie C ruch elektronów możliwy jest tylko wzdłuż łańcuchów ferromagnetycznych. Oddziaływania międzywęzłowe powodują uporządkowanie ładunkowe w obu fazach (rys. 5.9 a i c); dla fazy F występuje również dla niewielkich wartości  $U$  w obecności oddziaływania  $V$  porządkowanie ładunkowe występuje dla fazy F przy większych wartościach parametru  $V$  niż dla fazy C (np. dla  $U = 0$  są to odpowiednio wartości  $V \sim 0.8t$  i  $V \sim 0.25t$ ). Można to wytłumaczyć większym zyskiem energetycznym pochodzącym od energii kinetycznej w fazie F, stąd nawet w obec-

Tablica 5.1: Energia wynikająca z oddziaływań nadwymiany na jeden węzeł, w jednostkach  $10^{-3}t$  dla  $U = 6t$  i  $E_{JT} = 1.2t$ . Dla fazy CE podano oddzielnie wkłady pochodzące od oddziaływań wzdłuż zygzaka ( $\parallel$ ) i pomiędzy sąsiednimi zygzakami ( $\perp$ ). Wiązania ferro wzdłuż łańcuchów fazy C nie wnoszą wkładu do nadwymiany.

orbitale	jony	CE $\parallel$	CE $\perp$	C $\perp$	G	F
$e_g$	$\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$	-7.1	-10.4	-6.9	0	-3.1
$e_g$	$\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$	0	-17.5	-13.1	-72.4	0
$t_{2g}$	$\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$	0	-4.0	-4.8	0	0
$t_{2g}$	$\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$	0	-4.4	-5.2	0	0
$t_{2g}$	$\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$	0	-16.4	-14.5	-53.7	0
	suma:	-7.1	-52.7	-44.5	-126.1	-3.1

ności oddziaływania  $V$  układ ten dąży do jednorodnego obsadzenia węzłów. W obecności oddziaływania kulombowskiego  $V$  dla  $U = 0$  zajęte są częściowo oba orbitale  $e_g$  na jednej podsieci, jednak nawet niewielkie wartości  $U$  ( $U = 2t$  na rys. 5.9 b) powodują uporządkowanie orbitalne towarzyszące uporządkowaniu ładunkowemu (obsadzanie orbitalu  $|x\rangle$ ). Duże oddziaływanie  $U$  (rys. 5.9 b dla  $U = 6t$ ) powoduje uporządkowanie ładunkowe w fazie F nawet przy małych wartościach  $V \sim 0.2t$ .

uporządkowanie orbitalne (rys. 5.9 b i d). Oddziaływanie  $JT$  powoduje porządkowanie ładunkowe dla podobnych wartości parametru  $E_{JT}$  dla obu faz przy  $U = 0$ , co wynika z dużej preferencji orbitali typu  $|x\rangle$  (zajętych w fazie F) przez rozważany model oddziaływań JT. Stąd też wynika uporządkowanie orbitalne w obecności oddziaływań JT nawet dla  $U = 0$  - zajęte są prawie wyłącznie orbitale typu  $|x\rangle$ .

### Diagramy fazowe

Okazuje się, że faza CE jest zawsze niestabilna w modelu (5.1). Dla uzyskania kompletnego obrazu stabilności fazy CE konieczne jest uwzględnienie oddziaływań nadwymiany; dla płaszczyzny ferromagnetycznej nie będzie żadnego wkładu od procesów z udziałem elektronów  $t_{2g}$ , można zatem oczekiwać, że efektem uwzględnienia tych oddziaływań będzie uzyskanie stabilności uporządkowania CE. Wartości poszczególnych wkładów do oddziaływań nadwymiany dla różnych par jonów dla wybranej wartości oddziały-

wania JT pokazuje tabela 5.3.2. Energia wynikająca z oddziaływań nadwymiany została oszacowana poprzez uwzględnienie średniej zarówno z operatorów spinowych, jak i orbitalnych. Jak można się było spodziewać, energia nadwymiany ma największą wartość dla fazy G dzięki największej liczbie wiązań antyferromagnetycznych. Ponieważ dla fazy F procesy nadwymiany możliwe są tylko dla par najbliższych sąsiadów  $Mn^{3+}$ - $Mn^{3+}$ , które są mało prawdopodobne dla dość dużej wartości oddziaływania  $E_{JT} = 1.2t$  (i wynikającego stąd prawie całkowitego naprzemiennego uporządkowania ładunkowego), wkład od oddziaływań nadwymiany jest dla tego uporządkowania najmniejszy. Rysunek 5.10 pokazuje diagramy fazowe dla faz F, CE i G. W obliczeniach przebadana została również faza C, lecz jej energia okazała się zawsze wyższa niż pozostałych faz. Diagramy fazowe pokazują konkurencję pomiędzy fazą F o dużej energii kinetycznej w nieobecności oddziaływań powodujących porządkowanie ładunkowe (stabilną dla małych wartości parametru oddziaływania międzywęzłowego) i fazą G stabilizowaną przez nadwymiane oraz oddziaływania międzywęzłowe. Faza CE ma własności pośrednie ze względu na obecność zarówno wiązań ferro- jak i antyferromagnetycznych; jest stabilizowana przez nadwymiane dla niewielkich wartości parametru oddziaływania  $V$  lub  $E_{JT}$ . Zwraca uwagę występowanie obszaru pośredniego tej fazy pomiędzy fazami F i G dla oddziaływania  $V$ . Zachowanie tego typu jest zgodne z wynikami obliczeń dla faz 3D i nieco innego modelu nadwymiany [35].



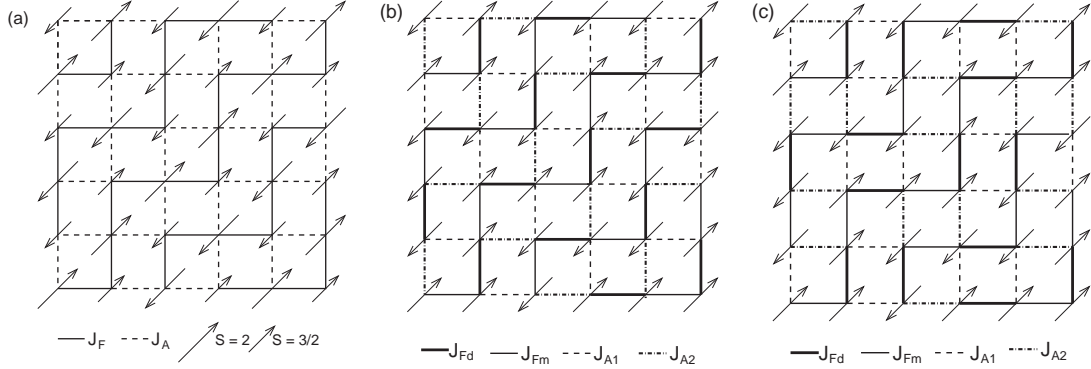
## Rozdział 6

# Fale spinowe w modelach efektywnych spinów na jonach manganu.

### 6.1 Uporządkowania magnetyczne w modelu efektywnych spinów na jonach manganu

Obliczenie wzbudzeń spinowych dla różnych możliwych faz typu CE może stać się istotnym przyczynkiem do ustalenia dokładnej struktury magnetycznej stanu realizowanego w związkach o domieszkowaniu  $x = 0.5$ . W modelu z efektywnymi spinami na jonach manganu porównane zostały dwa układy spinowe: faza uporządkowana ładunkowo z jonami  $\text{Mn}^{3+}$  (o spinie  $S = 2$ ) w pozycjach mostkowych i jonami  $\text{Mn}^{4+}$  ( $S = 3/2$ ) w pozycjach narożnych [oznaczana dalej CO, rys. 6.1 (a)], oraz faza z jednakowym ładunkiem na wszystkich węzłach (średni spin  $S = 7/4$ ), za to ze zmieniającymi się wartościami ferromagnetycznych oddziaływań wzdłuż zygżaka (naprzemiennie  $J_{Fd}$  i  $J_{Fm}$ ) [oznaczana dalej DIM, rys. 6.1 (b)]. W obu strukturach płaszczyzny  $xy$  są uporządkowane w kierunku  $z$  w ten sposób, że takie same ładunki i wiązania nakładają się, natomiast sąsiadujące spiny są zawsze przeciwnie do siebie skierowane.

Pierwsza struktura jest zgodna z najwcześniejszymi pomiarami uporządkowania magnetycznego dla fazy CE, kiedy intensywności sygnałów świadczyły o obecności różnych momentów magnetycznych w próbce [14]. Druga jest modelem struktury z dimerami Mn–O–Mn, przejawiającej się jako brak uporządkowania  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  i obecnością silniejszych (wewnątrz „polaronu”) i słabszych (poza „polaronem”) wiązań Mn–Mn w efektywnym układzie (bez uwzględnienia jonów tlenu) [IV].



Rysunek 6.1: Schemat płaszczyzn  $xy$  dla fazy CE: (a) uporządkowanej ładunkowo (CO); (b) fazy dimerowej (DIM) zaproponowanej w pracach [40],[42]; (c) struktury dimerowej rozważanej w pracy [83] (faza CO rozważana w tej pracy różni się naprzemiennym uporządkowaniem ładunkowym i tym samym wielkościami spinów w kierunku osi  $z$ ).

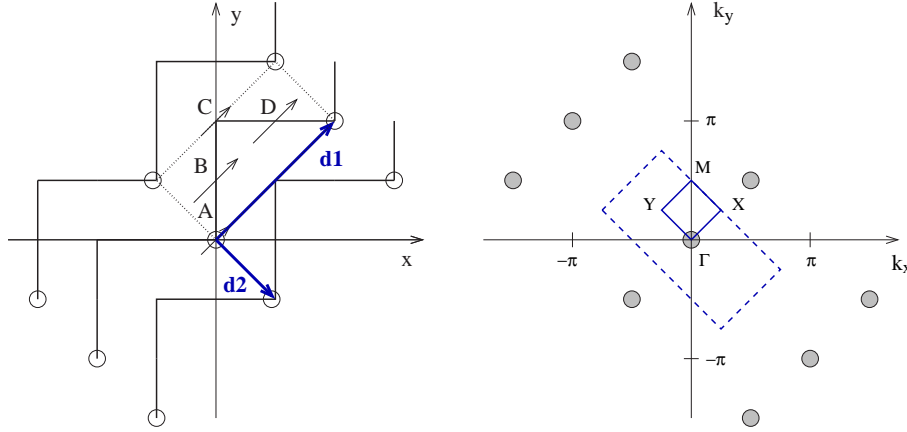
Warto zauważyć, że na podstawie eksperymentów [40] i obliczeń [42] właściwszy wydaje się model efektywnych spinów  $S = 7/2$  (zbadany w następnym rozdziale). Wzbudzenia w modelu „dimerów” obliczone zostały z myślą o zbadaniu wpływu rozkładu ładunku i zmian wartości oddziaływań wymiennych na kształt krzywych dyspersji i wielkość poprawek kwantowych. Motywacją do przeprowadzenia obliczeń było też pojawienie się pracy Ventury i Alascio [83], w której autorzy uzyskali wzbudzenia spinowe dla struktur uporządkowanych ładunkowo oraz dimerowych, ale dla nieco innych układów spinów. Strukturę dimerową przyjętą w pracy [83] przedstawia rys. 6.1 (c).

## 6.2 Magnony dla struktur CO i DIM

Dla faz CO i DIM można wybrać komórkę elementarną składającą się z czterech spinów. Dla sieci CO hamiltonian spinowy przybiera postać:

$$\begin{aligned}
 H = \sum_{\mathbf{i}} [ & -J_{Fd} (\mathbf{S}_{A\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{B\mathbf{i}} + \mathbf{S}_{C\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{D\mathbf{i}}) \\
 & -J_{Fm} (\mathbf{S}_{B\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{C\mathbf{i}} + \mathbf{S}_{D\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{A\mathbf{i}+\mathbf{d}_1}) \\
 & +J_A (\mathbf{S}_{A\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{B\mathbf{i}+\mathbf{d}_2} + \mathbf{S}_{A\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{D\mathbf{i}-\mathbf{d}_1} + \mathbf{S}_{B\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{C\mathbf{i}+\mathbf{d}_2} + \mathbf{S}_{C\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{D\mathbf{i}-\mathbf{d}_2}) \\
 & +J_{Az} (\mathbf{S}_{A\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{A\mathbf{i}+\mathbf{z}} + \mathbf{S}_{B\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{B\mathbf{i}+\mathbf{z}} + \mathbf{S}_{C\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{C\mathbf{i}+\mathbf{z}} + \mathbf{S}_{D\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{D\mathbf{i}+\mathbf{z}}) ],
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

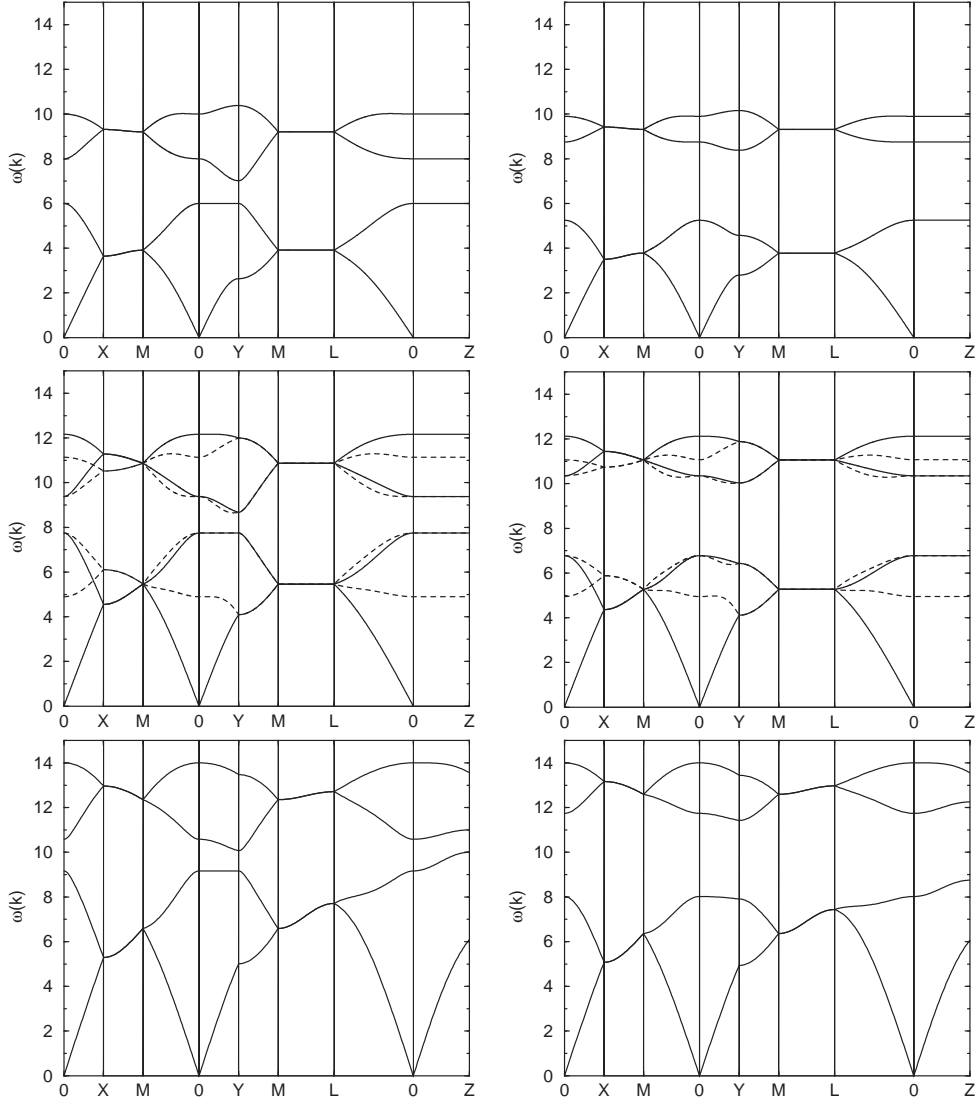
gdzie spiny i wektory  $\mathbf{d}_1$ ,  $\mathbf{d}_2$  są oznaczone według rys. 6.2  $J_{Az}$  jest stałą oddziaływań między spinami w kierunku  $z$ ; dla uproszczenia przyjęta została równość dwóch stałych oddziaływań antyferromagnetycznych w płaszczyźnie,



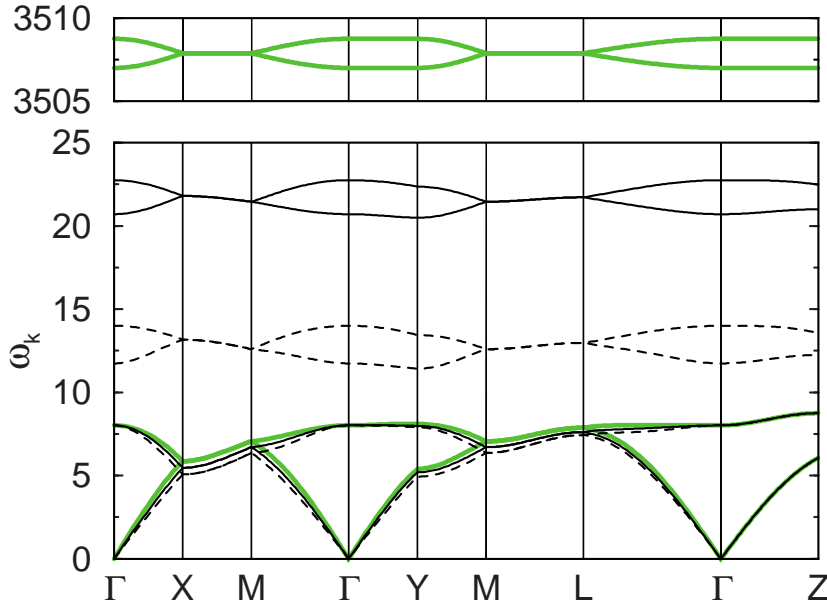
Rysunek 6.2: Lewy rys.: komórka elementarna w strukturze CE z zaznaczonymi należącymi do niej spinami, wektory sieci:  $\mathbf{d}_1 = (1, -1, 0)$ ,  $\mathbf{d}_2 = (2, 2, 0)$ ; prawy rys.: sieć odwrotna z zaznaczoną pierwszą strefą Brillouina (linia przerywana) i ścieżką w przestrzeni pędów (tylko na płaszczyźnie  $xy$ ), dla której wykreślone zostały krzywe dyspersji magnonów (rys. 6.3).

$J_{A1} = J_{A2}$ . Dla fazy CO  $S_A = S_C = S_1 = 3/2$ ,  $S_B = S_D = S_2 = 2$ , oraz  $J_{Fd} = J_{Fm} = J_F$ ; dla fazy DIM wszystkie spiny są równe (przyjęta jest średnia dwóch wartości w fazie CO,  $S = 7/4$ ).

Obliczenia zostały przeprowadzone dla jednej płaszczyzny (2D), dwóch płaszczyzn (czyli struktury dwuwarstwowej, *bilayer*) oraz nieskończonej liczby sprzężonych antyferromagnetycznie płaszczyzn. Ogólna procedura uzyskania wzbudzeń spinowych została opisana w dodatku A, natomiast szczegółowe wzory dla faz CO i DIM znajdują się w dodatku B. Dla układów dwuwarstwowych otrzymuje się dwa zestawy modów, symetryczne odpowiadające  $k_z = 0$  i antysymetryczne, dla  $k_z = \pi$  [84]. Rysunek 6.3 przedstawia energie magnonów dla wektorów  $\mathbf{k}$  takich jak w pracy [83], ścieżkę w przestrzeni pędów na płaszczyźnie  $xy$  przedstawia rys. 6.2. Wartości wzbudzeń zostały uzyskane numerycznie; procedura ich obliczenia wymagała diagonalizacji zespolonej macierzy  $8 \times 8$ . Dla porównania efektów wynikających z różnej konfiguracji spinów i oddziaływań wartości stałych wymiany zostały tak dobrane, że maksymalna dyspersja dla obu faz jest bardzo zbliżona [ $J_F = (J_{Fd} + J_{Fm})/2$ ]. Wyniki pokazują, że kształt krzywych dyspersji jest bardzo podobny w obu modelach jeżeli dwie stałe oddziaływań ferromagnetycznych w fazie dimerowej różnią się nieznacznie i trudno się spodziewać, by eksperyment mógł je rozróżnić, zwłaszcza jeżeli będą to pomiary wzbudzeń niskoenergetycznych. W fazie DIM występuje nieco większa przerwa między krzywymi wzbudzeń o niższej energii i wzbudzeniami wysokoenergetycznymi.



Rysunek 6.3: Krzywe dyspersji magnonów w fazie  $CE$ . Lewy panel odpowiada uporządkowaniu typu CO,  $S_1 = 1.5$ ,  $S_2 = 2$ , z oddziaływaniami  $J_F = J_A = J_{Az} = 1$ ; prawy panel – struktury typu DIM,  $S = 7/4$ , wartości oddziaływań  $J_{Fd} = 1.5$ ,  $J_{Fm} = 0.5$ ,  $J_A = J_{Az} = 1$ . Od góry pokazane są wzbudzenia dla układów: 2D (pojedyncza płaszczyzna), dwuwarstwowego i 3D. Oznaczenia punktów w strefie Brillouina:  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ,  $X = (\pi/4, \pi/4, 0)$ ,  $M = (\pi/2, 0, 0)$ ,  $Y = (-\pi/4, \pi/4, 0)$ ,  $L = (\pi/2, 0, \pi/2)$  and  $Z = (0, 0, \pi/2)$ .



Rysunek 6.4: Krzywe dyspersji fal spinowych w fazie DIM (3D) dla zmieniających się wartości oddziaływania sprzęgającego dwa spiny tworzące dimer:  $J_{Fd} = 1.5$  (linia przerywana),  $J_{Fd} = 4$  (linia ciągła) oraz  $J_{Fd} = 1000$  (linia pogrubiona). Pozostałe stałe oddziaływań są takie same jak na rysunku 6.3 dla fazy 3D.

Różnica ta staje się lepiej widoczna, jeżeli wartość stałej  $J_{Fd}$  jest znacznie wyższa od pozostałych oddziaływań (rys. 6.4). Dla  $J_{Fd} = 4$  wzbudzenia wysokoenergetyczne oddalają się znacznie na skali energii, natomiast wzbudzenia o niższej energii są tylko lekko zmodyfikowane, z zachowaniem wielkości dyspersji. Podobny efekt widoczny jest dla bardzo dużej wartości  $J_{Fd} = 1000$ , która pokazuje granicę całkowitego związania spinów w dimer. Możliwe do zaobserwowania są tylko dwa wzbudzenia dla każdej wartości  $\mathbf{k}$ , znów podobne do tych obserwowanych dla zbliżonych wartości obu stałych oddziaływań ferromagnetycznych.

### 6.3 Poprawki kwantowe

W tabeli 6.1 przedstawione są wartości poprawek kwantowych do wartości średniej składowej spinu  $\delta S^z$  (parametru porządku) w pozycji narożnej ( $S_1$ ) i mostkowej ( $S_2$ ) oraz do energii stanu podstawowego  $\delta E$ . Wyrażenia pozwalające uzyskać te poprawki podane są w dodatku A. Widać, że dla danej fazy poprawki kwantowe zarówno do wartości  $\langle S_i^z \rangle$  jak i do energii są największe

Tablica 6.1: Poprawki kwantowe do spinu i energii stanu podstawowego dla uporządkowania typu CO i DIM.

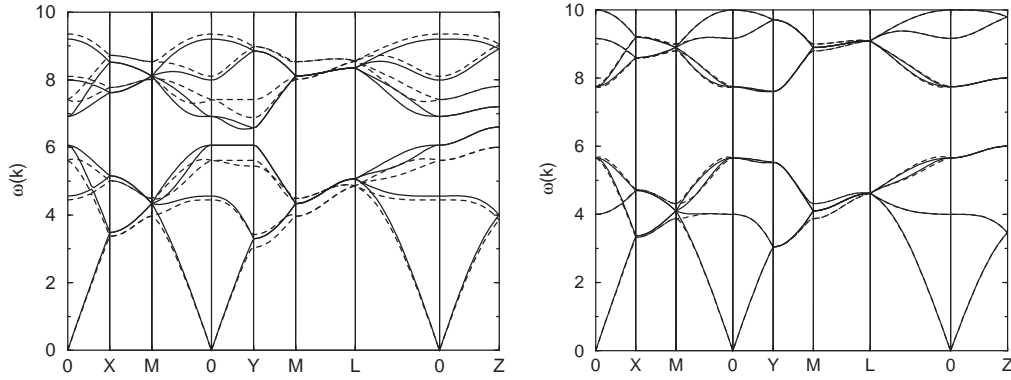
Faza	Sieć	$\delta S_1$	$\delta S_2$	$\delta E/E_0$
<i>CO</i>	2D	0.1051	0.1227	0.0466
	bilayer	0.0803	0.1070	0.0438
	3D	0.0471	0.0663	0.0382
<i>DIM</i>	2D	0.1223	0.1209	0.0474
	bilayer	0.0972	0.0967	0.0437
	3D	0.0582	0.0580	0.0381

dla uporządkowania dwuwymiarowego i najmniejsze dla układu trójwymiarowego, natomiast dla układów dwuwarstwowych przyjmowane są wartości pośrednie. Jest to znany rezultat dla układów spinowych [84]. Interesujące jest to, że poprawki do  $\langle S_i^z \rangle$  dla fazy uporządkowanej ładunkowo są większe dla spinu  $S_2 = 2$  (w pozycji mostkowej). Dla fazy DIM z jednakowymi spinami we wszystkich pozycjach różnice pomiędzy poprawkami  $\delta S_1$  i  $\delta S_2$  są bardzo małe, przy czym większe wartości mają poprawki do spinu w pozycji narożnej.

Rezultaty te warto porównać z prostszym układem o takiej samej licznie wiązań ferro- i antyferromagnetycznych – fazą typu C z prostymi łańcuchami spinów oddziałujących ferromagnetycznie). Przy braku uporządkowania ładunkowego poprawki do  $\langle S_i^z \rangle$  dla układu 3D są równe 0.0565 [84], co jest bliskie wartościom uzyskanym dla fazy DIM, różniące się od fazy C strukturą (obecność zygzaków) i modulacją siły oddziaływań FM. Dla fazy typu C uporządkowanej ładunkowo tak, że naprzemiennie występują spiny  $S_1 = 3/2$  i  $S_2 = 2$ , otrzymuje się rezultaty podobne jak dla fazy CE:  $\delta S_1 = 0.0475$  i  $\delta S_2 = 0.0670$ . Poprawki do wartości energii stanu podstawowego są zbliżone dla obu typów uporządkowań, szczególnie dla sieci 3D i dwuwarstwowej.

## 6.4 Porównanie dyspersji magnonów z wynikami wcześniejszymi

Na zakończenie tej analizy przedstawione zostanie porównanie wyników obliczeń ze strukturami rozważanymi w cytowanej już pracy [83] z wynikami obliczeń wzbudzeń spinowych dla manganitów. Dla tych układów spinowych konieczne jest wprowadzenie komórki elementarnej składającej się z ośmiu spinów, wobec czego większa komórka potrzebna jest również dla struktur typu CO



Rysunek 6.5: Faza CE, porównanie rezultatów z modelami uporządkowania [83]; energie wzbudzeń spinowych zamieszczone w cytowanej pracy zaznaczone są liniami przerywanymi, natomiast wynikające z obliczeń dla faz z rys. 6.1 liniami ciągłymi. Parametry, lewy rys.: faza CO,  $S_1 = 1$ ,  $S_2 = 1.3$ ,  $J_F = J_{Fd} = J_{Fm} = J_A = J_{Az} = 1.0$ ; prawy rys.: faza DIM,  $S_1 = S_2 = 1$ ,  $J_{Fd} = 2$ ,  $J_{Fm} = J_A = J_{Az} = 1$ . Ze względu na niższą symetrię sieci [83] w komórce elementarnej znajduje się osiem spinów, stąd większa liczba modów.

i DIM w celu porównania krzywych dyspersji, przedstawionych na rys. 6.5. Jak widać, inny układ spinów zmienia zależności dyspersyjne, znów nie na tyle jednak, aby możliwe było łatwe rozróżnienie tych struktur na podstawie pomiarów. Zauważyć można, że krzywe dyspersji dla struktur dimerowych z innymi układami silnych i słabych wiązań FM różnią się w niewielkim stopniu, podczas gdy energie wzbudzeń dla struktur CO różnią się wyraźnie dla wszystkich pokazanych wektorów  $\mathbf{k}$ .





## Rozdział 7

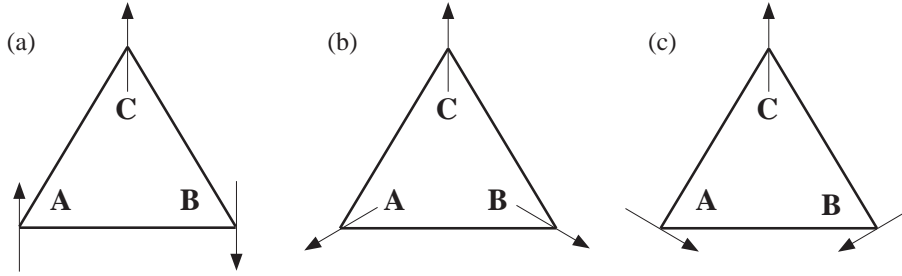
# Wbudzenia spinowe w modelu polaronowym

Obliczenia metodą UHF dla polaronów Zenera [42] pozwoliły wyznaczyć sprzężenia magnetyczne pomiędzy jonami. Oddziaływania wewnątrz polaronów są silne i ferromagnetyczne, natomiast pomiędzy jonami należącymi do różnych dimerów są znacznie słabsze i mogą być ferro- lub antyferromagnetyczne. Prowadzi to do wniosku, że właściwym modelem dla tych układów jest sprzężenie pomiędzy efektywnymi spinami  $S = 7/2$  pochodzącymi od silnie związanych podukładów Mn-O-Mn. Jest to przykład sfrustrowanej sieci magnetycznej, dla której klasycznymi stanami podstawowymi okazują się spiralne konfiguracje spinów w dużym zakresie oddziaływań.

W rozdziale zostaną krótko omówione sieci sfrustrowane, następnie pokazane zostaną wyniki obliczeń klasycznego diagramu fazowego oraz wzbudzeń magnetycznych dla rozważanego układu [V].

### 7.1 Sfrustrowane sieci magnetyczne

Dotychczas rozważane układy spinowe były konfiguracjami spinów „w górę” i „w dół”, o spinach zgodnych lub przeciwnych do siebie dla danej pary w zależności od znaku stałej oddziaływania wymiennego dla tej pary. Takie konfiguracje dają minimum energii dla pojedynczych par. Dla wielu układów spinowych nie da się jednak znaleźć takiej konfiguracji, która minimalizuje wszystkie oddziaływania między parami spinów. Przykładem jest układ trzech spinów  $S$  z jednakową stałą oddziaływań antyferromagnetycznych  $J$  dla każdej pary spinów (rys. 7.1). Minimum energii dla każdego z wiązań wynosi  $-JS^2$  (dla stanu klasycznego z przeciwnie skierowanymi spinami). Jak łatwo się przekonać nie jest możliwa konfiguracja, w którym to minimum



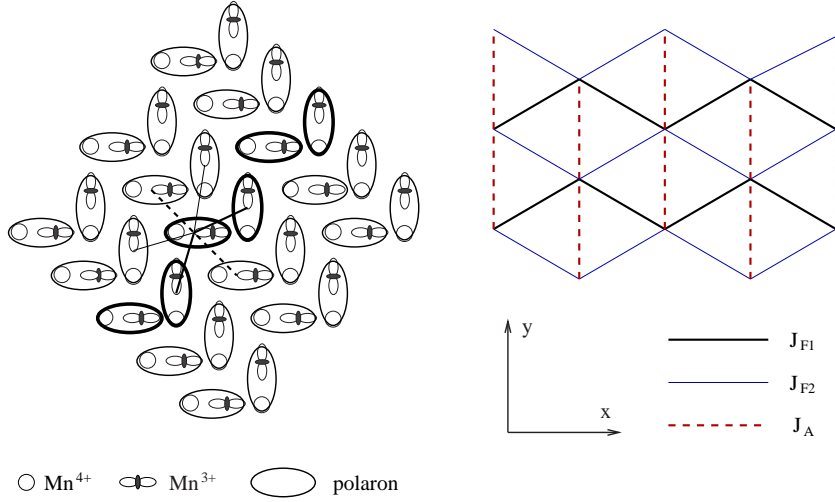
Rysunek 7.1: Konfiguracje spinowe dla układu trzech spinów oddziałujących antyferromagnetycznie, (a): spiny uporządkowane kolinearnie, energia wiązania AC jest maksymalna, energia całego układu jest równa  $-JS^2$ . (b) i (c): dwie konfiguracje o kątach  $120^\circ$  pomiędzy spinami, energia całego układu jest równa  $-3/2 JS^2$  [85].

jest osiągnięte dla każdego z wiązań występujących w trójkącie. Mówimy, że układ taki jest *sfrustrowany*, to znaczy nie może zrealizować stanu, w którym każda para spinów miałaby konfigurację zgodną ze znakiem oddziaływania [85]. Możliwy jest zatem tylko pewien kompromis: taka konfiguracja, że dla wszystkich albo dla części wiązań ustawienie spinów nie jest optymalne, ale dla całego układu energia osiąga dostępne w tych warunkach minimum. Rozpatrywanie konfiguracji spinów uporządkowanych w jednym kierunku (jak w modelu Isinga) prowadzi do stanu jak na rys. 7.1 (a), w którym dla wiązania AC konfiguracja spinów jest niekorzystna, a dla całego układu energia jest równa tylko  $-JS^2$ .

Dozwolenie rozwiązań w postaci konfiguracji niekolinearnych prowadzi do stanów korzystniejszych energetycznie. Energię można zapisać jako funkcję kątów  $\theta$  (mierzonych względem wybranej osi  $z$ ) i biegunowego  $\phi$ , dla każdego ze spinów:

$$E(\theta_A, \phi_A; \theta_B, \phi_B; \theta_C, \phi_C) = J(\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B + \vec{S}_B \cdot \vec{S}_C + \vec{S}_A \cdot \vec{S}_C). \quad (7.1)$$

Energia osiąga minimum ( $E = -3/2 JS^2$ ), jeżeli kąty pomiędzy spinami są równe  $120^\circ$  dla każdej pary spinów. Stan taki może być rozciągnięty na całą sieć. Nie jest on jednak wyznaczony jednoznacznie, ale ma ciągłą degenerację wyznaczoną przez dwa parametry: spiny są uporządkowane w jednej płaszczyźnie, stąd jeden z parametrów (kątów) wyznacza tę płaszczyznę, a drugi wybiera na niej kierunek  $z$  (w bardziej skomplikowanych przypadkach, na przykład w układach antyferromagnetycznych typu fcc stanami podstawowymi mogą być konfiguracje nie leżące w jednej płaszczyźnie). Dodatkowa (dyskretna) degeneracja wynika z możliwości permutacji spinów – dwa możliwe uporządkowania różniące się przestawieniem spinów w trójką-



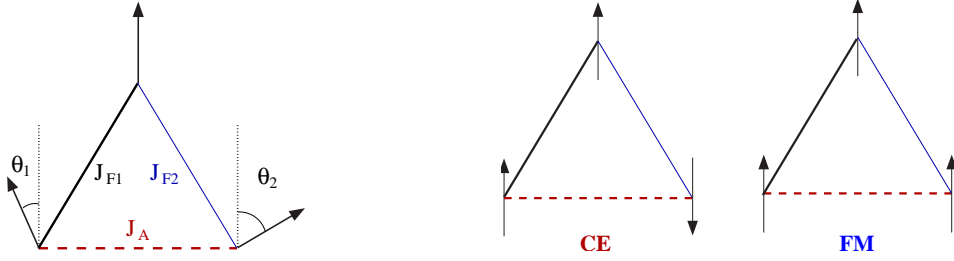
Rysunek 7.2: Lewy rysunek: schemat orbitali  $e_g$  uporządkowanej ładunkowo fazy CE oraz model polaronowy; jeden z zygzaków spinów uporządkowanych ferromagnetycznie został wyróżniony pogrubioną linią. Prawy rysunek: schemat sfrustrowanej sieci trójkątnej oraz przyjęty w obliczeniach układ współrzędnych.

cie (chiralnością) przedstawia rys. 7.1 (b) i (c). Okazuje się, że model fazy CE rozważany dalej prowadzi właśnie do oddziaływań spinowych na sieci trójkątnej.

## 7.2 Klasyczny diagram fazowy dla modelu polaronowego

Rysunek 7.2 (a) pokazuje układ polaronów dla  $x = 0.5$  nałożony na strukturę orbitalną fazy CE. Polarony traktowane jako efektywne spiny tworzą sieć trójkątną, pokazaną na rys. 7.2 (b). Każdy spin w płaszczyźnie  $xy$  oddziałuje z czterema sąsiednimi spinami ferromagnetycznie oraz z dwoma - antyferromagnetycznie:

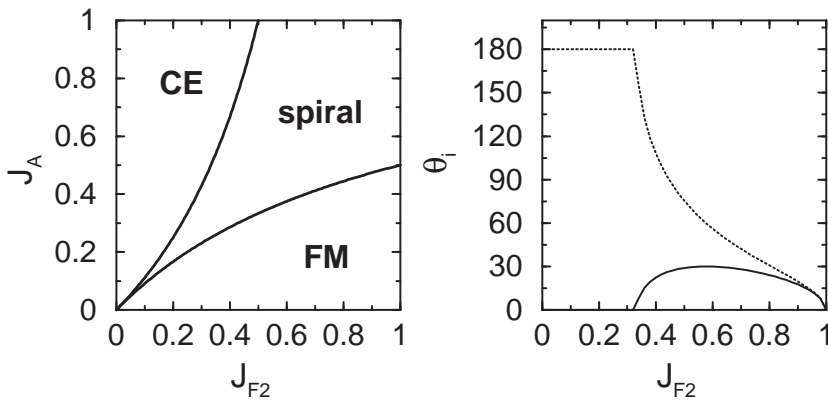
$$\begin{aligned}
 H = \sum_i [ & -J_{F1} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+d_1} + \mathbf{S}_{i+d_1} \cdot \mathbf{S}_{i+d_1+d_2}) \\
 & -J_{F2} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+d_2} + \mathbf{S}_{i+d_1} \cdot \mathbf{S}_{i+2d_1}) \\
 & +J_A (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+y} + \mathbf{S}_{i+d_1} \cdot \mathbf{S}_{i+d_1+y}) \\
 & +J_{Az} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+z} + \mathbf{S}_{i+d_1} \cdot \mathbf{S}_{i+d_1+z}) ], \quad (7.2)
 \end{aligned}$$



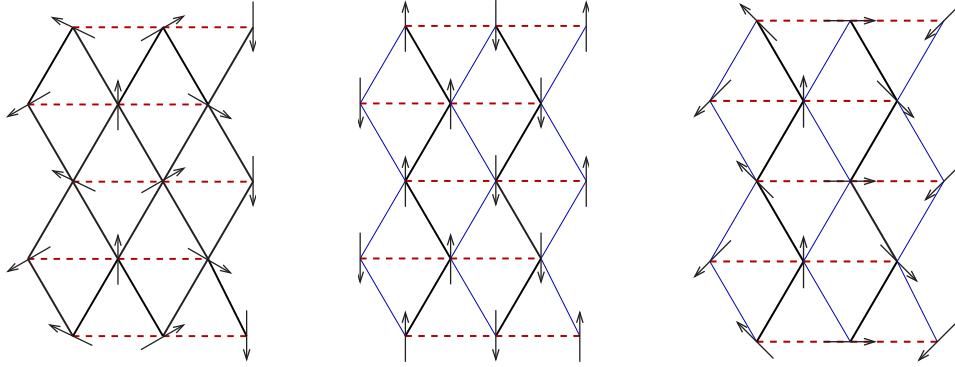
Rysunek 7.3: Oznaczenia oddziaływań i kątów w obliczeniach stanu podstawowego; układ spinów dla uporządkowania CE i FM.

gdzie:  $\mathbf{d}_1 = (\sqrt{3}/2, 1/2, 0)$ ,  $\mathbf{d}_2 = (\sqrt{3}/2, -1/2, 0)$ ,  $\mathbf{y} = (0, 1, 0)$  oraz  $\mathbf{z} = (0, 0, 1)$  (stała sieci  $a = 1$ ). W obliczeniach przyjęta została sieć trójkątów równobocznych (w rzeczywistości trójkąty są równoramienne). Oddziaływania magnetyczne są sfrustrowane w płaszczyźnie  $xy$ , zatem przy rozważaniu diagramu fazowego można dla uproszczenia pominąć oddziaływanie w kierunku  $z$  (dla dowolnej konfiguracji spinów w płaszczyźnie  $xy$ , która jest stanem podstawowym sfrustrowanego modelu klasycznego, stanem podstawowym pełnego modelu jest konfiguracja z naprzemiennym uporządkowaniem spinów w kierunku osi  $z$ ). Klasyczna energia na jedno miejsce w sieci lub dla jednego trójkąta z trzema różnymi oddziaływaniami pomiędzy spinami, jak na rys. 7.3 (a), dana jest wyrażeniem:

$$E = -J_{F1} \cos \theta_1 - J_{F2} \cos \theta_2 + J_A \cos(\theta_1 + \theta_2), \quad (7.3)$$



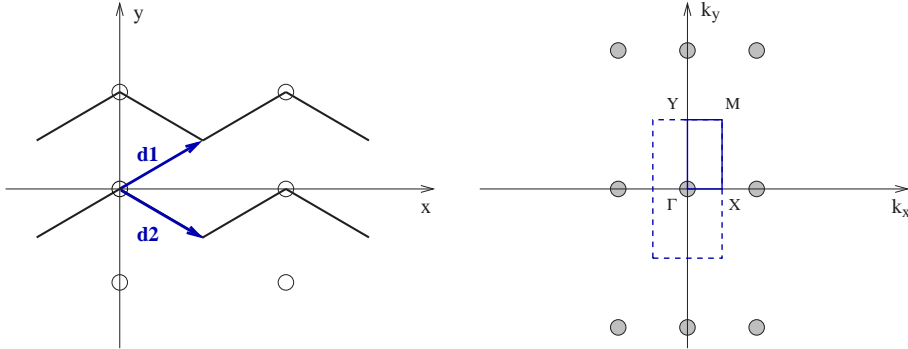
Rysunek 7.4: Klasyczny diagram fazowy dla modelu polaronowego (7.2) dla  $J_{F1} = 1$  i  $J_{Az} = 0$  (lewy rys.) oraz kąty pomiędzy spinami oddziałującymi ze stałą  $J_{F1}$  ( $\theta_1$ , linia ciągła) i  $J_{F2}$  ( $\theta_2$ , linia przerywana) dla  $J_A = 0.5$  (prawy rys.).



Rysunek 7.5: Schematyczne przedstawienie uporządkowania spinowego  $S = 7/2$  w modelu polaronowym manganitów (oznaczenia wiązań jak na rys. 7.2): (a) uporządkowanie spiralne dla równych wartości wszystkich stałych oddziaływań wymiennych,  $J_{F1} = J_{F2} = J_A$  (oddziaływania FM zostały oznaczone tak samo dla ilustracji wyższej symetrii sieci),  $\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ$ ; (b) faza CE; (c) uporządkowanie spiralne dla  $J_{F2} = 1/\sqrt{2} J_{F1}$  i  $J_A = J_{F1}$ ,  $\theta_1 = 45^\circ$ ,  $\theta_2 = 90^\circ$ .

gdzie  $\theta_1$  i  $\theta_2$  są kątami pomiędzy spinami oddziałującymi ze stałymi sprzężenia odpowiednio  $J_{F1}$  oraz  $J_{F2}$  [rys. 7.3 a]. Stała  $J_{F1}$  została w dalszej części przyjęta za jednostkę energii. Schemat 7.3 (b) pokazuje uporządkowanie typu CE i FM dla polaronów dla jednego trójkąta. Dla  $J_{F1} = J_{F2}$  i  $J_A < 0.5 J_{F1}$  stan podstawowy obliczony jako minimum energii (7.3) jest ferromagnetyczny, natomiast dla  $J_A > 0.5 J_{F1}$  otrzymuje się spiralne konfiguracje spinowe, przy czym  $\theta_1 = \theta_2$ . Suma tych kątów wzrasta i osiąga  $120^\circ$  dla  $J_{F1} = J_A$ . Uporządkowanie to jest pokazane na rys. 7.5 (a). Dla  $J_A \rightarrow \infty$  otrzymuje się stan ortogonalny  $\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$  znaleziony przez Efremowa *et al.* [86] w dużym zakresie parametrów mikroskopowych. Spiny są uporządkowane antyferromagnetycznie wzdłuż osi  $y$ , natomiast kąty wzdłuż wiązań ferromagnetycznych są równe  $90^\circ$ .

Przypadek  $J_{F1} = J_{F2}$  został już wcześniej przedyskutowany przez Konstantinidisa *et al.* [87]. Dla różnych wartości stałych oddziaływania ferromagnetycznego otrzymuje się diagram fazowy jak na rys. 7.4, z dużym obszarem stabilności uporządkowań typu FM i CE (w pełnym modelu z oddziaływaniem AF w kierunku osi  $z$  oznacza to fazę antyferromagnetyczną typu A). Oddziaływanie  $J_A$  niszczy porządek FM tym łatwiej, im mniejsza jest wartość stałej  $J_{F2}$ . Schemat uporządkowania CE dla fragmentu sieci jest pokazany na rys. 7.5 (b). Oddziaływanie ferromagnetyczne  $J_{F2}$  jest niekorzystne dla tego uporządkowania, gdyż w fazie CE ustawienie spinów oddziałujących ze stałą  $J_{F2}$  jest przeciwne. W miarę wzrostu  $J_A$  obszar stabilności fazy CE się powiększa.

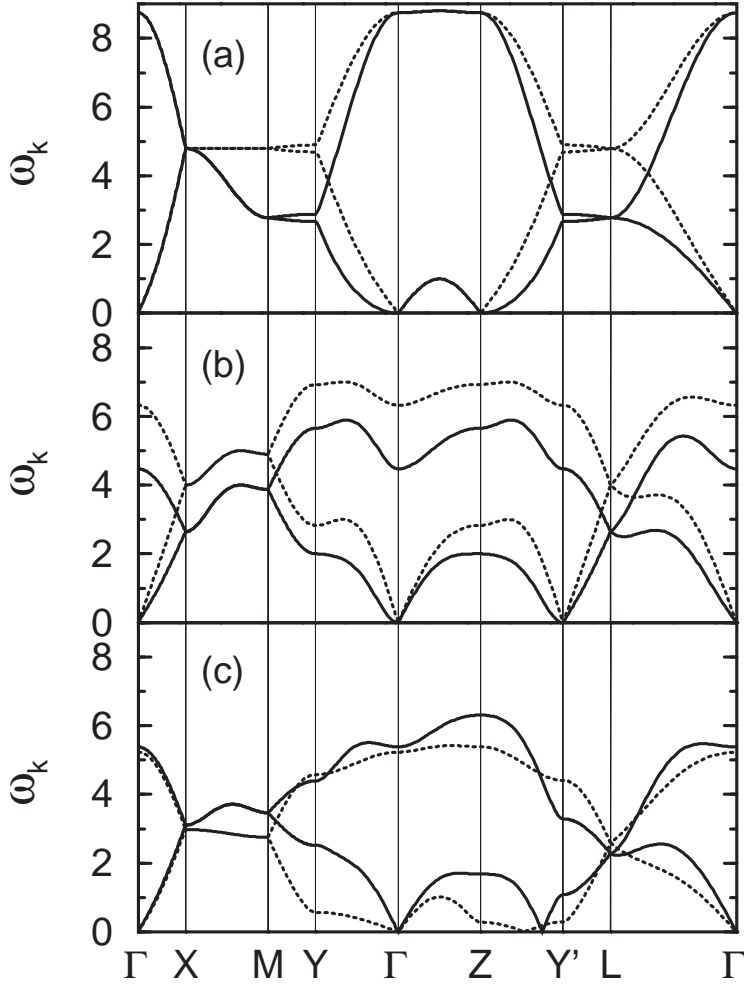


Rysunek 7.6: Lewy rys.: węzły sieci prostokątnej, ciągłe linie oznaczają oddziaływania ferromagnetyczne  $J_{F1}$ ; prawy rys.: sieć odwrotna z zaznaczoną pierwszą strefą Brillouina (linia przerywana) i ścieżką w przestrzeni pędów (tylko na płaszczyźnie  $xy$ ), dla której wykreślone zostały krzywe dyspersji magnonów. Oznaczenia punktów w strefie Brillouina:  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ,  $X = (\sqrt{3}\pi/3, 0, 0)$ ,  $M = (\sqrt{3}\pi/3, \pi, 0)$ ,  $Y = (0, \pi, 0)$ .

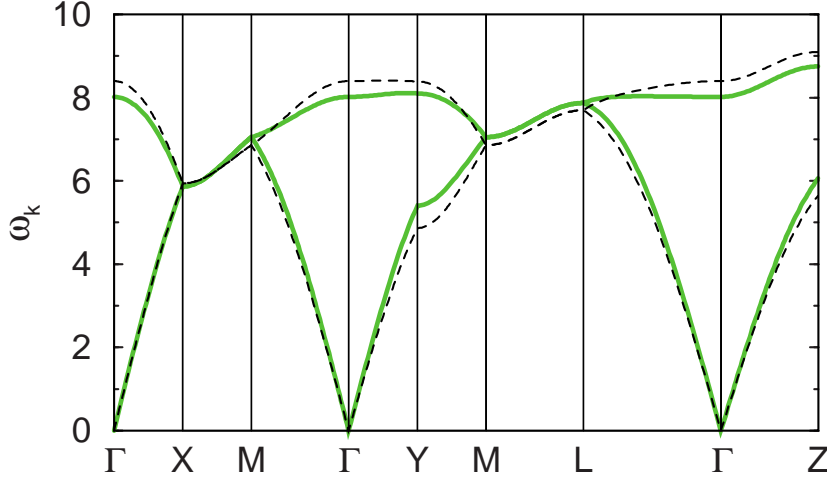
W pozostałym zakresie parametrów stabilne są fazy spiralne, przykładem takiego uporządkowania dla różnych stałych oddziaływań FM i tym samym różnych kątów  $\theta_1$  i  $\theta_2$  jest konfiguracja pokazana na rys. 7.5 (c). Stan podstawowy dąży do uporządkowania typu CE dla  $J_A \rightarrow \infty$  – nierówność stałych FM sprawia, że układ zamiast symetrycznego stanu ortogonalnego wybiera ferromagnetyczny porządek dla wiązań silniejszych. Wartości stałych wymiany otrzymane z obliczeń *ab initio* [42],  $J_{F1} = 14$  meV,  $J_{F2} = 12$  meV ( $0.86 J_{F1}$ ) i  $J_A = 5$  meV ( $0.36 J_{F1}$ ) wskazują na stan ferromagnetyczny w płaszczyźnie, w przeciwieństwie do danych doświadczalnych. Jednak podobne obliczenia dla  $\text{LaMnO}_3$  [42] pokazują znaczne zaniżenie wartości stałych AF w stosunku do eksperymentu czy obliczeń metodą CI dla klastrów, podczas gdy wartości stałych FM są znacznie lepiej zgodne. Można zatem sądzić, że wartości  $J_{AF}$  są w rzeczywistości większe. Wtedy stanem podstawowym byłby stan spiralny, być może bliższy fazie CE niż fazie FM. Średnie sprzężenie antyferromagnetyczne pomiędzy płaszczyznami wynosi według tych samych obliczeń  $J_{Az} = 8$  meV ( $0.57 J_{F1}$ ).

### 7.3 Wzbudzenia spinowe dla różnych wartości oddziaływań magnetycznych

Liniovne fale spinowe zostały obliczone, tak jak w poprzednim rozdziale, przez wykorzystanie transformacji Holsteina-Primakoffa i diagonalizację hamiltoni-



Rysunek 7.7: Fale spinowe dla modelu polaronów Zenera, parametry: (a) faza  $A$ -AF ,  $J_A = 0$ ,  $J_{F2} = 0.95$  (linia przerywana),  $J_A = 0.487$ ,  $J_{F2} = 0.95$  (linia ciągła); (b) faza  $CE$  ,  $J_A = 1.0$ ,  $J_{F2} = 0$  (linia przerywana),  $J_{F2} = 0.5$  (linia ciągła); (c) fazy spiralne,  $J_A = 0.2$ ,  $J_{F2} = 0.2$  ( $\theta_1 \simeq 11^\circ$  i  $\theta_2 \simeq 84^\circ$ , linia przerywana),  $J_A = 1$ ,  $J_{F2} = 1/\sqrt{2}$  ( $\theta_1 = 45^\circ$  i  $\theta_2 = 90^\circ$ , linia ciągła). Dla wszystkich wzbudzeń  $J_{Az} = 0.5$ ; przyjęto  $S = 1$  i jednostkę energii  $J_{F1} = 1$ . Oznaczenia punktów w strefie Brillouina:  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ,  $X = (\sqrt{3}\pi/3, 0, 0)$ ,  $M = (\sqrt{3}\pi/3, \pi, 0)$ ,  $Y = (0, \pi, 0)$ ,  $Z = (0, 0, \pi)$ ,  $Y' = (0, \pi, \pi)$ ,  $L = (\sqrt{3}\pi/3, \pi, \pi)$ .



Rysunek 7.8: Porównanie krzywych dyspersji magnonów dla układu efektywnych spinów  $S = 7/4$  na jonach manganu (faza typu DIM), w granicy dużego sprzężenia pomiędzy spinami tworzącymi dimer, oraz układu efektywnych spinów  $S = 7/2$  na sieci trójkątnej, bez frustracji oddziaływań. Parametry, faza DIM:  $S = 7/4$ , wartości oddziaływań  $J_{Fd} = 1000$ ,  $J_{Fm} = 0.5$ ,  $J_A = J_{Az} = 1$ ; model polaronów  $S = 7/2$ ,  $J_A = -J_{F1} = J_{F2} = 0.2$ ,  $J_{Az} = 0.5$ , Oznaczenia punktów w strefie Brillouina (w celu porównania wyników przyjęta jest ścieżka taka jak w rozdziale 6):  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ,  $X = (\pi/4, \pi/4, 0)$ ,  $M = (\pi/2, 0, 0)$ ,  $Y = (-\pi/4, \pi/4, 0)$ ,  $L = (\pi/2, 0, \pi/2)$ ,  $Z = (0, 0, \pi/2)$ .

anu Heisenberga (7.2) w przybliżeniu kwadratowym. W rozważanej sieci polaronów (rys. 7.2) można wyróżnić dwie nierównocenne pozycje (jest to zatem układ dwóch podsieci prostokątnych, rys. 7.6, stąd do obliczeń wprowadzone zostały dwa operatory bozonowe i otrzymane zostały dwie energie wzbudzenia dla każdego wektora  $\mathbf{k}$ . Największa dyspersja występuje dla uporządkowania FM w płaszczyźnie. W przypadku, gdy  $J_{F2} = J_{F1}$  symetria układu jest wyższa i do wyprowadzenia wzbudzeń wystarcza jeden bozon, co prowadzi do jednej wartości energii wzbudzenia dla każdego wektora  $\mathbf{k}$  [87]. Gdy oba sprzężenia FM nieco się różnią (jak dla  $J_{F2} = 0.95 J_{F1}$  na rys. 7.7 (a)), otwiera się przerwa wzdłuż granicy strefy Brillouina  $M-Y$ . Kiedy układ zbliża się do granicy faz między uporządkowaniem FM a spiralnym, następuje mięknięcie modu wzdłuż kierunku  $\Gamma-Y$ . Podobne zachowanie zostało stwierdzone dla fazy CE [rys. 7.7 (b)], gdy oddziaływanie  $J_{F2} = 0.5 J_{F1}$ .



## 7.4 Porównanie rezultatów z modelem efektywnych spinów na jonach manganu

Model polaronowy dla fazy CE jest modelem sieci sfrustrowanej, co jest zasadniczą różnicą w stosunku do rozpatrywanego w poprzednim rozdziale modelu sieci z efektywnymi spinami na jonach manganu, kiedy założone były sprzężenia magnetyczne zgodne z równowagowym kierunkiem spinów. Okazuje się, że różnica przyjętych podstawowych oddziałujących jednostek spinowych nie ma zasadniczego znaczenia przy wyznaczaniu wzbudzeń. Rysunek 7.8 pokazuje porównanie dyspersji magnonów otrzymanych dla dimerów z efektywnymi spinami na jonach manganu przy dużej wartości oddziaływania pomiędzy spinami tworzącymi dimer ( $J_{Fd} = 1000$ ), oraz w modelu polaronowym. Dla tego ostatniego modelu przyjęte zostały stałe oddziaływań wymiennych zgodne z ustawieniami spinów w fazie CE, czyli usunięta została frustracja (stała  $J_{F1}$  zmieniła znak). Otrzymane energie wzbudzeń dla polaronów mają bardzo podobny kształt do dwóch modów niskoenergetycznych dla modelu z mniejszymi spinami. Powyższy wynik pokazuje, że zaprezentowane dwa różne podejścia mikroskopowe do opisu wzbudzeń spinowych w domieszkowanych manganitach mogą prowadzić do zbliżonych rezultatów.



# Rozdział 8

## Podsumowanie

W rozprawie zostały wykonane obliczenia modelowe opisujące oddziaływania spinowe i spinowo-orbitalne w manganitach.

W rozdziale pierwszym opisane zostały najważniejsze wyniki doświadczalne, pokazujące różnorodność występujących uporządkowań magnetycznych, ładunkowych i orbitalnych w tej grupie związków. Obserwacje pokazują istnienie zależności pomiędzy tymi uporządkowaniami i konieczność uwzględnienia różnych typów oddziaływań w modelu mikroskopowym. Model taki, będący podstawą wykonania obliczeń zaprezentowanych w pracy, został przedstawiony w rozdziale drugim.

W rozdziale 3 opisane są wyniki obliczeń dotyczących uporządkowania magnetycznego i orbitalnego w  $\text{LaMnO}_3$ , w oparciu o model nadwymiany uwzględniający spektrum poziomów energetycznych jonu manganu i stany orbitalne elektronów biorących udział w procesach nadwymiany. Uzyskane zostały wartości stałych oddziaływań wymiennych w zależności od uporządkowania orbitalnego, a także oszacowana temperatura Néela; otrzymane rezultaty są zgodne z wartościami eksperymentalnymi. Oszacowanie wartości stałej oddziaływań Jahna-Tellera w oparciu o wartość temperatury przejścia strukturalnego sugeruje istotną rolę tego efektu (oprócz procesów nadwymiany) dla formowania się stanów uporządkowanych orbitalnie.

Badania dotyczące wzbudzeń spinowych i spinowo-orbitalnych w modelu nadwymiany dla fazy antyferromagnetycznej w  $\text{KCuF}_3$ , o spinie  $S = 1/2$  i konfiguracji elektronowej  $d^9$  na jonie miedzi, oraz dla fazy antyferromagnetycznej w  $\text{LaMnO}_3$  zostały wykonane z wykorzystaniem reprezentacji Holsteina-Primakoffa operatorów spinowych i orbitalnych. Pokazano, że poprawki kwantowe niszczą uporządkowanie dalekozasięgowe w  $\text{KCuF}_3$  w pobliżu punktu przejścia pomiędzy fazami antyferromagnetycznymi z obsadzonymi orbitalami  $|x\rangle$  lub  $|z\rangle$ . Uporządkowanie to daje się jednak ustabilizować, gdy uwzględnione są procesy typu *charge transfer* w modelu nadwymiany.

Podobnie, porządek dalekozasięgowy w  $\text{LaMnO}_3$  byłby niestabilny z uwagi na duże fluktuacje kwantowe w sytuacji, gdyby cała nadwymiana pochodziła ze wzbudzeń elektronów  $e_g$ . Oddziaływania AF pochodzące od elektronów  $t_{2g}$  stabilizują jednak porządek dalekozasięgowy w tym przypadku, pomimo istotnego sprzężenia wzbudzeń spinowych i spinowo-orbitalnych. Również i w tym przypadku porządek dalekozasięgowy jest dodatkowo stabilizowany przez procesy nadwymiany typu *charge transfer*.

W rozdziale 5 pokazane są wyniki obliczeń dotyczących wpływu oddziaływań kulombowskich, Jahn-Tellera i nadwymiany na uporządkowanie ładunkowe i orbitalne oraz stabilność fazy CE. Obliczenia wykonane zostały w efektywnym modelu ze stopniami swobody pochodzącymi od jonów manganu, w przybliżeniu średniego pola. Po wyznaczeniu energii dla fazy F (ferromagnetycznej), fazy C (z taką samą liczbą wiązań ferro- i antyferromagnetycznych co faza CE) oraz fazy G-AF wyznaczono diagramy fazowe w przestrzeni parametrów modelu. Wyniki pokazują, że faza CE porządkuje się ładunkowo i orbitalnie w obecności oddziaływań międzywęzłowych typu kulombowskiego lub pochodzących od dystorsji związanych z efektem Jahn-Tellera; do uzyskania jej stabilności konieczne jest uwzględnienie procesów nadwymiany.

Obliczenia wzbudzeń magnetycznych dla kilku możliwych modeli związków domieszkowanych ( $x = 0.5$ ) zostały zaprezentowane w rozdziale 6 w ramach modelu uwzględniającego efektywne oddziaływania spinowe pomiędzy jonami manganu. Uzyskano relacje dyspersji fal spinowych oraz poprawki kwantowe dla fazy CE z uporządkowaniem ładunkowym oraz fazy dimerowej z naprzemiennym silnym i słabym sprzężeniem ferromagnetycznym pomiędzy jonami manganu. Ustalono, że modele te prowadzą do podobnych relacji dyspersji magnonów, wobec czego eksperymentalne ich rozróżnienie może być trudne.

Badania rozszerzono o modele uwzględniające jony tlenu i postulujące tworzenie polaronów Zenera o spinie  $S = 7/2$  (rozdział 7). Przebadany został klasyczny diagram fazowy oraz wzbudzenia spinowe w modelu polaronowym. Zostało sprawdzone, że po usunięciu frustracji w modelu polaronowym dla fazy CE (czyli przyjęciu takich znaków stałych oddziaływań wymiennych, że stabilizowany jest porządek CE dla każdej pary spinów) wzbudzenia spinowe są bardzo podobne do uzyskanych w modelu z efektywnymi spinami na jonach manganu (struktura dimerowa) dla dużych wartości stałej oddziaływań wewnątrz dimeru. Pozwala to sądzić, że oba podejścia mikroskopowe mogą prowadzić do uzyskania bardzo zbliżonych do siebie krzywych dyspersji magnonów. Ostateczna weryfikacja parametrów w rozważanych modelach będzie jednak możliwa dopiero w przyszłości, gdy pomiar wzbudzeń magnonowych w fazie CE i pokrewnych okaże się możliwy.

Podsumowując, przeprowadzone badania wykazały, że szereg własności magnetycznych związku  $\text{LaMnO}_3$  oraz związków o domieszkowaniu  $x = 0.5$  można dobrze, ilościowo opisać stosując przybliżenie średniego pola dla operatorów kontrolujących uporządkowanie orbitalne. Można w tej sytuacji uznać, że obserwowane fazy A-AF dla  $x = 0$  oraz CE dla  $x = 0.5$  są wynikiem konkretnych uporządkowań orbitalnych, które wybierają określony typ oddziaływań magnetycznych z konkurującymi ze sobą oddziaływaniami nadwymiany i podwójnej wymiany. Poprawki do tego opisu mogą wynikać z istniejących sprzężeń wzbudzeń magnetycznych i orbitalnych pokazanych w niniejszej pracy.



# Dodatek A

## Teoria liniowych fal spinowych

Dodatek ten objaśnia ogólną procedurę obliczania wzbudzeń spinowych (*magnonów*) dla układów spinów z zadanymi oddziaływaniami i statyczną konfiguracją równowagową [88]. Stan podstawowy kwantowych układów spinowych nie jest znany dokładnie, wobec czego punktem wyjścia do obliczeń wzbudzeń jest stan przybliżony (stan o najniższej energii dla układu spinów klasycznych oddziałujących tak samo jak system kwantowy). *Poprawki kwantowe* wynikające z tzw. „drgań zerowych” układu stanowią korektę w stosunku do założonego stanu klasycznego i pozwalają uzyskać pewne informacje o stanie podstawowym układu kwantowego. W szczególności pozwalają one ustalić czy stan z uporządkowaniem dalekozasięgowym jest stabilny.

### A.1 Hamiltonian spinowy i stan podstawowy

Układ oddziałujących spinów, w przypadkach gdy posiada stan podstawowy z uporządkowaniem dalekozasięgowym, często musi zostać podzielony na kilka podsieci; podział ten należy przeprowadzić w taki sposób, aby współczynniki  $F_{Pi,Qj}$  określające oddziaływanie między dwoma spinami, jednym należącym do podsieci  $P$ , w położeniu  $i$  ( $S_{Pi}$ ), i drugim należącym do podsieci  $Q$ , znajdującym się w położeniu  $j$  ( $S_{Qj}$ ), były funkcjami wyłącznie wektorów różnicy położenia tych spinów,  $F_{Pi,Qj} = F_{PQ}[\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j]$ . Najbardziej ogólne oddziaływanie między parami spinów, dla którego można wyprowadzić fale spinowe opisaną tutaj metodą [88], może być wyrażone w formie:

$$\sum_{\alpha\beta} S_{Pi}^{\alpha} T_{Pi,Qj}^{\alpha\beta} S_{Qj}^{\beta},$$

W obecnej pracy jedynym rozpatrywanym oddziaływaniem pomiędzy spinami jest oddziaływanie Heisenberga:

$$H = \sum_{ij} J_{P_i, Q_j} \vec{S}_{P_i} \cdot \vec{S}_{Q_j}. \quad (\text{A.1})$$

Wyrażenie to wygodnie zapisać przy pomocy operatorów podwyższających i obniżających spin  $S_{P_i}^+$  i  $S_{P_i}^-$ , korzystając z transformacji:

$$\begin{aligned} S_{P_i}^x &= \frac{1}{2} (S_{P_i}^+ + S_{P_i}^-), \\ S_{P_i}^y &= \frac{-i}{2} (S_{P_i}^+ - S_{P_i}^-), \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

gdzie  $S_{P_i}^x, S_{P_i}^y, S_{P_i}^z$  są składowymi spinu  $\vec{S}_{P_i}$  w lokalnym układzie współrzędnych takim, że oś  $z$  jest skierowana zgodnie z ustawieniem spinu w klasycznym stanie podstawowym. Hamiltonian Heisenberga można zatem wyrazić w postaci:

$$\begin{aligned} H = \sum_{P_i, Q_j} [ &U_{P_i, Q_j}^{++} S_{P_i}^+ S_{Q_j}^+ + U_{P_i, Q_j}^{+-} S_{P_i}^+ S_{Q_j}^- \\ &+ U_{P_i, Q_j}^{-+} S_{P_i}^- S_{Q_j}^+ + U_{P_i, Q_j}^{--} S_{P_i}^- S_{Q_j}^- + U_{P_i, Q_j}^{zz} S_{P_i}^z S_{Q_j}^z ], \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

która definiuje współczynniki  $U_{P_i, Q_j}$ . Diagonalizacja tego hamiltonianu zależy od konkretnych oddziaływań opisanych współczynnikami  $U_{AB}^{\alpha\beta}$ .

### Przykład - izotropowy antyferromagnetyk.

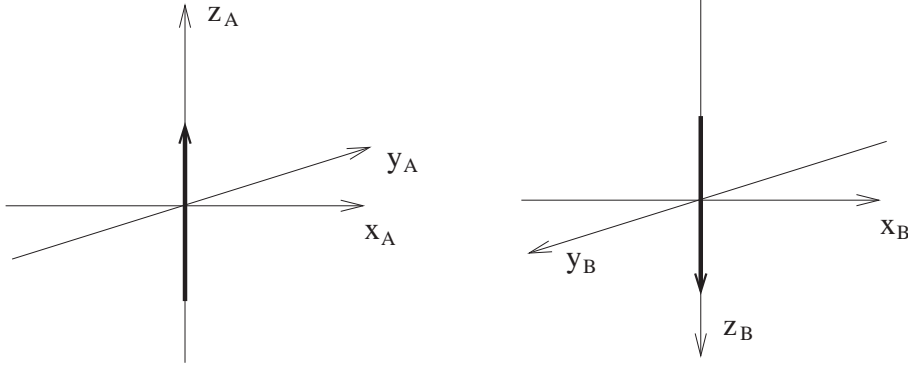
Dla antyferromagnetyka z takimi samymi oddziaływaniami  $J$  dla każdej pary sąsiadujących spinów  $\langle ij \rangle$ :

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (\text{A.4})$$

można przeprowadzić obliczenia wyróżniając dwie podsieci, spinów „w górę” ( $A$ ) i „w dół” ( $B$ ), wprowadzając dwa operatory bozonowe [89]. Można jednak wybrać nieco inną technikę [90] korzystając z tego, że spin oddziałuje tak samo z najbliższymi sąsiadami niezależnie od swojego ustawienia – do opisu układu nie trzeba wówczas wprowadzać podsieci. Lokalne układy współrzędnych dla spinów  $\vec{S}_i$  na podsieciach  $A, B$  mogą zostać wybrane jak na rys. A.1: Iloczyn skalarny

$$\vec{S}_{A_i} \cdot \vec{S}_{B_j} = S_{A_i}^x S_{B_j}^x + S_{A_i}^y S_{B_j}^y + S_{A_i}^z S_{B_j}^z \quad (\text{A.5})$$





Rysunek A.1: Wybór lokalnego układu współrzędnych dla spinów na dwóch podsieciach antyferromagnetyka.

można zapisać za pomocą składowych spinu w lokalnych układach współrzędnych; jeżeli  $x, y, z$  są wybrane jako zgodne z kierunkami  $x_a, y_a, z_a$ , wtedy:

$$S_{Bj}^{x_b} = S_{Bj}^x, \quad S_{Bj}^{y_b} = -S_{Bj}^y, \quad S_{Bj}^{z_b} = -S_{Bj}^z \quad (\text{A.6})$$

i wyrażenie (A.5) przybiera postać:

$$\vec{S}_{Ai} \cdot \vec{S}_{Bj} = S_{Ai}^{x_a} S_{Bj}^{x_b} - S_{Ai}^{y_a} S_{Bj}^{y_b} - S_{Ai}^{z_a} S_{Bj}^{z_b}, \quad (\text{A.7})$$

a po wprowadzeniu operatorów  $S_i^+$  i  $S_i^-$

$$\vec{S}_{Ai} \cdot \vec{S}_{Bj} = \frac{1}{2} (S_{Ai}^+ S_{Bj}^+ + S_{Ai}^- S_{Bj}^-) - S_{Ai}^z S_{Bj}^z. \quad (\text{A.8})$$

Teraz można skorzystać z symetrii postaci oddziaływania względem podsieci i opuścić wskaźniki  $A$  i  $B$ ; ostatecznie hamiltonian dla antyferromagnetyka przybiera postać:

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^+ + S_i^- S_j^-) - S_i^z S_j^z. \quad (\text{A.9})$$

Taka transformacja hamiltonianu była kilkakrotnie wykorzystana w rozpatrywanych układach spinowych; liczba podsieci była uwarunkowana symetrią oddziaływań spinowych w poszczególnych fazach.

## A.2 Przybliżenie liniowych fal spinowych

Dokładna reprezentacja składowych operatora spinu przez operatory bozonowe została podana przez Holsteina i Primakoffa [91]:

$$S_{Pi}^z = S_P - a_{Pi}^\dagger a_{Pi}, \quad (\text{A.10})$$

$$S_{P_i}^+ = (2S_P - a_{P_i}^\dagger a_{P_i})^{1/2} a_{P_i}, \quad (\text{A.11})$$

$$S_i^- = a_{P_i}^\dagger (2S_P - a_{P_i}^\dagger a_{P_i})^{1/2}. \quad (\text{A.12})$$

Pierwsza z relacji pokazuje, że kreacja bozonu oznacza wychylenie spinu ze stanu  $S_{P_i}^z = S_P$ . W stanach, w których liczba wzbudzonych spinów jest mała w porównaniu do wszystkich możliwych wzbudzeń,  $2NS_P$ , gdzie  $N$  jest liczbą wszystkich spinów, średnia wartość  $2S_P - a_{P_i}^\dagger a_{P_i}$  może być przybliżona przez  $2S_P$ :

$$S_{P_i}^+ \simeq \sqrt{2S_P} a_{P_i}, \quad S_{P_i}^- \simeq \sqrt{2S_P} a_{P_i}^\dagger. \quad (\text{A.13})$$

Po wstawieniu reprezentacji A.10 i A.13 do wyrażenia (A.3) i oraz pominięciu wyrazów stałych i wyższego rzędu, hamiltonian kwadratowy dla całego układu przybiera postać:

$$\begin{aligned} H = \sum_{P_i, Q_j} 2\sqrt{S_P S_Q} & \left[ U_{P_i, Q_j}^{++} a_{P_i} a_{Q_j} + U_{P_i, Q_j}^{+-} a_{P_i} a_{Q_j}^\dagger \right. \\ & \left. + U_{P_i, Q_j}^{-+} a_{P_i}^\dagger a_{Q_j} + U_{P_i, Q_j}^{--} a_{P_i}^\dagger a_{Q_j}^\dagger \right] \\ & - U_{P_i, Q_j}^{zz} \left[ S_P a_{Q_j}^\dagger a_{Q_j} + S_Q a_{P_i}^\dagger a_{P_i} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

### A.3 Transformacja hamiltonianu do postaci diagonalnej i obliczenie energii wzbudzeń

Wykorzystując symetrię translacyjną sieci można dalej uprościć hamiltonian wykonując transformację Fouriera operatorów bozonowych:

$$\begin{aligned} a_{P_i} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i] a_{P\mathbf{k}}, \\ a_{P_i}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i] a_{P\mathbf{k}}^\dagger. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Transformacja ta pozwala zastąpić hamiltonian (A.14) sumą hamiltonianów zależnych od wektorów  $\mathbf{k}$  i  $-\mathbf{k}$ :

$$H = H_0 + \sum_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}}, \quad (\text{A.16})$$

gdzie:

$$\begin{aligned} H_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}} = \sum_{P, Q} & \left[ A_{PQ}(\mathbf{k}) a_{P\mathbf{k}}^\dagger a_{Q\mathbf{k}} + A_{PQ}(-\mathbf{k}) a_{P-\mathbf{k}}^\dagger a_{Q-\mathbf{k}} \right. \\ & \left. + B_{PQ}(\mathbf{k}) a_{P\mathbf{k}}^\dagger a_{Q-\mathbf{k}}^\dagger + \tilde{B}_{PQ}(-\mathbf{k}) a_{P-\mathbf{k}} a_{Q\mathbf{k}} \right], \end{aligned}$$

$$H_0 = \sum_{p,q} [A_{PQ}(\mathbf{0})a_{P\mathbf{0}}^\dagger a_{Q\mathbf{0}} + \frac{1}{2}B_{PQ}(\mathbf{0})a_{P\mathbf{0}}^\dagger a_{Q-\mathbf{0}}^\dagger + \frac{1}{2}\tilde{B}_{PQ}(-\mathbf{0})a_{P\mathbf{0}}a_{Q\mathbf{0}}], \quad (\text{A.17})$$

gdzie  $\tilde{B}_{PQ}$  oznacza sprzężenie zespolone elementu  $B_{PQ}$ . Macierze  $A_{pq}(\mathbf{k})$  i  $B_{pq}(\mathbf{k})$  zależą od konfiguracji i oddziaływań układu spinów:

$$\begin{aligned} A_{PQ}(\mathbf{k}) &= 2\sqrt{S_P S_Q} \sum_{j \in Q} U_{P_i, Q_j}^{-+} \exp\{i\mathbf{k}[\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j]\} - \delta_{PQ} \sum_{Q'} S_{Q'} \sum_{j \in Q'} U_{P_i, Q'_j}^{zz}, \\ B_{PQ}(\mathbf{k}) &= 2\sqrt{S_P S_Q} \sum_{j \in Q} U_{P_i, Q_j}^{-} \exp\{i\mathbf{k}[\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j]\}. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Komutator operatorów  $(a_{\mathbf{k}})$  z hamiltonianem (nawias oznacza wektor złożony z operatorów  $a_{P\mathbf{k}}$  dla wszystkich podsieci), można wyrazić za pomocą macierzy  $A(\mathbf{k})$  oraz  $B(\mathbf{k})$ :

$$\left[ H, \begin{pmatrix} a_{-\mathbf{k}}^\dagger \\ a_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \right] = \begin{pmatrix} \tilde{A}(-\mathbf{k}) & \tilde{B}(-\mathbf{k}) \\ -B(\mathbf{k}) & -A(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{-\mathbf{k}}^\dagger \\ a_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.19})$$

Należy teraz znaleźć transformację unitarną,

$$\exp\{-iS_{\mathbf{k}}\} H_{\mathbf{k},-\mathbf{k}} \exp\{iS_{\mathbf{k}}\},$$

sprowadzającą hamiltonian (A.17) do postaci diagonalnej w nowych operatorach bozonowych  $b_{N\mathbf{k}}$ :

$$H_{\mathbf{k},-\mathbf{k}} = H_{\mathbf{k},-\mathbf{k}}^0 + \sum_n \lambda_{N\mathbf{k}} b_{N\mathbf{k}}^\dagger b_{N\mathbf{k}} + \sum_n \lambda_{N-\mathbf{k}} b_{N-\mathbf{k}}^\dagger b_{N-\mathbf{k}}, \quad (\text{A.20})$$

gdzie index  $N$  przybiera wartości od 1 do  $R$  ( $R$  jest liczbą podsieci). Operatory  $b_{\mathbf{k}}$  muszą być liniowymi kombinacjami operatorów  $a_{\mathbf{k}}$ , transformację pomiędzy nimi można zapisać w postaci równania macierzowego:

$$\begin{pmatrix} b_{\mathbf{k}}^\dagger \\ b_{-\mathbf{k}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}}^\dagger \\ a_{-\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.21})$$

gdzie macierz transformacji:

$$M = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}, \quad (\text{A.22})$$

nie jest unitarna, ale spełnia relację  $MPM^\dagger P = 1$ , gdzie

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.23})$$

Własności macierzy  $M$  wynikają z relacji komutacji dla bozonów [88].

Z założonej diagonalnej postaci hamiltonianu w zmiennych  $(b_{\mathbf{k}})$ : wynika komutator:

$$\left[ H, \begin{pmatrix} b_{\mathbf{k}}^\dagger \\ b_{-\mathbf{k}} \end{pmatrix} \right] = \begin{pmatrix} (\lambda_{\mathbf{k}}) & 0 \\ 0 & (-\lambda_{-\mathbf{k}}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{\mathbf{k}}^\dagger \\ b_{-\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.24})$$

Po skorzystaniu z transformacji A.21 i równania (A.19) otrzymuje się równanie, z którego można obliczyć energie wzbudzeń spinowych oraz macierz transformacji  $M$ :

$$\begin{pmatrix} (\lambda_{\mathbf{k}}) & 0 \\ 0 & (-\lambda_{-\mathbf{k}}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{A}(\mathbf{k}) & \tilde{B}(\mathbf{k}) \\ -B(-\mathbf{k}) & -A(-\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (\text{A.25})$$

Po wykonaniu obliczeń otrzymuje się zbiór dodatnich i ujemnych liczb, pozostaje uzyskać warunki pozwalające sprawdzić, czy dana wartość  $\lambda_N$  odpowiada  $\lambda_{N\mathbf{k}}$  czy  $-\lambda_{N-\mathbf{k}}$ . Niech  $(x, y)$  oznacza dowolny wiersz macierzy  $M$ . Można pokazać, że

$$xx^\dagger - yy^\dagger = \pm 1, \quad (\text{A.26})$$

gdzie dolny znak odpowiada wartości  $\lambda$  należącej do zbioru  $(\lambda_{\mathbf{k}})$ , natomiast dolny znak do  $(-\lambda_{-\mathbf{k}})$ . Korzystając z tego rezultatu można sprawdzić, czy otrzymane energie wzbudzeń są dodatnie i tym samym, czy stan podstawowy został wybrany poprawnie [88].

## A.4 Poprawki kwantowe do energii stanu podstawowego i magnetyzacji

Hamiltonian  $H_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}}^0$  (A.20) może być wyrażony w postaci [88]:

$$\begin{aligned} H_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}}^0 &= -\text{Tr} [\lambda_{\mathbf{k}} \beta \beta^\dagger + \lambda_{-\mathbf{k}} \gamma \gamma^\dagger] \\ &= -\sum_N \lambda_{\mathbf{k}}^N \sum_M |\beta_{NM}|^2 - \sum_N \lambda_{-\mathbf{k}}^N \sum_M |\gamma_{NM}|^2 \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Energia układu jest obniżona w stosunku do energii klasycznego stanu podstawowego. Poprawki kwantowe do wartości  $\langle S^z \rangle$  dane są wzorem [88]:

$$\delta S_P = \sum_i a_{Pi}^\dagger a_{Pi} = \sum_{\mathbf{k}} a_{P\mathbf{k}}^\dagger a_{P\mathbf{k}} \quad (\text{A.28})$$

lub

$$\delta S_{P\mathbf{k}} = \sum_N (|\beta_{NP}(\mathbf{k})|^2 + |\gamma_{NP}(\mathbf{k})|^2). \quad (\text{A.29})$$

## Dodatek B

# Macierze $A(\mathbf{k})$ i $B(\mathbf{k})$ w obliczeniach magnonów dla domieszkowanych manganitów

Poniżej wypisane są macierze  $A(\mathbf{k})$  i  $B(\mathbf{k})$ , zdefiniowane w dodatku A (A.18), dla rozważanych w rozdziałach 6 i 7 układów spinowych.

### B.1 Fazy CO i DIM

Diagonalne elementy macierzy  $A(\mathbf{k})$  zawierają sumy iloczynów stałych oddziaływań magnetycznych i wartości spinu, z którym występuje oddziaływanie, natomiast elementy pozadiagonalne zależą od wartości stałych oddziaływań ferromagnetycznych:

$$\frac{A(\mathbf{k})}{\sqrt{S_1 S_2}} = \begin{pmatrix} D_{S_1} & -J_{Fd} e^{ik_y} & 0 & J_{Fm} e^{-ik_x} \\ -J_{Fd} e^{-ik_y} & D_{S_2} & -J_{Fm} e^{ik_y} & 0 \\ 0 & -J_{Fm} e^{-ik_y} & D_{S_1} & -J_{Fd} e^{ik_x} \\ -J_{Fm} e^{ik_x} & 0 & -J_{Fd} e^{-ik_x} & D_{S_2} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.1})$$

gdzie

$$D_{S_1} = \frac{1}{\sqrt{S_1 S_2}} [S_2 (J_{Fd} + J_{Fm} + 2J_A) + 2S_1 J_{A_z}],$$
$$D_{S_2} = \frac{1}{\sqrt{S_1 S_2}} [S_1 (J_{Fd} + J_{Fm} + 2J_A) + 2S_2 J_{A_z}].$$

Dla fazy CE zachodzą równości:

$$J_{Fd} = J_{Fm}, \quad S_1 = 3/2, \quad S_2 = 2,$$

natomiast dla faz dimerowych  $S_1 = S_2 = 7/4$ . Elementy macierzy  $B(\mathbf{k})$  są zależne od wartości oddziaływań antyferromagnetycznych:

$$\frac{B(\mathbf{k})}{\sqrt{S_1 S_2}} = \begin{pmatrix} \frac{2S_1}{\sqrt{S_1 S_2}} J_{Az} \cos k_z & J_A e^{ik_x} & 0 & J_A e^{-ik_y} \\ J_A e^{-ik_x} & \frac{2S_2}{\sqrt{S_1 S_2}} J_{Az} \cos k_z & J_A e^{ik_x} & 0 \\ 0 & J_A e^{-ik_x} & \frac{2S_1}{\sqrt{S_1 S_2}} J_{Az} \cos k_z & J_A e^{ik_y} \\ J_A e^{ik_y} & 0 & J_A e^{-ik_y} & \frac{2S_2}{\sqrt{S_1 S_2}} J_{Az} \cos k_z \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

## B.2 Polarony $S = 7/2$

Elementy macierzy A( $\mathbf{k}$ ):

$$A_{11}(\mathbf{k}) = A_{22}(\mathbf{k}) = 2S [J_{F1} \cos \theta_1 + J_{F2} \cos \theta_2 - J_A \cos(\theta_1 + \theta_2) + J_{Az}],$$

$$A_{12}(\mathbf{k}) = \tilde{A}_{21}(\mathbf{k}) = -S \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x\right) [J_{F1} e^{-ik_y/2} (1 + \cos \theta_2) + J_{F2} e^{ik_y/2} (1 + \cos \theta_1)].$$

Elementy macierzy B( $\mathbf{k}$ ):

$$B_{11}(\mathbf{k}) = B_{22}(\mathbf{k}) = S [1 - \cos(\theta_1 + \theta_2)] J_A \cos k_y + 2S J_{Az} \cos k_z,$$

$$B_{12}(\mathbf{k}) = B_{21}(-\mathbf{k}) = -S \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x\right) [J_{F1} e^{-ik_y/2} (1 - \cos \theta_2) + J_{F2} e^{ik_y/2} (1 - \cos \theta_1)].$$

## Dodatek C

# Obliczenia wzbudzeń spinowo-orbitalnych

Do wyznaczenia wzbudzeń spinowo-orbitalnych konieczna jest znajomość komutatorów zarówno dla operatorów bozonowych odpowiadających wzbudzeniom spinowym ( $a_m$ ) jak i dla operatorów złożonych  $a_m b_m$ , gdzie operator  $b_m$  jest operatorem bozonowym odpowiadającym wzbudzeniom orbitalnym (konwencja taka jak w rozdziale 4). Poniżej przedstawiono wyniki dla faz badanych w modelu dla  $\text{KCuF}_3$ ; komutatory przedstawione są osobno dla oddziaływań w kierunku osi  $z$  ( $H_\perp$ ), w płaszczyźnie  $xy$  ( $H_\parallel$ ), oraz dla hamiltonianu opisującego pole krystaliczne  $H_z$ .

Dla fazy FOx otrzymane mają one postać:

$$\begin{aligned} [a_m, H_\perp] &= 0, \\ [a_m, H_\parallel] &= J(1+R) \left[ \frac{9}{2} a_m + \frac{9}{8} \sum_{i(m)\parallel} a_i^\dagger - \frac{3\sqrt{3}}{8} \sum_{i(m)\parallel x} (a_i^\dagger b_i^\dagger + a_i^\dagger b_i) \right. \\ &\quad \left. + \frac{3\sqrt{3}}{8} \sum_{i(m)\parallel y} (a_i^\dagger b_i^\dagger + a_i^\dagger b_i) \right], \\ [a_m b_m, H_\perp] &= -2J, \\ [a_m b_m, H_\parallel] &= J \left( \frac{7}{2} + \frac{9}{2} R \right) a_m b_m + J(1+R) \left[ -\frac{3\sqrt{3}}{8} \sum_{i(m)\parallel x} a_i^\dagger + \frac{3\sqrt{3}}{8} \sum_{i(m)\parallel y} a_i^\dagger \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{8} \sum_{i(m)\parallel} (a_i^\dagger b_i^\dagger + a_i^\dagger b_i) \right], \\ [a_m b_m, H_z] &= \varepsilon_z a_m b_m, \end{aligned} \tag{C.1}$$

natomiast dla fazy FOz:

$$\begin{aligned}
[a_m, H_\perp] &= J(1+R) \left[ 4a_m + 2 \sum_{i(m)\perp} a_i^\dagger \right], \\
[a_m, H_\parallel] &= J(1+R) \left[ \frac{1}{2} a_m + \frac{1}{8} \sum_{i(m)\parallel} a_i^\dagger - \frac{\sqrt{3}}{8} \sum_{i(m)\parallel x} (a_i^\dagger b_i^\dagger + a_i^\dagger b_i) \right. \\
&\quad \left. + \frac{\sqrt{3}}{8} \sum_{i(m)\parallel y} (a_i^\dagger b_i^\dagger + a_i^\dagger b_i) \right], \\
[a_m b_m, H_\perp] &= 2J(1+2R) a_m b_m \\
[a_m b_m, H_\parallel] &= -\frac{J}{2} (1-R) a_m b_m + J(1+R) \left[ -\frac{\sqrt{3}}{8} \sum_{i(m)\parallel x} a_i^\dagger + \frac{\sqrt{3}}{8} \sum_{i(m)\parallel y} a_i^\dagger \right. \\
&\quad \left. + \frac{3}{8} \sum_{i(m)\parallel} (a_i^\dagger b_i^\dagger + a_i^\dagger b_i) \right], \\
[a_m b_m, H_z] &= -\varepsilon_z a_m b_m. \tag{C.2}
\end{aligned}$$

Po transformacji Fouriera można zapisać wszystkie komutatory w postaci równania macierzowego:

$$\begin{bmatrix} a_{-\mathbf{k}}^\dagger \\ H_{\mathbf{k}}, a_{-\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}}^\dagger \\ a_{\mathbf{k}} \\ a_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & Q_{\theta\mathbf{k}} & P_{\theta\mathbf{k}} \\ 0 & \tau & P_{\theta\mathbf{k}} & R_{\theta\mathbf{k}} \\ -Q_{\theta\mathbf{k}} & -P_{\theta\mathbf{k}} & -\lambda & 0 \\ -P_{\theta\mathbf{k}} & -R_{\theta\mathbf{k}} & 0 & -\tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{-\mathbf{k}}^\dagger \\ a_{-\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}}^\dagger \\ a_{\mathbf{k}} \\ a_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}, \tag{C.3}$$

gdzie  $\theta$  oznacza typ uporządkowania orbitalnego. Podobnie, jak w przypadku antyferromagnetyka bez orbitalnych stopni swobody, elementy diagonalne są niezależne od  $\mathbf{k}$ . Pole krystaliczne wpływa tylko na wartość  $\tau$ :

$$\lambda = \frac{9}{2}, \quad \tau_{x(z)} = \frac{3}{2} + \frac{3R}{1+R} \pm \frac{4\varepsilon_z}{1+R} \tag{C.4}$$

natomiast wyrazy niediagonalne są wyrazami dyspersyjnymi (w szczególności  $P_{\theta\mathbf{k}}$  sprzęga mody SW i SOW):

$$\begin{aligned}
Q_{x\mathbf{k}} &= \frac{9}{2} \gamma_+(\mathbf{k}), & P_{x\mathbf{k}} &= \frac{3}{2} \sqrt{3} \gamma_-(\mathbf{k}), & R_{x\mathbf{k}} &= R_{z\mathbf{k}} = \frac{3}{2} \gamma_+(\mathbf{k}), \\
Q_{z\mathbf{k}} &= \frac{1}{2} \gamma_+(\mathbf{k}) + 4\gamma_z(\mathbf{k}), & P_{z\mathbf{k}} &= \frac{1}{2} \sqrt{3} \gamma_-(\mathbf{k}),
\end{aligned} \tag{C.5}$$

gdzie

$$\gamma_\pm(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} (\cos k_x \pm \cos k_y), \quad \gamma_z(\mathbf{k}) = \cos k_z. \tag{C.6}$$



Otrzymane wyrażenie analityczne na energie wzbudzeń spinowych i spinowo-orbitalnych ma postać:

$$\begin{aligned}\omega_{\theta\mathbf{k}\pm}^2 &= \frac{1}{32} J^2 (1+R)^2 (\lambda^2 + \tau_{\theta\mathbf{k}}^2 - Q_{\theta\mathbf{k}}^2 - R_{\theta\mathbf{k}}^2 - 2P_{\theta\mathbf{k}}^2) \\ &\pm \frac{1}{32} J^2 (1+R)^2 \left[ (\lambda^2 - \tau_{\theta\mathbf{k}}^2)^2 - 2(\lambda^2 - \tau_{\theta\mathbf{k}}^2)(Q_{\theta\mathbf{k}}^2 - R_{\theta\mathbf{k}}^2) - 4(\lambda - \tau_{\theta\mathbf{k}})^2 P_{\theta\mathbf{k}}^2 \right. \\ &\quad \left. + (Q_{\theta\mathbf{k}}^2 + R_{\theta\mathbf{k}}^2 + 2P_{\theta\mathbf{k}}^2)^2 - 4(Q_{\theta\mathbf{k}}R_{\theta\mathbf{k}} - P_{\theta\mathbf{k}}^2)^2 \right]^{1/2},\end{aligned}\quad (\text{C.7})$$

gdzie  $\theta = x, z$  oznacza stan orbitalny.

Wzbudzenia spinowe i spinowo-orbitalne dla  $\text{LaMnO}_3$  zostały obliczone w sposób analogiczny jak dla  $\text{KCuF}_3$ . Struktura rozwiązań pozostaje taka sama, natomiast większy spin oraz obecność wyrazów  $t_{2g}$  zmieniają niektóre elementy macierzone, diagonalne:

$$\lambda = \frac{9}{2} + 24\beta, \quad \tau_{x(z)} = \frac{3}{2} + \frac{12R}{1+R} \pm \frac{16\varepsilon_z}{1+R} + 24\beta, \quad (\text{C.8})$$

oraz dyspersyjne spinowe:

$$\begin{aligned}Q_x &= \frac{9}{2}\gamma_+(\mathbf{k}) + 24\beta\gamma(\mathbf{k}), \\ Q_z &= \frac{1}{2}\gamma_+(\mathbf{k}) + 4\gamma_z(\mathbf{k}) + 24\beta\gamma(\mathbf{k}),\end{aligned}\quad (\text{C.9})$$

gdzie:

$$\gamma(\mathbf{k}) = \frac{1}{3} (\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z). \quad (\text{C.10})$$

## Rozprawa została oparta na publikacjach:

- [I] Olga Sikora, Mario Cuoco, Canio Noce, Andrzej M. Oleś, *Charge and orbital order in half-doped manganites*, Physica B **318**, 333 (2002).
- [II] Olga Sikora and Andrzej M. Oleś, *Jahn-Teller effect and superexchange in half-doped manganites*, Phys. Stat. Sol. (b) **236**, 380 (2003).
- [III] Olga Sikora and Andrzej M. Oleś, *Origin of the orbital ordering in LaMnO<sub>3</sub>*, Acta Phys. Polon. B **34**, 861 (2003).
- [IV] Olga Sikora and Andrzej M. Oleś, *Ordered phases and magnetic excitations in doped manganites*, Acta Phys. Polon. A **106**, 659 (2004).
- [V] Olga Sikora and Andrzej M. Oleś, *Magnetic order and excitations in half-doped manganites*, Physica B **359-361**, 1300 (2005).
- [VI] Olga Sikora and Andrzej M. Oleś, *Spin and mixed spin-and-orbital excitations in KCuF<sub>3</sub>*, in press in Phys. Stat. Sol. (b) [DOI: 10.1002/pssb.200562405]
- [VII] Olga Sikora and Andrzej M. Oleś, *Spin and mixed spin-and-orbital excitations in LaMnO<sub>3</sub>*, accepted for publication in Physica B.

# Bibliografia

- [1] R. M. Kusters *et al*, Physica (Amsterdam) **155B**, 362 (1989).
- [2] R. von Helmolt *et al*, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [3] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, Science **264**, 413 (1994).
- [4] G. C. Xiong, Q. Li, H. L. Ju, S. M. Bhagat, S. E. Lofland, R. L. Greene, and T. Venkatesan, Applied Physics Letters **67**, 3031 (1995).
- [5] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Morimoto and M. Kasai, J. Appl. Phys. **79**, 5288 (1996).
- [6] Y. Tokura and N. Nagaosa, Science **288**, 462 (2000).
- [7] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S-W Cheong, Phys. Rev. Lett. **75** 3336 (1995).
- [8] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [9] E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [10] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, And Y. Tokura, Phys. Rev. B **68**, 060403 (2003).
- [11] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota and Y. Endoh, Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).
- [12] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodríguez-Carvajal H. Moudden, L. Pinsard and A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **54**, 15149 (1996).
- [13] P. G. Radaelli, D. E. Cox, L. Capogna, S-W Cheong, and M. Marezio, Phys. Rev. B **59**, 14440 (1999).

- [14] E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance. The Physics of Manganites and Related Compounds*, (Springer-Verlag, Berlin, 2003).
- [15] S-W Cheong and H. Y. Hwang, *Ferromagnetism vs Charge/Orbital Ordering in Mixed-Valent Manganites*, (Gordon & Breach, Monographs in Condensed matter Science, London, 1999).
- [16] T. Mizokawa, D. Khomskii and G. Sawatzky, Phys. Rev. B **63** 024403 (2000).
- [17] T. Mizokawa, D. Khomskii and G. Sawatzky, Phys. Rev. B **61** R3776 (2000).
- [18] A. Urushibara, Y. Morimoto, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura Phys. Rev. B **51** 14103 (1995).
- [19] Y. Morimoto, T. Akimoto, A. Nakamura, K. Ohoyama and M. Okashi, Phys. Rev. B **58** 5544 (1998).
- [20] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka and Y. Tokura, Phys. Rev. B. **66**, 180402 (2002).
- [21] C. D. Ling, J. E. Millburn, J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, J. Linton, and H. N. Bordallo, Phys. Rev. B **62** 15096 (2000).
- [22] D. N. Argyriou, H. N. Bordallo, B. J. Campbell, A. K. Cheetham, D. E. Cox, J. S. Gardner, K. Hanif, A. dos Santos, and G. F. Strousse, Phys. Rev. B. **61**, 15269 (2000).
- [23] T. Kimura, R. Kumai, Y. Tokura, J. Q. Li, and Y. Matsui, Phys. Rev. B **58** 11081 (1998).
- [24] Y. Morimoto, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura and Y. Matsui, Phys. Rev. B **50** 3297 (1995).
- [25] B. J. Sternlieb, J. P. Hill, U. C. Wildgruber, G. M. Luke, B. Nachumi, Y. Morimoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **76**, 2169 (1996).
- [26] W. Bao, C. H. Chen, S. A. Carter, and S-W Cheong, Solid State Comm. **98**, 55 (1997).
- [27] M. Tokunaga, N. Miura, Y. Morimoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **59**, 11151 (1999).

- [28] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio and S-W Cheong, Phys. Rev. B **55** 3015 (1997).
- [29] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78** 4253 (1997).
- [30] P. Mahadevan, K. Terakura, and D.D. Sarma, Phys. Rev. Lett. **87**, 066404 (2001).
- [31] Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Morimoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998).
- [32] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [33] T. Hotta, Y. Takada, H. Koizumi, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **84**, 2477 (2000).
- [34] S. Q. Shen, Phys. Rev. Lett. **86**, 5842 (2001).
- [35] G. Jackeli, N. B. Perkins and N. M. Plakida, Phys. Rev. B **62**, 372 (2000).
- [36] T. Mutou and H. Kontani, Phys. Rev. Lett. **83**, 3685 (1999).
- [37] T. Mizokawa and A. Fujimori, Phys. Rev. B **56**, R493 (1997).
- [38] T. Hotta, A. L. Malvezzi, and E. Dagotto, Phys. Rev. B **62**, 9432 (2000).
- [39] S. Yunoki, T. Hotta, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **84**, 3714 (2000).
- [40] A. Daoud-Aladine, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Fernandez-Diaz, and A. Revcoleschi, Phys. Lett. **89**, 097205 (2002).
- [41] S. Zhou-J and J. Goodenough, Phys. Rev. **62**, 3834 (2000).
- [42] G. Zheng and C. H. Patterson, Phys. Rev. B **67**, 220404 (2003).
- [43] V. Ferrari, M. Towler and P.B. Littlewood, Phys. Rev. Lett. **91**, 227202 (2003).
- [44] F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. **37**, 3759 (1988).
- [45] J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. **30**, 275 (1963).
- [46] C. Castellani, C. R. Natoli, and J. Ranniger, Phys. Rev. **18**, 4945 (1978).

- [47] A. M. Oleś, G. Khaliullin, L. F. Feiner, and P. Horsch, Phys. Rev. B. **72**, w druku (2005).
- [48] J. S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1971).
- [49] A. M. Oleś, Phys. Rev. B **28**, 327 (1983).
- [50] K. Yoschida, *Theory of Magnetism*, Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [51] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, (PWN, Warszawa 1999).
- [52] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, and A. Fujimori, Phys. Rev. B **46**, 3771 (1992).
- [53] J. Kanamori, J. Appl. Phys. Suppl. **31**, 14S (1960).
- [54] T. Hotta, S. Yunoki, M. Mayr, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **60**, R15009 (1999).
- [55] C. Zener, Phys. Rev. **81**, 440 (1951).
- [56] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [57] A. M. Oleś, M. Cuoco, and N. B. Perkins, in: F. Mancini (Ed.) *Lectures on the Physics of Highly Correlated Electron Systems IV*, AIP Conference Proceedings Vol. **527** Kluwer Academic Publishers, New York, 2000, pp. 226-380.
- [58] K. A. Chao, J. Spałek and A. M. Oleś, J. Phys. C. **10**, L271 (1977).
- [59] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, Phys. Rev. **149**, 491 (1966).
- [60] G. Baym, *Lectures on Quantum Mechanics*, Benjamin, NY, 1974.
- [61] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, Sov. Phys. JETP **37**, 725 (1973).
- [62] P. W. Anderson, Phys. Rev. **115**, 2 (1959).
- [63] L. F. Feiner and A.M. Oleś, Phys. Rev. B **59**, 3295 (1999).
- [64] A. M. Oleś and L. F. Feiner, Phys. Rev. B **65**, 052414 (2002).
- [65] N. W. Ascroft, N. D. Mermin, *Fizyka ciała stałego*, (PWN, Warszawa 1986).

- [66] S. Okamoto, S. Ishihara and S. Maekawa, Phys. Rev. B **65**, 144403 (2002).
- [67] M. Fleck, M. G. Zacher, A. I. Lichtenstein, W. Hanke, and A. M. Oleś, Eur. Phys. J. B **37**, 439 (2004).
- [68] A. J. Millis, Phys. Rev. B **53**, 8434 (1996).
- [69] J. van den Brink, P. Horsch, F. Mack and A. M. Oleś, Phys. Rev. B **59**, 6795 (1999).
- [70] B. Lake, D. A. Tennant, and S. E. Nagler, Phys. Rev. Lett. **85**, 832 (2000).
- [71] A. I. Lichtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, Phys. Rev. B **52**, R5467 (1995).
- [72] G. Khaliullin and V. Oudovenko, Phys. Rev. B **56**, R14243 (1997).
- [73] L. F. Feiner, A. M. Oleś, and J. Zaanen, J. Phys.: Condens. Matter **10**, L555 (1998).
- [74] A. M. Oleś, L. F. Feiner, and J. Zaanen, Phys. Rev. B **61**, 6257 (2000).
- [75] L.F. Feiner, A. M. Oleś and J. Zaanen, Phys. Rev. Lett. **78**, 2799 (1997).
- [76] A. M. Oleś, L. F. Feiner, P. Horsch, and G. Khaliullin, Phys. Stat. Sol. (b), w druku (2006).
- [77] M. Cuoco, C. Noce and A. M. Oleś, Phys. Rev. B **66**, 094427 (2002).
- [78] R. Kilian and G. Khaliullin, Phys. Rev. B **60**, 13458 (1999).
- [79] J. van den Brink, G. Khaliullin, and D.I. Khomskii, Phys. Rev. Lett. **83**, 5118 (1999).
- [80] I. V. Solovyev and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **83**, 2825 (1999).
- [81] I. V. Solovyev, Phys. Rev. B **63**, 174406 (2001).
- [82] M. Cuoco, informacja prywatna (2002).
- [83] C. I. Ventura and B. Alascio, Phys. Rev. B **68**, 020404 (2003).
- [84] M. Raczkowski and A. M. Oleś, Phys. Rev. B **66**, 094431 (2003).

- [85] P. Fazekas, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism* (World Scientific, Singapore, 1999).
- [86] D. V. Efremov, J. van den Brink, and D.I. Khomskii, *Nature Materials* **3**, 853 (2004).
- [87] N. P. Konstantinidis, C. H. Patterson, *Phys. Rev. B* **70** 064407 (2004).
- [88] L. R. Walker *Spin Waves and Other Magnetic Modes in Magnetism*, (Academic Press, New York and London, 1963).
- [89] W. J. Caspers, *Układy spinowe*, (Stowarzyszenie „Symetria i Własności strukturalne”), Poznań 1996.
- [90] D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism I*, (Springer-Verlag 1981).
- [91] T. Holstein and H. Primakoff, *Phys. Rev.* **58**, 1098 (1940).