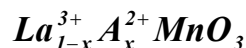


УДК: 538.91

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЛЕГИРОВАННЫХ МАНГАНИТАХ



**Кузьмин Е.В.**, Михайлова Т.В.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина*  
E-mail: [tacianikh@gmail.com](mailto:tacianikh@gmail.com)

Для описания магнитных и электрических свойств легированных манганитов  $La_{1-x}^{3+}A_x^{2+}MnO_3$  ( $A = Ca, Sr$ ) в зависимости от концентрации двухвалентного элемента  $A_x^{2+}$  (в пределах  $0 < x < 0.3$ ) использованы модель двойного обмена, концепция кластеров и теория протекания. В приближении молекулярного поля рассчитан характер поведения температур фазового перехода в парамагнитное состояние. Рассмотрены металлическое состояние при  $x \approx 0.3$  и диэлектрическое состояние с зарядовым упорядочением при  $x = 0.5$ .

**Ключевые слова:** легированные манганиты, фазовые переходы (аниферромагнетик – ферромагнетик, диэлектрик - металл), кластер, двойной обмен, зарядовое упорядочение.

### ВВЕДЕНИЕ

Легированные манганиты  $La_{1-x}^{3+}A_x^{2+}MnO_3$  относят к системам с сильными электронными корреляциями, свойства которых не могут быть описаны в рамках традиционных методов. В настоящее время основной целью исследований в данной области является поиск новых и развитие уже имеющихся подходов в теоретическом объяснении свойств сильнокоррелированных систем. Обзор существующих моделей представлен в работе Изюмова Ю.А. и Курмаева Э.З. [1].

Электрические и магнитные свойства легированных манганитов довольно хорошо исследованы экспериментально, что создает базу для разработки теоретических подходов. На рис. 1 представлена фазовая диаграмма соединения данного класса  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  [2].

В области концентраций легирования от 0 до 1 рассматриваемая система проходит целый ряд фазовых переходов: антиферромагнитный диэлектрик A типа (AFI) – ферромагнитный диэлектрик (FI) при  $x = 0.07$ , ферромагнитный диэлектрик – ферромагнитный металл (FM) при  $x = 0.17$ , ферромагнитный металл – антиферромагнитный диэлектрик при  $x = 0.5$ . В свою очередь соединение  $CaMnO_3$ , соответствующее предельной концентрации  $x = 1$ , имеет антиферромагнитную структуру G типа. Интересными экспериментальными фактами являются присутствие насыщенного ферромагнитного состояния при  $x = 0.3$  и зарядовое упорядочение при половинной концентрации  $x = 0.5$  [2, 3].

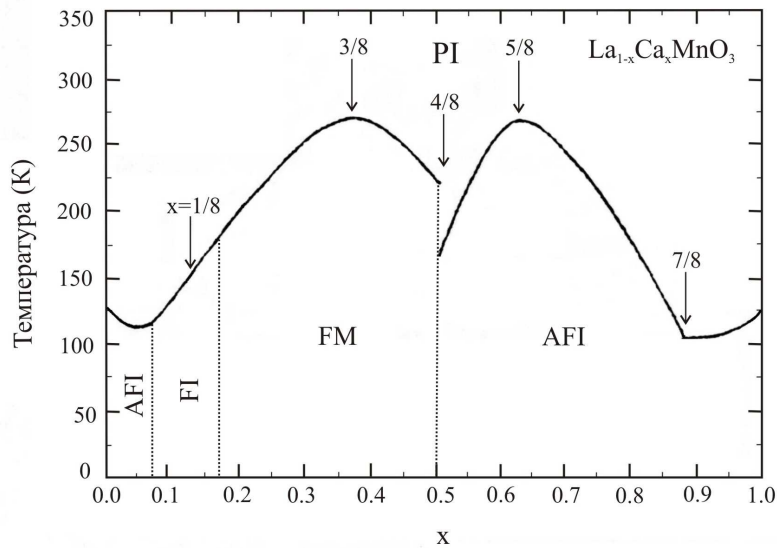


Рис. 1. Фазовая диаграмма  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  [2].

О существовании такого состояния свидетельствуют спектры ядерного магнитного резонанса в  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  [4], эксперименты по нейтронному рассеянию [5, 6] и непосредственная визуализация проводящих ферромагнитных и диэлектрических антиферромагнитных областей методом сканирующей туннельной микроскопии [7]. В области концентраций  $0 < x < 0.5$  манганиты проявляют уникальное свойство отрицательного колоссального магнетосопротивления.

В данной статье предлагается для описания наблюдаемых фазовых переходов в легированных манганитах использовать модель «двойного обмена» («double exchange» (DE)), идею Горькова Л.П. об образовании ферромагнитного кластера из ближайших спинов вокруг центра легирования [8] и теорию протекания. Для проверки теоретических гипотез используется численное моделирование распределения кластеров в решетке. Рассмотрены свойства металлического ферромагнитного состояния при  $x \approx 0.3$ . На основании результатов работ Кагана М.Ю., Кугеля К.И. и Хомского Д.И. [9] предложен механизм диэлектризации при  $x = 1/2$  через промежуточное антиферромагнитное металлическое состояние.

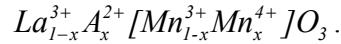
## 1. ОБРАЗОВАНИЕ КУБИЧЕСКОГО ФЕРРОМАГНИТНОГО КЛАСТЕРА И ВОЗНИКНОВЕНИЕ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА

### Образование ферромагнитного кластера

Исходное соединение  $LaMnO_3$  имеет структуру перовскита. Каждый ион  $La^{3+}$  расположен в центре кубической ячейки с вершинами, занятыми ионами  $Mn^{3+}$ . В свою очередь, каждый  $Mn^{3+}$  окружен октаэдром из атомов кислорода.

По своей магнитной структуре  $LaMnO_3$  - слоистый антиферромагнетик  $A$  - типа. В плоскостях спины  $Mn^{3+}$  упорядочены ферромагнитно с параметром  $J > 0$ , межплоскостные обменные взаимодействия антиферромагнитны с параметром  $K < 0$ . Таким образом, имеются чередующиеся плоскости  $A$  со спином «вверх» и плоскости  $B$  со спином «вниз».

Катионное распределение соединения легированного ионами  $A^{2+}$  записывается в виде:



Ион  $Mn^{4+}$   $S_4 = 3/2$ , который появляется в результате соблюдения электронейтральности, можно рассматривать как ион  $Mn^{3+}$  ( $S_3 = 2$ ) + «дырка». Ион  $A^{2+}$  является притягивающим центром для дырки. Из симметричных соображений ясно, что дырка с равной вероятностью может находиться в любой из восьми вершин куба [8]. С квантовомеханических позиций дырка «размазывается» по  $g = 8$  узлам. Кроме описанного «размазывания» существует реальный физический процесс переноса дырки (заряда): механизм «двойного обмена», впервые описанный Зинером [9]. «Двойной обмен» существует между ионами с разными спинами. При «двойном обмене» происходит явный перенос носителя («дырки») с одного иона на другой. В результате все 8 спинов упорядочиваются ферромагнитно, и образуется проводящий кубический ферромагнитный кластер. Суммарный спин кластера  $S_C = g \cdot S_3 - \frac{1}{2} = 8 \cdot 2 - \frac{1}{2} \approx g \cdot S_3$ .

Воспользовавшись уравнением Шредингера, вычислим энергетические спектры носителя («дырки») в ферромагнитном и антиферромагнитном кластерах. В результате получим, что для носителя в ферромагнитном кластере существует 4 уровня энергии:  $E^F_1 = 3t$  и  $E^F_4 = -3t$  – однократно вырожденные,  $E^F_2 = t$  и  $E^F_3 = -t$  – трехкратно вырожденные, где  $t$  – интеграл переноса,  $t > 0$ . Наиболее выгодным является состояние  $E^F_4$ . При антиферромагнитном упорядочении в кластере носитель имеет всего два уровня энергии:  $E^{AF}_1 = 2t$  и  $E^{AF}_2 = -2t$  – четырехкратно вырожденные. Носитель обладает минимальной энергией при образовании ферромагнитного кластера. Антиферромагнитное упорядочение станет выгодным при наличии в системе возбудений или дополнительных взаимодействий.

Из-за наличия внешних фрустрированных связей кластера молекулярное поле кластера  $H_C$  равно нулю. Суммарный спин кластера может ориентироваться любым образом в антиферромагнитной матрице, при этом внутри кластера остается ферромагнитное упорядочение. Будем полагать наличие бесконечно малого внешнего поля подмагничивания. Тогда все ферромагнитные кластеры будут упорядочены в одном направлении – по полю.

### Протекание по межкластерным связям и возникновение ферромагнетизма

Кластеры в антиферромагнитной матрице могут быть распределены произвольно, в том числе кластеры могут иметь общие узлы. Но для фазового перехода антиферромагнитный диэлектрик – ферромагнитный диэлектрик  $x \ll 1$ . При столь малых концентрациях можно пренебречь случаями, когда кластеры имеют общие узлы. Такие кластеры называют независимыми.

В принятой модели допускаются случаи межкластерного обменного взаимодействия, которое будет существенным при наличии межкластерных связей.

Межкластерная связь – эта такая ситуация, при которой индивидуальный спин одного кластера является ближайшим соседом другого. Считаем, что межкластерное обменное взаимодействие – ферромагнитно, вследствие того, что при наличии межкластерных связей спинам кластеров выгодно упорядочиться ферромагнитно. Рассмотрев случай шахматного распределения кластеров при  $x = 1/8$  можно оценить порядок эффективного обменного межкластерного взаимодействия:  $J_{eff} = 0.04 meV$ .

При повышении концентрации легирования  $x$  межкластерных связей будет становиться больше, и при определенном  $x_{кр1}$  наступит протекание по ферромагнитным межкластерным связям. Это приводит к глобальной перестройке спиновой системы от слоистого антиферромагнитного состояния к ненасыщенному по связям ферромагнитному состоянию, так как в системе еще будут присутствовать антиферромагнитные взаимодействия.

С помощью численного моделирования был вычислен порог протекания по межкластерным ферромагнитным связям. Рассчитывалась решетка, состоящая из 1331 ионов  $Mn^{3+}$ . Примесный ион  $A^{2+}$  распределяется по кластерам случайно, учитываются также возможные контакты кластеров друг с другом. Результаты расчетов действительно показали возникновение перехода от антиферромагнитной к ферромагнитной структуре в результате протекания по ферромагнитным связям при пороге перколяции  $x_{кр1} \approx 0.07$ .

## 2. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУР КЮРИ И НЕЕЛЯ

### Структурные функции

Пользуясь приближением независимых кластеров, рассмотрим одну из возможных реализаций распределения кластеров при заданной концентрации  $x$ . Каждый матричный спин имеет  $z = 6$  связей с ближайшим окружением, а каждый кластер –  $v = 24$  связей. Введем среднее число связей между матричными спинами и спинами кластеров  $z_{MC}$  и среднее число связей между индивидуальными спинами разных кластеров  $v_{CC}$ . Если усреднить  $z_{MC}$  и  $v_{CC}$  по достаточно большому числу реализаций распределения кластеров при заданной концентрации  $x$ , то получим средние  $\bar{z}_{MC}$  и  $\bar{v}_{CC}$ . Изменяя концентрацию  $x$ , получим зависимости  $\bar{z}_{MC}(x)$  и  $\bar{v}_{CC}(x)$ .

Для описания удобно ввести конфигурационно усредненные вероятности связей, которые далее будем называть структурными функциями:

$$P(x) = \frac{\bar{z}_{MC}(x)}{z}, \quad C(x) = \frac{\bar{v}_{CC}(x)}{v}. \quad (1)$$

$P(x)$  – вероятность связи данного матричного спина с индивидуальным кластерным спином и  $C(x)$  – вероятность связи данного индивидуального кластерного спина с индивидуальным кластерным спином другого кластера.

В приближении изолированных кластеров структурные функции  $P(x)$  и  $C(x)$  можно аппроксимировать выражениями:

$$P(x) = 4x(1 + 8x), \quad C(x) = (8x)^2 \quad (2)$$

Вид функций изображен на рис. 2

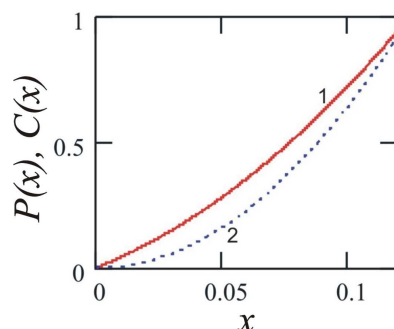


Рис. 2. Структурные функции  $P(x)$  (1) и  $C(x)$  (2).

Поскольку

$$N_{MC} = N_{CM}, \quad (3)$$

где  $N_{MC} = zP(x)(1 - gx)N$  – число связей между матричными спинами и спинами кластеров и  $N_{CM} = 3g(1 - C(x))xN$  – число связей между спинами кластеров и матричными спинами.

$$zP(x)(1 - gx) = 3g(1 - C(x))x. \quad (4)$$

Выражение (4) является своеобразным соотношением самосогласования и вполне достаточно знать только одну из структурных функций.

#### Приближение молекулярного поля

С помощью введенных структурных функций в приближении молекулярного поля воспроизведем характер поведения критической температуры перехода в парамагнитное состояние в области концентраций легирования  $0 < x < 0.2$  (рис.1). Вычислим две зависимости:

– зависимость температуры Кюри  $T_c$  от концентрации  $x$  (соответствует распределению ферромагнитных кластеров в ферромагнитной матрице);

– зависимость температуры Нееля  $T_N$  от концентрации  $x$  (соответствует распределению ферромагнитных кластеров в антиферромагнитной матрице).

Энергия основного состояния всей системы в общем виде:

$$E = E_{ex} + N_c \cdot E_{cl}, \quad (5)$$

где  $N_c$  – количество кластеров в системе,  $N_c = x \cdot N$ ,  $N$  – число узлов в решетке,  $E_{cl}$  – обменная энергия одного кластера, обусловленная двойным обменом,  $E_{ex}$  – обменная энергия, ответственная за формирование дальнего магнитного порядка.

В свою очередь

$$E_{ex} = E_{CC} + E_{CM} + E_{MM}, \quad (6)$$

где  $E_{CC}$  – обменная энергия связей кластер – кластер,  $E_{CM}$  – обменная энергия связей кластер – матрица,  $E_{MM}$  – обменная энергия связей в матрице. Будем рассматривать модель со следующими обменными связями и обменными параметрами:

- обменные связи между матричными спинами в плоскости  $A$  или в плоскости  $B$  с обменным параметром  $J > 0$ ;
- межплоскостные обменные связи с обменным параметром  $K < 0$ ;
- обменные связи между индивидуальным кластерным спином и спином в плоскости  $A$  с обменными параметрами  $J_1 > 0$  или  $K_1 < 0$ ;
- обменные связи между индивидуальным кластерным спином и спином в плоскости  $B$  с обменными параметрами  $J_1 > 0$  или  $K_1 < 0$ ;
- обменные связи между индивидуальными кластерными спинами с обменным параметром  $J_2 > 0$ . При этом считаем, что  $J_2$  не зависит от ориентации связи.

Обменные энергии, записанные в общем виде с использованием структурных функций:

$$E_{MM} = -J(1 - gx)(1 - P(x)) \left[ \langle S_A^z \rangle^2 + \langle S_B^z \rangle^2 - \delta \langle S_A^z \rangle \langle S_B^z \rangle \right] \cdot N, \quad (7)$$

$$E_{MC} = -2J(1 - gx)P(x) \left( \lambda_1 - \frac{\delta_1}{2} \right) \cdot \left[ \langle S_A^z \rangle + \langle S_B^z \rangle \right] \cdot \langle S_C^z \rangle \cdot N, \quad (8)$$

$$E_{CC} = -\frac{1}{2} v J \lambda_2 C(x) x \langle S_C^z \rangle^2 N, \quad (9)$$

где введены обозначения

$$\delta = \frac{|K|}{J}, \quad \delta_1 = \frac{|K_1|}{J}, \quad \lambda_1 = \frac{J_1}{J}, \quad \lambda_2 = \frac{J_2}{J}. \quad (10)$$

Пользуясь известными экспериментальными данными и варьируя параметры  $\delta$ ,  $\delta_1$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , рассчитаем обменные энергии на узел антиферромагнитного и ферромагнитного состояний с использованием аппроксимации (2). Результаты вычислений представлены на рис. 3.

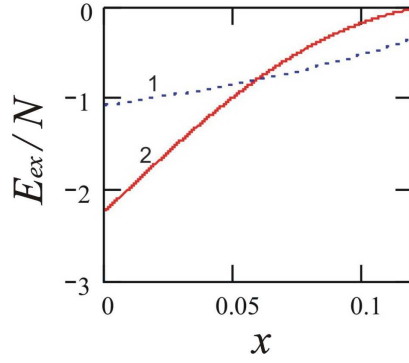


Рис. 3. Обменные энергии на узел ферромагнитного (1) и антиферромагнитного (2) состояний ( $T = 0$  K,  $J = 0.83$  meV,  $\delta = \delta_l = 0.7$ ,  $\lambda_l = 1$ ,  $\lambda_2 = 0.3$ ).

Как видно из рис. 3, в области концентраций  $x > 0.07$  ферромагнитное состояние становится наиболее энергетически выгодным. Для упрощения принято  $\lambda_l = 1$  и  $\delta_l = \delta$ , поскольку система является многопараметрической. В результате концентрация, при которой происходит фазовый переход, зависит от параметров  $\delta$  и  $\lambda_2$ . Будем использовать значение параметра  $\delta = 0.7$ .

Молекулярные поля с использованием структурных функций записываются в виде:

$$H_A = \frac{1}{N_A} \left( - \frac{\partial E_{ex}}{\partial \langle S_A^z \rangle} \right) = 4J \left[ \left( \langle S_A^z \rangle - \frac{\delta}{2} \langle S_B^z \rangle \right) \cdot (1 - P(x)) + P(x) \left( \lambda_l - \frac{\delta_l}{2} \right) \frac{M_C}{g} \right] = 4Jh_A, \quad (11)$$

$$H_B = \frac{1}{N_B} \left( - \frac{\partial E_{ex}}{\partial \langle S_B^z \rangle} \right) = 4J \left[ \left( \langle S_B^z \rangle - \frac{\delta}{2} \langle S_A^z \rangle \right) \cdot (1 - P(x)) + P(x) \left( \lambda_l - \frac{\delta_l}{2} \right) \frac{M_C}{g} \right] = 4Jh_B, \quad (12)$$

$$H_C = \frac{1}{N_C} \left( - \frac{\partial E_{ex}}{\partial M_C} \right) = 4J \left[ \frac{1}{2gx} (1 - gx) P(x) \left( \langle S_A^z \rangle + \langle S_B^z \rangle \right) \cdot \left( \lambda_l - \frac{\delta_l}{2} \right) + \frac{3}{4g} M_C \lambda_2 C(x) \right] = 4Jh_C, \quad (13)$$

$$M_C = g \langle S_C^z \rangle. \quad (14)$$

В приближении молекулярного поля поведение средних намагниченностей подрешеток спинов  $A$  и  $B$  и подрешетки кластерных спинов определяется системой уравнений:

$$\begin{cases} \langle S_A^z \rangle = S_3 B_S \left( \frac{S_3 H_A}{\theta} \right), \\ \langle S_B^z \rangle = S_3 B_S \left( \frac{S_3 H_B}{\theta} \right), \\ M_C = S_C B_{S_C} \left( \frac{S_C H_C}{\theta} \right). \end{cases} \quad (15)$$

где  $\theta$  – температура в энергетической шкале,  $B_S$  – функция Бриллюэна.

В высокотемпературном пределе система уравнений (15) принимает вид:

$$\begin{cases} \frac{\tau}{\tau_0} \langle S_A^z \rangle = h_A, \\ \frac{\tau}{\tau_0} \langle S_B^z \rangle = h_B, \\ \frac{\tau}{\tau_0} M_C = \xi h_C. \end{cases} \quad (16)$$

где  $\tau = \frac{\theta}{4J}$  – безразмерная температура,  $\tau_0 = \frac{S_3(S_3 + 1)}{3}$ ,  $\xi = \frac{\tau_g}{\tau_0}$ ,

$\tau_g = \frac{gS_3(gS_3 + 1)}{3}$ ,  $S_3$  – спин иона  $Mn^{3+}$ .

Обращение в ноль детерминанта этой системы (16) является решением для определения температуры фазового перехода. Но необходимости искать это решение не возникает, так как существует два решения: ферромагнитное (соответствующее разности  $\langle S_A^z \rangle - \langle S_B^z \rangle$ ) и антиферромагнитное (соответствующее сумме  $\langle S_A^z \rangle + \langle S_B^z \rangle$ ). Соответственно, выражение для температуры Нееля, являющегося результатом антиферромагнитного решения,

$$k_B T_N(x) = 4J \frac{S_3(S_3 + 1)}{3} \left( 1 + \frac{\delta}{2} \right) (1 - P(x)). \quad (17)$$

Ферромагнитное решение системы дает температуру Кюри:

$$k_B T_c = 2J \frac{S_3(S_3 + 1)}{3} \left[ t_2 + \frac{3}{4} \lambda_2 C(x) \frac{\xi}{g} + \sqrt{\left( t_2 - \frac{3}{4} \lambda_2 C(x) \frac{\xi}{g} \right)^2 + 2t_1^2 P(x) \cdot (1 - C(x)) \frac{\xi}{g}} \right] \quad (18)$$



где

$$t = \frac{\tau}{\tau_0}, t_1 = \left(\lambda_1 - \frac{\delta_1}{2}\right), t_2 = \left(1 - \frac{\delta}{2}\right) \cdot (1 - P(x)). \quad (19)$$

Результаты расчетов относительных температур Нееля и Кюри представлены на рис. 4. Для соответствия концентрации перехода антиферромагнитный диэлектрик – ферромагнитный диэлектрик экспериментальному значению  $x_{кр1} = 0.06$  необходимо, чтобы  $\lambda_2 = 0.3$ . В этой точке температура Кюри становится больше температуры Нееля и ферромагнитное состояние становится более выгодным.

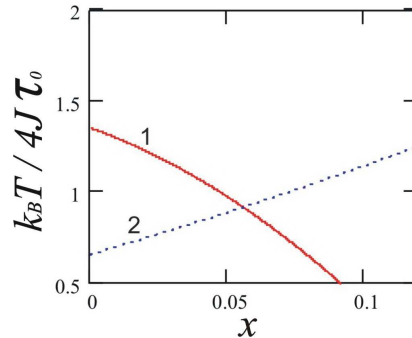


Рис. 4. Концентрационные зависимости относительных температур Нееля (1) и Кюри (2) ( $\delta = \delta_1 = 0.7$ ,  $\lambda_1 = 1$ ,  $\lambda_2 = 0.3$ ).

### 3. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ДИЭЛЕКТРИК – МЕТАЛЛ. МЕТАЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИ $x \approx 0,3$

Реально при хаотическом распределении возможно возникновение кластерных контактов и при значительной концентрации легирования кластерными контактами пренебрегать нельзя.

Кластерный контакт – это такая ситуация, при которой соседние кластеры имеют общие узлы.

При повышении концентрации  $x$  кластерных контактов будет становиться больше, и при определенном  $x_{кр2}$  наступит протекание по контактирующим кластерам. Образуется один большой (бесконечный) кластер. В системе  $La_{1-x}^{3+}A_x^{2+}MnO_3$  такой кластер будет ферромагнитным, вследствие «двойного» обмена Зинера, и проводящим. Свободными носителями будут дырки, которые распространяются по кластеру. При этом некоторое количество дырок может оказаться локализованными.

С помощью численных расчетов был высчитан порог протекания по контактам кластеров. При расчете учтены все случаи кластерных контактов. Условием протекания служит объединение всех граней конечной решетки в бесконечном кластере. При этом на гранях может оказаться всего по одному кластеру. Решетка

состояла из 1331 ионов  $Mn^{3+}$ . Протекание по одному контакту кластеров возникало при концентрации 0.14, по двум контактам – при 0.18. При  $N \rightarrow \infty$  порог протекания по одному кластеру приблизился бы к экспериментальному значению  $x = 0.17$ .

### Насыщенное ферромагнитное состояние $La_{1-x}^{3+}A_x^{2+}MnO_3$ при $x \approx 0,3$

В случае манганитов  $La_{1-x}^{3+}A_x^{2+}MnO_3$  насыщенное ферромагнитное состояние наблюдается при концентрации  $x \approx 0,3$  (рис. 1). Вычислим энергию основного состояния ферромагнитного металла. Суммарная энергия насыщенного ферромагнитного состояния состоит из обменной и кинетической энергий:

$$E_{tot} = E_{ex} + E_3^{(kin)}. \quad (20)$$

Бесконечный перколяционный кластер при концентрации  $x \approx 0,3$  образует трехмерную зону проводимости. Вместимость зоны на узел равна единице:

$$\int_{-W}^{+W} D_3(\varepsilon) d\varepsilon = 1, \quad (21)$$

где  $D_3(\varepsilon)$  - плотность состояний для трехмерного случая, соответствующая закону дисперсии  $\varepsilon(\mathbf{k}) = -W\gamma_{\mathbf{k}}$ , где  $W$  – полуширина зоны проводимости,  $W = zt$ ,  $z = 6$ .

Будем работать в приближении прямоугольной плотности состояний  $D_3 = \frac{1}{2W}$ .

В рассматриваемой системе полуширина зоны проводимости зависит от концентрации  $x$ :  $W = W(x) = WP'(x)$ , где  $P'(x)$  – плотность бесконечного кластера (рис. 5).

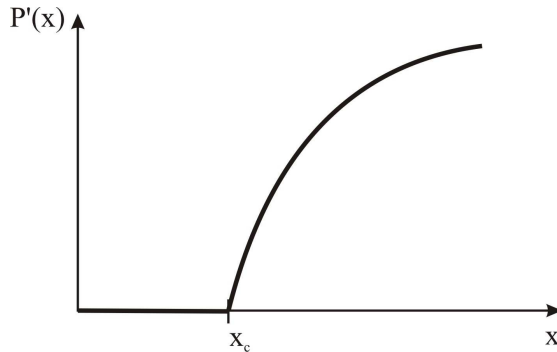


Рис. 5. Плотность бесконечного кластера  $P'(x)$ ,  $x_c$  – порог протекания.

Концентрация носителей в зоне проводимости  $n_3$  и кинетическая энергия на узел находятся из равенств:

$$n_3 = D_3 \int_{-W}^{\varepsilon_F} d\varepsilon = \frac{\varepsilon_F + W}{2W}, \quad \varepsilon_F - \text{энергия Ферми}, \quad (22)$$

$$E_3^{(kin)} = \int_{-W}^{\varepsilon_F} \varepsilon D_3 d\varepsilon = \frac{D_3}{2} (\varepsilon_F - W)(\varepsilon_F + W) = -Wn_3(1 - n_3). \quad (23)$$

Для нахождения обменной энергии введем концентрации связей ионов  $Mn^{3+} - Mn^{3+} - y_{33}$  и связей ионов  $Mn^{4+} - Mn^{4+} - y_{44}$ . Для каждой концентрации  $x$  при хаотическом распределении примесей по узлам, эти вероятности будут иметь свое конкретное значение. При этом зависимости  $y_{33}(x)$  и  $y_{44}(x)$  аппроксимируются выражениями  $y_{33}(x) = (1 - x)^2$ ,  $y_{44}(x) = x^2$  (рис. 6).

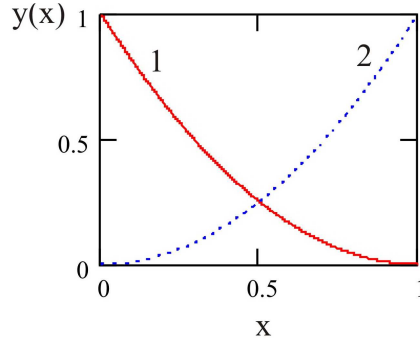


Рис. 6. Вид зависимостей  $y_{33}(x)$  – 1 и  $y_{44}(x)$  – 2.

Энергия связей  $Mn^{3+} - Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+} - Mn^{4+}$  соответственно:

$$E_{(33)} = -\left(\frac{2}{3}J - \frac{1}{3}|K|\right)S_3^2 y_{33}(x) \text{ и } E_{44} = |I_{44}|S_4^2 y_{44}(x).$$

Обменная энергия на узел в этом случае имеет следующий вид:

$$E_{ex} = -(2J - |K|)S_3^2 y_{33} + 3|I_{44}|S_4^2 y_{44}. \quad (24)$$

#### 4. ЗАРЯДОВОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ПРИ $x \rightarrow 1/2$

В манганитах носители (электроны или дырки) перескакивают на соседние узлы решетки за счет механизма «двойного» обмена. В простейшей модели манганитов мы полагаем, что все локализованные спины упорядочены ферромагнитно («вверх»). Спины носителей (в соответствии с правилом Хунда) ориентированы также «вверх». Таким образом, имеем насыщенное ферромагнитное состояние. Поскольку проекция спина носителя строго зафиксирована, то ее можно опустить и описывать носители как бесспиновые фермионы с перестановочными соотношениями  $\{c_f^+, c_f\} = \delta_{ff'}$ , где  $c_f^+$  ( $c_f$ ) – операторы рождения (уничтожения) носителя на узле решетки  $f$ . Реальная система обладает особым свойством – зарядовым упорядочением при концентрации носителей  $n \rightarrow 1/2$ . Одним из возможных (и главных) механизмов этого эффекта является кулоновское отталкивание ( $V$ ) носителей, по крайней мере, на соседних узлах решетки [9].

Гамильтониан носителей на решетке из  $N$  узлов представим в виде

$$H = -t \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{d}} c_{\mathbf{f}}^{\dagger} c_{\mathbf{f}+\mathbf{d}} + V \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{d}} n_{\mathbf{f}} n_{\mathbf{f}+\mathbf{d}}, \quad (25)$$

где  $\mathbf{f}$  – узлы решетки,  $\mathbf{d}$  – вектора, соединяющие  $z$  ближайших соседей,  $t$  – интеграл туннелирования,  $V$  – кулоновское отталкивание носителей на соседних узлах,  $n_{\mathbf{f}} = c_{\mathbf{f}}^{\dagger} c_{\mathbf{f}}$  – оператор числа носителей на узле  $\mathbf{f}$ . Концентрация задается соотношением  $n = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{f}} \langle n_{\mathbf{f}} \rangle$ ,  $0 \leq n \leq 1$ .

Далее рассмотрим свойства системы с модельным гамильтонианом (25) в двух случаях: при пространственно – однородном распределении носителей заряда и при зарядовом упорядочении при концентрации  $n = 1/2$ .

Пространственно однородное распределение заряда соответствует металлическому состоянию. Решив уравнение движения для оператора уничтожения для данного случая, и произведя Фурье-преобразование, получим энергетический спектр носителей

$$E_{\mathbf{k}} = vn + \varepsilon_{\mathbf{k}}, \text{ где } v = Vz, \ W = tz, \ \gamma_{\mathbf{k}} = \frac{1}{z} \sum_{\mathbf{d}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}}, \ \varepsilon_{\mathbf{k}} = -W\gamma_{\mathbf{k}}. \quad (26)$$

Это показывает, что сформирована энергетическая зона с полушириной  $W$  и энергетическим центром тяжести  $vn$  (Рис. 7).

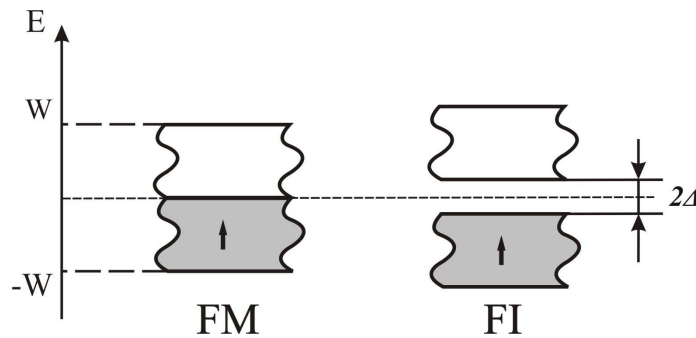


Рис. 7. Энергетическая зона при пространственно – однородном распределении заряда ( $V \rightarrow 0$ ) – ферромагнитный металл (FM); энергетические зоны при зарядовом упорядочении ( $V \rightarrow \infty$ ) – ферромагнитный диэлектрик (FI).

Реально при концентрации  $x = 1/2$  возникает зарядовое упорядочение: условно это «шахматное распределение» носителей заряда. В этом случае имеется абсолютный минимум кулоновской энергии. Однако любой перескок приводит к появлению взаимодействующих пар частица – частица. Ясно, что только при  $V \rightarrow \infty$  перескоки запрещены, сохраняется «шахматное» распределение и система является диэлектриком с локализованными состояниями частиц. В другом пределе  $V \rightarrow 0$  система является пространственно однородной. В общем случае имеем конкуренцию между кулоновским взаимодействием, которое ведет к локализации состояний и кинетической энергии, приводящей к их делокализации.

В случае зарядового упорядочения удобнее разбить решетку из  $N$  узлов на две эквивалентные подрешетки  $A$  и  $B$ , каждая из которых содержит  $N/2$  узлов,  $n_A$  и  $n_B$  – концентрации частиц в подрешетках.

С помощью уравнений движений, записанных для каждой подрешетки отдельно, и Фурье – преобразования получим систему уравнений

$$\begin{cases} (w - vn_B)c_A(\mathbf{k}) - \varepsilon_k c_B(\mathbf{k}) = 0, \\ -\varepsilon_k c_A(\mathbf{k}) + (w - vn_A)c_B(\mathbf{k}) = 0. \end{cases} \quad (27)$$

Из условия равенства нулю дискриминанта системы находим спектр носителей:

$$w_{\pm}(\mathbf{k}) = vn \pm \sqrt{\Delta^2 + \varepsilon_k^2}, \quad \Delta = vn\tau \quad (28)$$

Для описания зарядового упорядочения использован анзац, предложенный в работе [3].

$$n_A + n_B = 2n \text{ и } n_A n_B = n^2(1 - \tau^2). \quad (29)$$

С помощью соотношения, полученного авторами этой же работы, можно вычислить зависимость  $\tau = \tau(\lambda)$  (рис. 8).

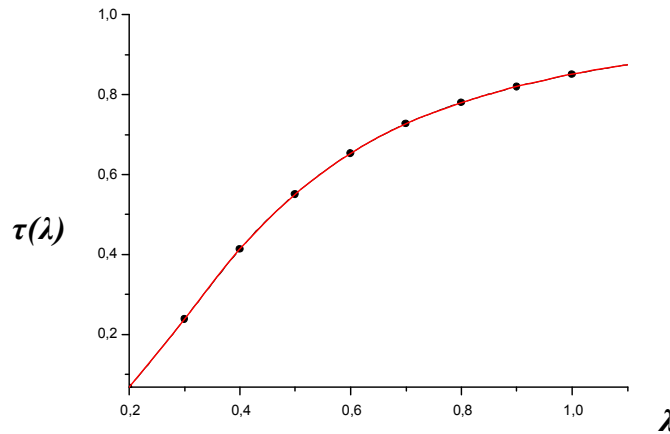


Рис. 8. Вид зависимости  $\tau = \tau(\lambda)$ .

В итоге получается, чем сильнее кулоновское взаимодействие носителей на соседних узлах  $V$ , тем больше щель  $2\Delta$  между двумя энергетическими зонами: верхней  $w_+(\mathbf{k})$  и нижней  $w_-(\mathbf{k})$  (рис. 7). Сравнивая спектры при однородном распределении заряда и при зарядовом упорядочении (рис. 7), можно сделать вывод о выгоде расхождения и диэлектризации, так как энергия носителей в нижней зоне понижается.

**Слоистый антиферромагнетик при  $x \rightarrow 1/2$  и образование антиферромагнитного диэлектрика**

Согласно экспериментальным данным [2, 10] при концентрации примеси  $x \rightarrow 0,5$  в манганитах  $La_{1-x}A_x^{2+}MnO_3$  наблюдается слоистое проводящее антиферромагнитное состояние (перенос носителя осуществляется только в плоскостях с одинаковым направлением спинов). Обменная и кинетическая энергии (на узел) такого состояния легко вычисляются (в приближении прямоугольной плотности состояний).

$$E_{tot} = E_{ex} + E_2^{(kin)} = -\left[ I_{44} S_4^2 + |K| S_3^2 + 2|I_{34}| S_3 S_4 \right] \frac{I}{4} - \left( \frac{W}{4} + \Delta \right). \quad (30)$$

Переход в диэлектрическое состояние при  $x = 1/2$  вследствие кулоновского отталкивания носителей на соседних узлах в случае металлического антиферромагнетика схематически представлен на рис. 9. Кулоновское взаимодействие приводит к возникновению щели в зонах со спином «вверх» (плоскости A) и со спином «вниз» (плоскости B).

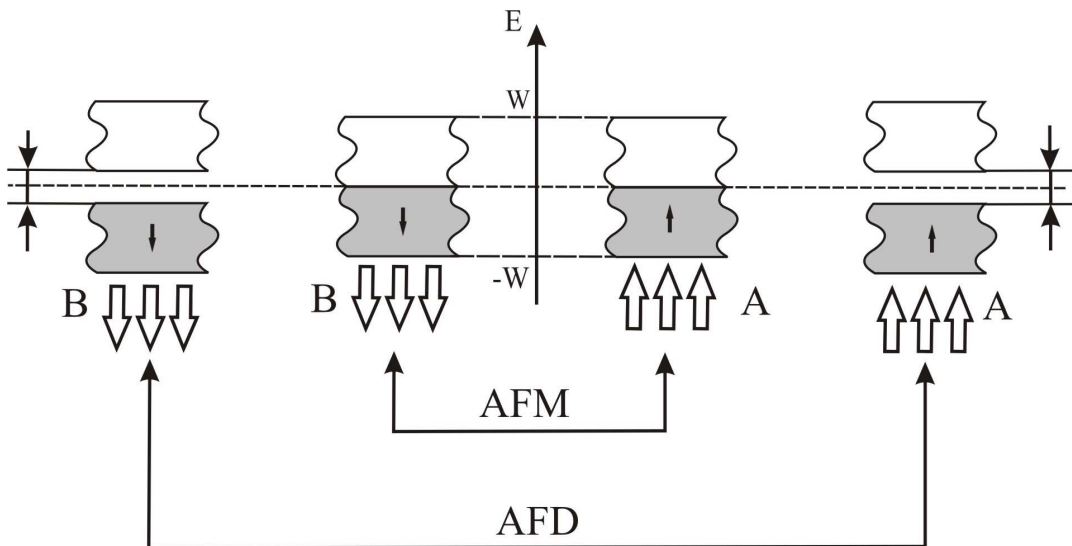


Рис. 9. Переход антиферромагнитный металл (AFM) – антиферромагнитный диэлектрик (AFI).

**ВЫВОДЫ**

Для описания фазовых переходов антиферромагнитный диэлектрик (AFI) – ферромагнитный диэлектрик (FI) и ферромагнитный диэлектрик (FI) – ферромагнитный металл (FM), наблюдающихся в манганитах  $La_{1-x}A_x^{2+}MnO_3$  при концентрациях  $0 < x < 0.3$  (рис. 1), был предложен механизм, основанный на концепции кластеров и теории протекания. Рассмотрена модель – ферромагнитные

кластеры в антиферромагнитной матрице. Ферромагнитный кластер образуется из 8 ближайших к  $La$  узлов  $Mn$  за счет «двойного обмена». При повышении концентрации легирования  $x$  число кластеров в матрице становится больше, и при определенной концентрации начинают возникать межкластерные связи. Межкластерное взаимодействие является основной причиной фазового перехода антиферромагнитный диэлектрик (AFI) – ферромагнитный диэлектрик (FI). Затем при еще большей концентрации  $x$  возникают кластерные контакты и протекание по кластерным контактам. В результате чего происходит фазовый переход ферромагнитный диэлектрик (FI) – ферромагнитный металл (FM). Компьютерное моделирование распределения кластеров в решетке позволило рассчитать концентрации фазовых переходов антиферромагнитный диэлектрик (AFI) – ферромагнитный диэлектрик (FI) и ферромагнитный диэлектрик (FI) – ферромагнитный металл (FM). Результаты вычислений совпали с экспериментально наблюдаемыми значениями.

Было рассмотрено насыщенное ферромагнитное состояние при концентрации  $x = 0.3$ .

С использованием уже предложенных ранее идей в работе Кагана М.Ю и Кугеля К.И. [3] объяснены диэлектризация системы и зарядовое упорядочение. Причиной данного явления является кулоновское взаимодействие носителей на соседних узлах. Сравнение спектров носителей (рис. 7) однородного металлического состояния и диэлектрического состояния с зарядовым упорядочением при  $x = 1/2$  позволило сделать вывод о выгоде диэлектризации и зарядового упорядочения. При диэлектризации системы энергия носителей в нижней зоне понижается. Но рассмотренная модель с ферромагнитным упорядочением не подтверждается на опыте и, как следствие, был предложен механизм перехода в антиферромагнитное диэлектрическое состояние через промежуточное антиферромагнитное металлическое состояние. В антиферромагнитном металле носитель перемещается вдоль плоскостей с одинаковым направлением спина. Это состояние наблюдается в манганитах лантана при концентрациях близких к  $x = 1/2$ .

#### Список литературы

1. Изюмов Ю.А. Материалы с сильными электронными корреляциями / Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев // УФН – 2008г. – т. 178, № 1.
2. Cheong S.W. In: Tokura Y.(Ed.) Contribution to Colossal Magnetoresistance Oxides / S.W. Cheong, H.Y. Hwang // Monographs in Condensed Matter Science, Gordon and Breach. – London, 1999.
3. Каган М.Ю. Неоднородные зарядовые состояния и фазовое расслоение в манганитах / М.Ю. Каган, К.И. Кугель // УФН – 2001 – т. 171, № 6 – с. 577.
4. Allodi G. Electronic phase separation in lanthanum manganites: Evidence from  $^{55}Mn$  NMR / G. Allodi, R.De Renzi, G. Guidi et al. // Phys. Rev. B – 1997 – V. 56 – P. 6036.
5. Hennion M. Liquidlike Spatial Distribution of Magnetic Droplets Revealed by Neutron Scattering in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  / M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau et al. // Phys. Rev. Lett. – 1998 – V. 81 – P. 1957.
6. Moritomo Y. Electronic phase diagram and phase separation in Cr-doped manganites / Y. Moritomo, A. Machida, S. Mori et al. // Phys. Rev. B – 1999 – V. 60 – P. 9220.

7. Fath M. Spatially inhomogeneous metal-insulator transition in doped manganites / M. Fath, S. Freisem, S. Menovsky et al. // Science – 1999 – V. 285 – P. 1540.
8. Горьков Л.П. Решеточные и магнитные эффекты в легированных манганитах / Л.П. Горьков // УФН – 1998 – т. 168, № 6 – с. 665.
9. Kagan M.Yu. Phase separation in systems with charge ordering / M.Yu. Kagan, K.I. Kugel, D.I. Khomskii // ЖЭТФ – 2001 – V. 120, № 2. – P. 470-479.
10. Gor'kov L.P. Mixed-valence manganite: fundamentals and main properties / L.P. Gor'kov, V.Z. Kresin // Physics Reports – 2004 – V. 400 – P. 149-208.

**Кузьмін Є.В.** Фазові переходи в легованих манганитах  $La_{1-x}^{3+}A_x^{2+}MnO_3$  / **Є.В. Кузьмін,**

**Т.В. Михайлова** // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія: Фізика. – 2009. – Т. 22(61), № 1. – С. 41-56.

Для опису магнітних та електричних властивостей легованих манганітів ( $A = Ca, Sr$ ) залежно від концентрації двовалентного елемента  $A_x^{2+}$  (в межах  $0 < x < 0.3$ ) використані модель подвійного обміну, концепція кластерів і теорія протікання. У наближенні молекулярного поля розрахован характер поведінки температур фазового переходу в парамагнітний стан. Розглянуті металевий стан при  $x \approx 0.3$  і діелектричний стан із зарядовим впорядкуванням при  $x = 0.5$ .

**Ключові слова:** леговані манганіти, фазові переходи (антиферромагнетик – ферромагнетик, діелектрик – метал), кластер, подвійний обмін, зарядове впорядкування.

**Kuz'min E.V.** The phase transitions in alloyed manganites  $La_{1-x}^{3+}A_x^{2+}MnO_3$  / **E.V. Kuz'min,**

**T.V. Mikhailova** // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics. – 2009. – Vol. 22(61), No. 1.- P. 41-56.

For description of magnetic and electric properties of alloyed manganites  $La_{1-x}^{3+}A_x^{2+}MnO_3$  ( $A = Ca, Sr$ ) depending on the concentration of bivalent element  $A_x^{2+}$  (within the limits of  $0 < x < 0.3$ ) the model of double exchange, conception of clusters and percolation theory are used. In approaching of the molecular field pattern the temperatures behaviour of the phase transition to the paramagnetic state is estimated. The metallic state at  $x \approx 0.3$  and dielectric state with charge ordering at  $x = 0.5$  are considered.

**Keywords:** alloyed manganites, phase transitions (antiferromagnetic – ferromagnetic, dielectric – metal), cluster, double exchange, charge ordering.

*Поступила в редакцію 22.11.2009 г.*