

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов

Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрыбин

В обзоре излагается модель двойного обмена (DE-модель), являющаяся базовой моделью для описания физических свойств манганитов с колоссальным магнитосопротивлением. Выводится эффективный гамильтониан DE-модели из гамильтониана sd-обменной модели в пределе большого обменного взаимодействия по сравнению с шириной зоны. Поскольку гамильтониан ее очень сложный, для описания DE-модели удобно использовать приближение динамического среднего поля, эффективно работающее при анализе других сильно коррелированных систем. Предлагается два варианта упрощения модели, позволяющих рассчитать широкий спектр физических свойств, — один с использованием классических локализованных спинов, другой с квантовыми спинами, но в пренебрежении поперечными спиновыми флуктуациями. Построена фазовая диаграмма системы на плоскости температура–электронная концентрация с учетом области фазового расслоения. Показано, что ее основные черты, а также зависимость от температуры и электронной концентрации совокупности физических свойств — электросопротивления, намагниченности, спектральных характеристик — находятся в качественном соответствии с экспериментальными данными в манганитах. Количественное согласие достигается с учетом дополнительного взаимодействия электронов с решеточными степенями свободы. Обсуждаются нерешенные проблемы физики манганитов, среди которых — выяснение механизма фазового перехода металл–диэлектрик при изменении температуры или допирования, а также природы зарядового упорядочения. Путем сопоставления рассчитанных свойств с экспериментальными данными в манганитах делаются выводы об адекватности DE-модели и о ее недостатках. Обзор обобщает большое количество теоретических исследований, появившихся в последние годы по поводу уникальных свойств этого широкого класса сильно коррелированных систем.

PACS numbers: 75.10. – b, 75.30. – m, 75.30.Vn, 75.50. – y

Содержание

1. Введение (121).

1.1. Основные физические свойства манганитов. 1.2. Электронные модели.

2. Эффективный гамильтониан DE-модели (124).

2.1. Вывод гамильтониана для системы с классическими спинами. 2.2. Случай квантового спина.

3. Свойства DE-модели в приближении динамического среднего поля (126).

3.1. Приближение динамического среднего поля в модели с классическими спинами. 3.2. Анализ численных решений Фурукавы. 3.3. Связь T_C со средней кинетической энергией. 3.4. Упрощенная модель двойного обмена. 3.5. Метод когерентного потенциала. 3.6. Вариационный подход в приближении среднего поля.

4. Фазовая диаграмма модели (136).

4.1. Численные расчеты по методу Монте-Карло. 4.2. Учет прямого антиферромагнитного обмена. 4.3. Экспериментальные исследования фазового расслоения в манганитах.

5. Орбитальное вырождение в модели двойного обмена (139).

5.1. Электронный спектр и фазовая диаграмма. 5.2. Сравнение с экспериментом.

6. Эффекты электрон-решеточного взаимодействия (141).

6.1. Взаимодействие e_g -электронов с колебаниями решетки. 6.2. Приближение динамического среднего поля для DE-модели с учетом взаимодействия с решеткой. 6.3. Сравнение теории с экспериментальными данными.

7. Нерешенные проблемы физики манганитов (144).

7.1. Переход металл–диэлектрик. 7.2. Зарядовое упорядочение.

8. Заключение (146).

Список литературы (147).

Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрыбин. Институт физики металлов УрО РАН, 620219 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 18, Российская Федерация
Тел. (3432) 74-41-93. Факс (3432) 74-52-44
E-mail: Yuri.Izyumov@imp.uran.ru

Статья поступила 7 августа 2000 г.

1. Введение

1.1. Основные физические свойства манганитов

Вслед за высокотемпературными сверхпроводниками медно-оксидной группы в последнее десятилетие возник настоящий бум вокруг манганитов — другого класса

окислов переходных металлов. Наибольший интерес представляют соединения типа $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где А — двухвалентный элемент (Ca, Ba, Sr,...). Концентрация x элемента А может меняться в широких пределах: $0 \leq x \leq 1$, при этом физические свойства манганитов резко меняются; система проходит через цепочку фазовых переходов с разнообразными типами упорядочения: магнитного, структурного, электронного.

Уникальные свойства манганитов были обнаружены около 50 лет назад (см. обзор [1]), к числу которых, в первую очередь, относится колоссальное магнитосопротивление (КМС). Оно наблюдается в интервале концентраций x , где существует ферромагнитная металлическая фаза, и состоит в том, что сопротивление ρ меняется (уменьшается) при приложении магнитного поля. Величина эффекта $\Delta\rho/\rho$ в полях порядка 1 Тл может достигать десятков процентов. Максимальный эффект возникает в окрестности температуры Кюри T_C (рис. 1). Именно этот эффект привлек внимание исследователей в начале 90-х годов, поскольку может служить основой технических приложений. Однако физические свойства манганитов оказываются настолько богатыми и разнообразными, что это само по себе вызывает непосредственный интерес к ним как экспериментаторов, так и теоретиков.

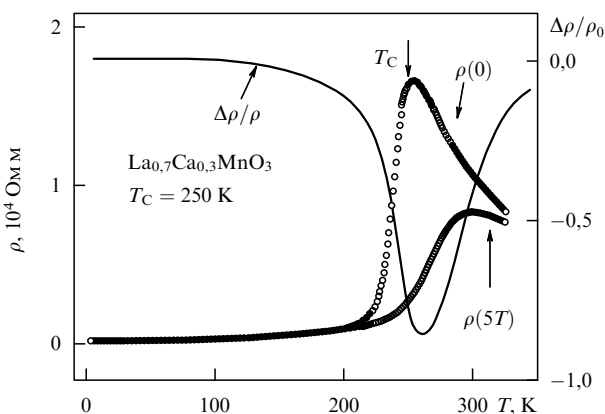


Рис. 1. Типичное поведение сопротивления и магнитосопротивления в манганитах [1].

Другим замечательным свойством манганитов является появление металлической ферромагнитной фазы в некотором интервале концентраций в окрестности $x \approx 0,3$ (рис. 2). Исходное соединение LaMnO_3 является антиферромагнитным диэлектриком с магнитной структурой типа А (рис. 3). При замещении лантана кальцием система становится ферромагнитным металлом, а при $x > 0,5$ — снова антиферромагнитным диэлектриком с магнитной структурой типа G в конечном соединении CaMnO_3 и типа С в промежуточной области концентраций. Магнитные структуры А-, С- и G-типа являются двухподрешеточными антиферромагнетиками. Из рисунка видно, что структуры А, С и G представляют наборы ферромагнитных плоскостей типа $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$, чередующихся взаимной ориентацией спина в соседних плоскостях. Следует отметить, что представленная магнитная диаграмма является упрощенной, и различные ее уточнения будут обсуждаться ниже.

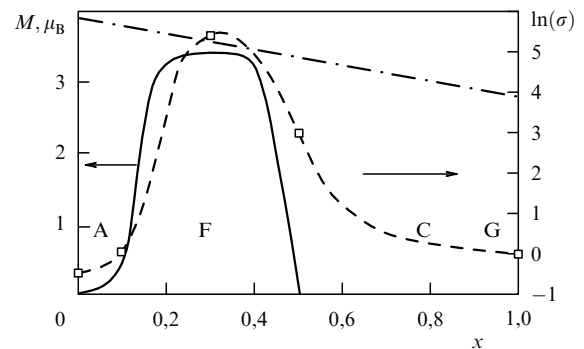


Рис. 2. Магнитная фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [2]. На осях ординат: намагниченность (слева), логарифм проводимости при $T = 80$ К (справа). F — ферромагнитная фаза, А, С и G — антиферромагнитные фазы.

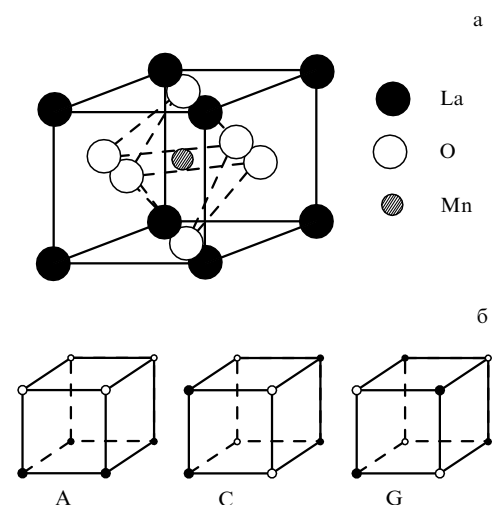


Рис. 3. Кристаллическая (а) и магнитная (б) структуры манганитов. (а) Черные кружки в углах куба — La, в центре — Mn, светлые — O. (б) Черные и светлые кружки обозначают противоположно ориентированные спины.

При повышении температуры ферромагнитная фаза сменяется парамагнитной, причем проводимость ее резко падает. Поведение электросопротивления от температуры сильно зависит от концентрации допированного элемента (рис. 4). Характерным на этих кривых является точка T_0 , где КМС имеет максимум (точка T_0 лежит в окрестности T_C). При уменьшении температуры от T_0 $d\rho/dT > 0$, что соответствует металлической фазе, а выше T_0 $d\rho/dT < 0$. Такое поведение $\rho(T)$ типично для манганитов, и оно свидетельствует о том, что два явления — появление металлического состояния при переходе через точку Кюри и КМС — тесно связаны друг с другом.

Недавно появился исчерпывающий обзор экспериментальных результатов по манганитам [1], где читатель может познакомиться со всеми физическими свойствами этих соединений и их вариациями при изменении химического состава. Что касается теоретических исследований, поток которых все время возрастает, до сих пор нет попыток полного изложения теоретических подходов к проблеме манганитов. В следующем разделе дается беглый обзор теорий и результатов, а все остальные разделы посвящены их детальному изложению.

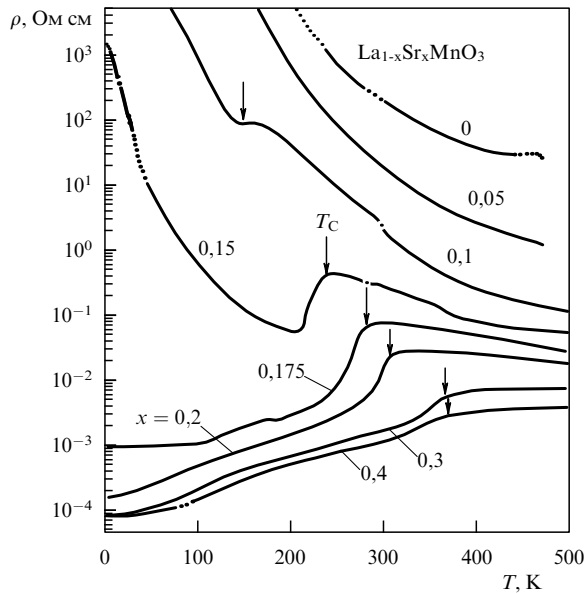


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при различных концентрациях Sr [3].

1.2. Электронные модели

Оксиды типа $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ могут рассматриваться как соединения со смешанной валентностью, представляющие твердые растворы между LaMnO_3 и CaMnO_3 с валентными состояниями ионов $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ и $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$. Промежуточное соединение имеет валентную структуру $(\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ca}_x^{2+})(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3$ с концентрацией трех- и четырехвалентных ионов марганца $3d^4$ и $3d^3$ соответственно. Таким образом, при допинге двухвалентного элемента с концентрацией x в исходном соединении LaMnO_3 возникает дырка в $3d$ -полосе той же концентрации (при $x < 0,5$). А при $x > 0,5$ соединение можно рассматривать как допированное электронами исходное соединение CaMnO_3 с концентрацией электронов $1 - x$. Так что в манганитах со смешанной валентностью носителями заряда являются дырки или электроны в $3d$ -полосе.

Появление металлической ферромагнитной фазы в манганитах было объяснено Зинером [4] еще в 1951 г. на основе предположения о сильном внутриатомном обмене между локализованным спином и делокализованным электроном. Благодаря этой связи спин электрона выстраивается всегда параллельно спину иона. Если все спины ионов выстроены в одном направлении, электрон может свободно передвигаться от узла к узлу решетки, понижая за счет этого движения полную энергию системы. Таким образом, в этом случае ферромагнитное состояние возникает не за счет обычного обменного взаимодействия между ионами, а в результате кинетического эффекта. Этот механизм ферромагнитного упорядочения был назван двойным обменом (термин не очень удачный, но утвердившийся). Здесь имеется в виду, что ферромагнитная связь между двумя соседними спинами ионов Mn возникает за счет двойного перехода $\text{Mn} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{Mn}$ электрона через промежуточный ион O. Двойной обмен — один из корреляционных эффектов, поэтому манганиты относятся к классу сильно коррелированных электронных систем. В этом разделе мы дадим краткий очерк теории мангани-

тов прежде всего на основе представления о двойном обмене.

Модель двойного обмена характеризуется гамильтонианом

$$H = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} - J_H \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (1.1)$$

где первый член описывает движение электрона по узлам решетки i, j со спином σ , а второй — хундовскую обменную связь, при этом предполагается, что $J_H \gg zt$, где z — число ближайших соседей. Здесь \mathbf{S}_i — локализованный спин иона, а \mathbf{s}_i — спин электрона проводимости, который можно выразить через операторы рождения и уничтожения электрона:

$$\mathbf{s}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} a_{i\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} a_{i\sigma'}, \quad (1.2)$$

где $\boldsymbol{\sigma}$ — вектор, составленный из матриц Паули.

Таким образом, ДЕ-модель есть sd-обменная модель в условиях сильной связи $J_H \gg zt$. В этой ситуации следует воспользоваться малым параметром zt/J_H и перейти к эффективному гамильтониану. В пределе $J_H \rightarrow \infty$ низкоэнергетическая физика системы описывается гамильтонианом [5, 6]

$$H = - \sum_{ij\sigma} t_{ij}(\theta_{ij}) \tilde{c}_i^\dagger \tilde{c}_j. \quad (1.3)$$

Здесь \tilde{c}_i и \tilde{c}_i^\dagger — операторы бесспиновых фермионов (см. ниже), а $t_{ij}(\theta_{ij})$ — эффективный матричный элемент перескока электрона с узла на ближайший узел решетки, зависящий от угла θ_{ij} между спинами ионов на этих узлах. Как показали Андерсон и Хасегава [5], рассматривая задачу о двух классических спинах,

$$t(\theta) = t \cos \frac{\theta}{2}. \quad (1.4)$$

Обобщение этого результата на решетку спинов было дано де Женом [6].

Для описания реальных манганитов необходимо к гамильтониану (1.3) добавить член, учитывающий косвенное (через ионы кислорода) антиферромагнитное обменное взаимодействие локализованных спинов ионов Mn. Тогда гамильтониан описывает конкуренцию ферромагнитных и антиферромагнитных тенденций в системе. В приближении среднего поля де Жен [6] построил магнитную фазовую диаграмму модели на плоскости (T, n) (n — электронная концентрация) и показал, что в различных частях ее имеются четыре фазы: парамагнитная, ферромагнитная, антиферромагнитная и скошенная. Последняя представляет двухподрешеточную магнитную структуру с нескомпенсированным спонтанным моментом.

По поводу последнего результата уже давно были высказаны критические замечания [7, 8]. Суть их в том, что в определенных условиях пространственно однородные фазы, рассмотренные де Женом, могут оказаться менее энергетически выгодными, чем неоднородные, представляющие, например, антиферромагнитную матрицу с включением мелкодисперсных ферромагнитных областей. Энергетический выигрыш происходит в результате перераспределения носителей заряда: анти-

ферромагнитные участки обедняются зарядами, которые концентрируются в ферромагнитных областях, способствуя понижению в них кинетической энергии носителей. Это явление, получившее название фазового расслоения, по-видимому, является общим в теории сильно коррелированных систем. По крайней мере, оно уже было изучено в рамках модели Хаббарда и tJ -модели, а в экспериментальном плане — в купратах. Описанная неоднородная фаза (антиферромагнитная структура с ферромагнитными включениями) может проявить себя в структурных экспериментах так же, как скошенная структура, поэтому интерпретация экспериментальных результатов должна опираться на детальное изучение явления фазового расслоения, которое представляет одну из проблем теории манганитов.

Коль скоро одна из возможных неоднородных фаз представляет антиферромагнитную диэлектрическую матрицу с ферромагнитными включениями, содержащими носители заряда, при увеличении концентрации носителей плотность этих включений возрастает и в перколяционном пределе может возникнуть металлическое состояние системы. Таким образом, фазовый переход диэлектрик–металл в манганитах имеет тесную связь с явлением фазового расслоения [9].

DE-модель стала основной рабочей моделью при исследовании свойств манганитов. Для получения возможности количественного сравнения теории с экспериментом необходимо было разработать методы работы с гамильтонианом (1.1) не только в условиях сильной, но также промежуточной связи $J_H \simeq zt$. Поскольку в последнем случае нет малого параметра, следовало использовать приближение динамического среднего поля (DMF), эффективно используемого в теории сильно коррелированных систем [10]. Фурукава развил этот метод для гамильтониана (1.1) в приближении классического спина для ионов [11]. Результаты численных расчетов зависимости температуры Кюри от электронной концентрации, электросопротивления и магнитосопротивления от температуры и других свойств модели качественно соответствуют наблюдаемым свойствам манганитов [12].

В работе Миллиса и др. [13] концепция DE-модели как базовой теории для манганитов была подвергнута критике. В частности, сделанные в [13] оценки показали, что DE-модель приводит к значениям для T_C на порядок выше наблюдаемых в манганитах, а электросопротивление на порядок ниже. Авторы сделали вывод, что для объяснения физических свойств манганитов необходимо привлечь решеточные степени свободы, в частности, возможность локальных искажений кубической решетки вследствие эффекта Яна–Теллера на ионах марганца. Работа [13] вызвала большой поток исследований в этом направлении. Недостатки DE-модели также были отмечены в недавней работе [14]. В то же время Варма [15], используя предложенный им вариационный подход в приближении среднего поля, утверждает, что одна DE-модель может количественно объяснить наблюдаемые свойства манганитов. В условиях противоречивых суждений о возможностях DE-обмена важно опереться на численные расчеты с гамильтонианом (1.1) по методу Монте-Карло с использованием точной диагонализации малых кластеров. Таким способом была установлена фазовая диаграмма DE-модели на плоскости температура–концентрация, которая удовлетво-

рительно согласуется с экспериментальными данными [16].

Гамильтониан (1.1), предложенный для описания манганитов, не учитывает, однако, одного важного обстоятельства — вырождения электронных состояний. Пятикратно вырожденный 3d-уровень иона марганца в поле кубической симметрии кислородного окружения расщепляется на два уровня: трехкратно вырожденный t_g -уровень и двукратно вырожденный e_g -уровень. Благодаря хундовской связи три электрона, находящиеся на t_g -уровне, формируют локализованный спин иона $S = 3/2$, а e_g -электрон коллективизируется. Именно эти e_g -состояния следует иметь в виду в модели (1.1) как коллективизированные электроны. Новое направление в теории манганитов, связанное с учетом орбитального вырождения, было инициировано работами [17, 19].

Если экспериментальные факты по манганитам изложены достаточно подробно в обзоре [1] (см. также более ранний обзор [18]), то вопросы теории еще не были предметом монографического изложения. Авторам известны только четыре короткие обзорные статьи, в которых излагаются отдельные теоретические концепции по манганитам: полупроводниковый аспект [8], приближение динамического среднего поля [12], перколяционный аспект в проблеме транспортных свойств и фазового перехода металл–диэлектрик [9] и аспекты зарядового упорядочения и структуры неоднородных фаз [20].

Целью настоящего обзора является изложение всех аспектов теории, объясняющих физические свойства манганитов. Из них основным является модель двойного обмена. Поскольку гамильтониан модели чрезвычайно сложен, важно использовать все возможности его обработки и сравнить результаты, полученные при различных подходах.

2. Эффективный гамильтониан DE-модели

2.1. Вывод гамильтониана

для системы с классическими спинами

Как указывалось выше, DE-модель представляет предельный случай sd-обменной модели в условиях сильной хундовской связи $J_H \gg zt$. Чтобы получить эффективный гамильтониан DE-модели, необходимо спроектировать исходный гамильтониан (1.1) на подпространство нижних собственных значений обменного гамильтониана:

$$H_{\text{ex}} = -J_H \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i. \quad (2.1)$$

Нетрудно видеть, что этот гамильтониан имеет два собственных значения:

$$\begin{aligned} -J_H N \left[S_T(S_T + 1) - S(S + 1) - \frac{3}{4} \right] = \\ = -J_H N \begin{cases} S, & S_T = S + \frac{1}{2}, \\ -S - 1, & S_T = S - \frac{1}{2}. \end{cases} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Здесь N — число узлов в решетке и S_T — суммарный спин на узле, образованный локализованным спином иона и спином коллективизированного электрона. Очевидно, что при $J_H > 0$ в основном состоянии каждый

электрон имеет спин, параллельный локализованному спину.

Выполним сначала процедуру проектирования для классических спинов. Пусть θ_i и ϕ_i — полярный и азимутальный углы классического вектора спина \mathbf{S} , заданного в каждом узле решетки; тогда

$$\begin{cases} S_i^x = S \sin \theta_i \cos \phi_i, \\ S_i^y = S \sin \theta_i \sin \phi_i, \\ S_i^z = S \cos \theta_i. \end{cases} \quad (2.3)$$

Скалярное произведение $\mathbf{S}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}$ можно переписать в виде двухрядной матрицы в пространстве электронного спина:

$$\mathbf{S}_i \cdot \boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} S_i^z & S_i^- \\ S_i^+ & -S_i^z \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

где $S_i^\pm = S_i^x \pm iS_i^y$.

Матрица (2.4) имеет собственные значения $\lambda_{1,2} = \pm S$ и собственные векторы

$$\mathbf{e}_1 = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i}{2} \\ \sin \frac{\theta_i}{2} \exp(i\phi_i) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}_2 = \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta_i}{2} \exp(-i\phi_i) \\ \cos \frac{\theta_i}{2} \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Составим из них матрицу

$$R_i = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i}{2} & -\sin \frac{\theta_i}{2} \exp(-i\phi_i) \\ \sin \frac{\theta_i}{2} \exp(i\phi_i) & \cos \frac{\theta_i}{2} \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

задающую поворот в спиновом пространстве. Аналогичным образом определим матрицу R_i^+ ($R_i^+ R_i = \hat{I}$, где \hat{I} — единичная матрица). Действие матрицы R_i^+ слева, а R_i справа на матрицу (2.4) приводит к ее диагонализации.

Преобразуем с помощью матриц R_i и R_i^+ исходный гамильтониан (1.1). Для этого сначала введем новые ферми-операторы

$$\begin{pmatrix} d_{i\uparrow} \\ d_{i\downarrow} \end{pmatrix} = R_i^+ \begin{pmatrix} a_{i\uparrow} \\ a_{i\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i}{2} a_{i\uparrow} + \sin \frac{\theta_i}{2} \exp(-i\phi_i) a_{i\downarrow} \\ -\sin \frac{\theta_i}{2} \exp(i\phi_i) a_{i\uparrow} + \cos \frac{\theta_i}{2} a_{i\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

$$\begin{pmatrix} d_{i\uparrow}^\dagger & d_{i\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{i\uparrow}^\dagger & a_{i\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} R_i = \begin{pmatrix} a_{i\uparrow}^\dagger \cos \frac{\theta_i}{2} + a_{i\downarrow}^\dagger \sin \frac{\theta_i}{2} \exp(i\phi_i) \\ -a_{i\uparrow}^\dagger \sin \frac{\theta_i}{2} \exp(-i\phi_i) + a_{i\downarrow}^\dagger \cos \frac{\theta_i}{2} \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Тогда обменный гамильтониан (2.1) принимает диагональный вид

$$H_0 = J_H S \sum_{i\sigma} \sigma d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \quad (\sigma = \pm 1). \quad (2.9)$$

Перепишем теперь перескоковую часть гамильтониана в терминах новых операторов

$$H_t = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} = - \sum_{ij\sigma\sigma'} t_{ij} d_{i\sigma}^\dagger (R_i^+ R_j)_{\sigma\sigma'} d_{j\sigma'}. \quad (2.10)$$

Поскольку нас интересует случай $J_H \rightarrow \infty$, спин электрона должен быть параллельным локализованному спину. Тогда в H_t должен быть сохранен только $\uparrow\uparrow$ — матричный элемент оператора $(R_i^+ R_j)$:

$$(R_i^+ R_j)_{\uparrow\uparrow} = \cos \frac{\theta_i}{2} \cos \frac{\theta_j}{2} + \sin \frac{\theta_i}{2} \sin \frac{\theta_j}{2} \exp[-i(\phi_i - \phi_j)]. \quad (2.11)$$

Удобно ввести "бесспиновые" операторы

$$c_i \equiv d_{i\uparrow} = \cos \frac{\theta_i}{2} a_{i\uparrow} + \sin \frac{\theta_i}{2} \exp(-i\phi_i) a_{i\downarrow}, \quad (2.12)$$

в терминах которых перескоковая часть гамильтониана запишется в виде

$$H_t = - \sum_{ij} \tilde{t}_{ij} c_i^\dagger c_j, \quad (2.13)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{t}_{ij} &= t_{ij} (R_i^+ R_j)_{\uparrow\uparrow} \equiv \\ &\equiv t_{ij} \left(\cos \frac{\theta_i}{2} \cos \frac{\theta_j}{2} + \sin \frac{\theta_i}{2} \sin \frac{\theta_j}{2} \exp[-i(\phi_i - \phi_j)] \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

— эффективный матричный элемент перескока между двумя узлами. Отделяя вещественную и мнимую части в (2.14), получаем выражение для него в двух эквивалентных формах

$$\begin{aligned} \tilde{t}_{ij} &= t_{ij} \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}{S^2} \right\}} \exp\left(-\frac{i\omega_{ij}}{2}\right) \equiv \\ &\equiv t_{ij} \cos \frac{\theta_{ij}}{2} \exp\left(-\frac{i\omega_{ij}}{2}\right). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Здесь θ_{ij} — угол между двумя локализованными спинами в узлах i и j , а функция ω_{ij} известна как фаза Берри [21, 22].

Обычно фазой Берри пренебрегают; тогда возникает выражение

$$\tilde{t}_{ij} = t_{ij} \cos \frac{\theta_{ij}}{2}, \quad (2.16)$$

эквивалентное (1.4). Следует отметить, что недавно предложена теория для объяснения аномального эффекта Холла в манганитах, в которой показано, что носители, движущиеся в *топологически нетривиальном* спиновом окружении, приобретают фазу Берри, дающую в конечном счете качественное объяснение наблюдаемой температурной зависимости аномального коэффициента Холла [23].

2.2. Случай квантового спина

Матричный элемент эффективного перескока между двумя соседними узлами как в случае классических спинов, так и в случае квантовых спинов был вычислен Андерсоном и Хасегавой [5]. Для классических спинов результат уже был приведен выше. Для квантовых спинов диагонализация обменного гамильтониана осуществляется с помощью собственных функций спиновых операторов и техники коэффициентов Клебша–Гордана. Очевидно, что собственные значения обменного гамильтониана при этом определяются формулой (2.2). Матричный элемент перескока для квантовых спинов

совпадает с матричным элементом для классических спинов, если принять равенство

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{S_0 + 1/2}{2S + 1}, \quad (2.17)$$

где $S_0 = |\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2| \pm 1/2$ — полный спин системы, состоящей из двух локализованных спинов и электронного спина. Таким образом, в квантовом случае гамильтониан DE-модели также представляется формулой (2.13), однако теперь эффективный матричный элемент перескока определяется собственными значениями полного спина системы двух узлов, между которыми происходит перескок электрона.

Заметим, что оригинальный метод получения эффективного квантового гамильтониана в виде суммы полиномов от скалярного произведения локализованных спинов на двух узлах, который приводит к тем же самым собственным значениям матричного элемента перескока (2.17), правда, с точностью до знака, был предложен в работе [24].

Существует и другой подход к получению эффективного гамильтониана для квантовых спинов. Он основан на методе проекционных операторов. Для DE-модели этот подход был предложен Кубо и Охата [25] и затем обобщен в работе [26]. Суть метода состоит в использовании канонического преобразования, чтобы, во-первых, исключить из рассмотрения дважды заполненные электронные состояния на узле i , во-вторых, учитывая сильную хундовскую связь, сохранить только такие электронные состояния, которые имеют спин, параллельный локализованному спину. Иными словами, необходимо создать на узле ситуацию, благоприятствующую перескоку электрона. Для реализации такого канонического преобразования удобно воспользоваться проекционными операторами.

С помощью проекционных операторов P и $Q = 1 - P$ разделим пространство собственных состояний $|\psi\rangle$ исходного гамильтониана H на подпространство $P|\psi\rangle$, которое содержит пустые и однократно заполненные состояния со спином, параллельным локализованному спину, и подпространство $Q|\psi\rangle$, которое содержит дважды заполненные или однократно заполненные состояния со спином, антипараллельным локализованному спину. Уравнение Шрёдингера для вырожденного основного состояния $H|\psi\rangle = E_g|\psi\rangle$ может быть записано в обоих подпространствах в виде пары уравнений

$$\begin{aligned} PHP|\psi\rangle + PHQ|\psi\rangle &= E_g P|\psi\rangle, \\ QHP|\psi\rangle + QHQ|\psi\rangle &= E_g Q|\psi\rangle. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Поскольку нас интересует подпространство $P|\psi\rangle$, необходимо исключить состояния из другого подпространства $Q|\psi\rangle$. Используя определение проекционного оператора ($P^2 = P$, $Q^2 = Q$) и исключая $Q|\psi\rangle$ с помощью второго уравнения из (2.18), находим уравнение

$$(H_{\text{eff}} - E_g)P|\psi\rangle = 0, \quad (2.19)$$

где

$$H_{\text{eff}} = PHP - PHQ \frac{1}{QHQ - E_g} QHP \quad (2.20)$$

— эффективный гамильтониан для подпространства с наименьшим собственным значением. В пределе $J_H \rightarrow \infty$ остается только первый член в гамильтониане (2.20). Таким образом, для получения явного вида квантового гамильтониана DE-модели нужно задать вид проекционного оператора P . Поскольку, как выше уже отмечалось, в подпространстве $P|\psi\rangle$ должны быть только пустые и однократно заполненные состояния со спином, параллельным локализованному спину, нетрудно проверить, что такими свойствами обладает следующий проекционный оператор [26]:

$$P = \prod_i P_i = \prod_i (P_{hi} + P_{si}^+), \quad (2.21)$$

где

$$P_{hi} = (1 - n_{i\uparrow})(1 - n_{i\downarrow}) \quad (2.22)$$

— оператор, удаляющий дважды заполненные состояния, и

$$P_{si}^+ = \sum_{\sigma\sigma'} \left(\frac{\mathbf{S}_i \cdot \boldsymbol{\sigma} + (S + 1)\hat{I}}{2S + 1} \right)_{\sigma\sigma'} \tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{i\sigma'} \quad (2.23)$$

— оператор, обеспечивающий параллельность электронного спина спину иона. Здесь $\tilde{c}_{i\sigma}^\dagger = (1 - n_{i,-\sigma})c_{i\sigma}^\dagger$ — оператор, учитывающий отсутствие дважды заполненных состояний на узле.

Используя теперь явный вид проекционного оператора (2.21)–(2.23), мы приходим к эффективному квантовому гамильтониану DE-модели

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}} &= PHP = \\ &= - \sum_{ij\sigma\sigma'} t_{ij} (1 - n_{i,-\sigma}) c_{i\sigma}^\dagger (P_i^+ P_j^+)_{\sigma\sigma'} (1 - n_{j,-\sigma'}) c_{j\sigma'}, \end{aligned} \quad (2.24)$$

где

$$P_i^+ = \frac{\mathbf{S}_i \cdot \boldsymbol{\sigma} + (S + 1)\hat{I}}{2S + 1}. \quad (2.25)$$

Гамильтониан (2.24) впервые появился в работе [25] и с тех пор интенсивно изучается. Следует помнить, что этот гамильтониан соответствует предельному случаю сильной хундовской связи. Если требуется ослабить это условие и рассматривать параметры zt и J_H как сравнимые по величине, необходимо пользоваться исходным гамильтонианом sd-модели (1.1) и применять методы исследования, не опирающиеся на теорию возмущений. Одним из таких является метод динамического среднего поля.

3. Свойства DE-модели в приближении динамического среднего поля

3.1. Приближение динамического среднего поля в модели с классическими спинами

В теории сильно коррелированных систем большое распространение получил метод рассмотрения систем в пространстве большой размерности d . Предел $d = \infty$ соответствует истинному приближению среднего поля для таких систем [10, 27]. Поскольку приближения типа среднего поля не предполагают малости взаимодей-

ствия, их использование позволяет исследовать поведение систем в широком интервале значений параметров гамильтониана. В отличие от обычного приближения среднего поля, в котором поле всегда является статическим, приближение, основанное на пределе $d = \infty$, вводит динамическое среднее поле, поэтому метод рассмотрения систем в пределе $d = \infty$ соответствует приближению динамического среднего поля (DMF). В последнее десятилетие DMF был успешно применен ко многим базовым моделям в теории многих тел: Хаббарда [28, 29], tJ -модели [30, 31], модели Фаликова – Кимбалла [32–34]. Это позволило достаточно полно выяснить структуру квазичастичного спектра, фазовые переходы и многие транспортные свойства перечисленных моделей. Полученные в DMF результаты находят подтверждение в численных расчетах для малых кластеров по методу точной диагонализации или по методу Монте-Карло.

DE-модель была исследована в серии работ Фурукавы [11, 12, 35–40]. Центральным в DMF является тот факт, что собственная энергия электрона Σ в любой решеточной модели является локальной величиной при $d = \infty$ и, значит, Σ не зависит от квазиимпульса, а является функцией лишь частоты [41, 42]. Функция Грина электрона на решетке зависит от \mathbf{k} лишь через затравочный спектр $\varepsilon_{\mathbf{k}}$:

$$G(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \mu - \Sigma(i\omega_n)}. \quad (3.1)$$

Введем локальную (одноузельную) функцию Грина

$$G_L(i\omega_n) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G(\mathbf{k}, i\omega_n) = \int d\varepsilon N_0(\varepsilon) \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon + \mu - \Sigma(i\omega_n)}. \quad (3.2)$$

В последнем выражении в (3.2) мы ввели плотность состояний $N_0(\varepsilon)$ в затравочном спектре исходной решетки (с конечным d), так что информация о реальной решетке содержится только в функции $N_0(\varepsilon)$. Локальная функция Грина $G_L(i\omega_n)$ может рассматриваться как функция Грина одноузельной задачи с некоторой эффективной затравочной функцией Грина $G_0(i\omega_n)$ и с той же собственной энергией $\Sigma(i\omega_n)$, так что мы можем написать

$$G_L(i\omega_n) = \frac{1}{G_0^{-1}(i\omega_n) - \Sigma(i\omega_n)}. \quad (3.3)$$

С другой стороны, $G_L(i\omega_n)$ может рассматриваться как функция Грина одноузельной проблемы, в которой действие всей остальной решетки на данный узел сводится к эффективному среднему полю величины $G_0^{-1}(i\omega_n)$, определяющему действие [11, 35–37]

$$S = - \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \Psi^\dagger(\tau_1) G_0^{-1}(\tau_1 - \tau_2) \Psi(\tau_2) - J_H \int_0^\beta d\tau \mathbf{m} \cdot \Psi^\dagger(\tau) \boldsymbol{\sigma} \Psi(\tau). \quad (3.4)$$

Здесь $G_0(\tau_1 - \tau_2)$ — функция $G_0(i\omega_n)$ во временном представлении, $\Psi^\dagger = (a_1^\dagger, a_2^\dagger)$ — двухкомпонентный спинор. Одноузельная функция Грина G_L определяется как континуальный интеграл по грасмановым переменным ψ^* и

ψ (оба — спиноры):

$$G_L(\tau_1 - \tau_2) = \frac{1}{Z} \int \delta\Omega_{\mathbf{m}} \delta\psi^* \delta\psi \exp(-S[\psi^*, \psi]) \psi(\tau_1) \psi^*(\tau_2), \quad (3.5)$$

$$Z = \int \delta\Omega_{\mathbf{m}} \delta\psi^* \delta\psi \exp(-S[\psi^*, \psi]). \quad (3.6)$$

Символ $\int \delta\Omega_{\mathbf{m}}$ означает континуальное интегрирование по направлениям вектора классического спина \mathbf{m} . Интегралы по грасмановым переменным легко вычисляются, и выражения (3.5) и (3.6) могут быть записаны в виде

$$G_L(i\omega_n) = \frac{1}{Z} \int \delta\Omega_{\mathbf{m}} \exp[-S_{\text{eff}}(\mathbf{m})] \frac{1}{G_0^{-1}(i\omega_n) + J_H \mathbf{m} \boldsymbol{\sigma}}, \quad (3.7)$$

$$Z = \int \delta\Omega_{\mathbf{m}} \exp[-S_{\text{eff}}(\mathbf{m})],$$

где эффективное действие $S_{\text{eff}}(\mathbf{m})$ определяется соотношением

$$\int \delta\psi^* \delta\psi \exp(-S[\psi^*, \psi]) = \exp[-S_{\text{eff}}(\mathbf{m})],$$

$$S_{\text{eff}}(\mathbf{m}) = - \sum_n \ln \det \left[\frac{1}{i\omega_n} (G_0^{-1}(i\omega_n) + J_H \mathbf{m} \boldsymbol{\sigma}) \right]. \quad (3.8)$$

Численное вычисление интеграла в (3.7) дает явный вид функции $G_L(i\omega_n, G_0^{-1})$, а уравнения (3.2) и (3.3) совместно определяют связь G_0^{-1} и Σ . Таким образом, совокупность уравнений (3.2), (3.3) и (3.7) определяет величины $G_0^{-1}(i\omega_n)$, $\Sigma(i\omega_n)$ и функцию Грина $G(\mathbf{k}, i\omega_n)$. Средняя величина локального спина определяется интегрированием по направлениям вектора \mathbf{m} :

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \int \delta\Omega_{\mathbf{m}} \exp[-S_{\text{eff}}(\mathbf{m})] \mathbf{m}. \quad (3.9)$$

Рассмотрим вначале несколько частных случаев, в которых можно получить аналитически решение указанных уравнений [12]. Для парамагнитной фазы вследствие вращательной инвариантности имеем $G_0(i\omega_n) = g_0(i\omega_n)I$, где I есть единичная двухрядная матрица, а g_0 — скаляр. Учитывая также соотношения $\langle \mathbf{m} \rangle = 0$, $\langle \mathbf{m}^2 \rangle = 1$, получим из (3.7) выражения для локальной функции Грина G_L и собственной энергии Σ :

$$G_L(i\omega_n) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{g_0^{-1}(i\omega_n) + J_H} + \frac{1}{g_0^{-1}(i\omega_n) - J_H} \right) I, \quad (3.10)$$

$$\Sigma(i\omega_n) = G_0^{-1}(i\omega_n) - G_L^{-1}(i\omega_n) = J_H^2 G_0(i\omega_n). \quad (3.11)$$

Спектральная плотность одночастичных состояний

$$A(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_L(i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta) \quad (3.12)$$

в этом случае имеет два пика, центрированных на энергиях $\omega = \pm J_H$ и имеющих ширину $\text{Im} g_0^{-1}(\omega) \sim t$ — матричному элементу перескока. Интенсивность пиков для обеих проекций спина одинакова.

В случае ферромагнитного состояния со спонтанным моментом $M = \langle m_z \rangle$ возникает перераспределение интенсивности между электронами с различной ориентацией спина. В пределе $J_H \rightarrow \infty$ для затравочной плотности $N_0(\omega)$ в форме лоренциана с шириной W можно получить

аналитические выражения для пропагаторной функции Грина (3.1) (после аналитического продолжения $i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta$) в форме

$$G_\sigma(\mathbf{k}, \omega) = \frac{P_\sigma^+}{\omega + J_H + \mu - P_\sigma^+ \varepsilon_{\mathbf{k}} + iP_\sigma^- W} + \frac{P_\sigma^-}{\omega - J_H + \mu - P_\sigma^- \varepsilon_{\mathbf{k}} + iP_\sigma^+ W}. \quad (3.13)$$

Здесь P_σ^\pm — статистические веса электронных состояний для разных значений проекции спина на вектор спонтанного момента:

$$P_\sigma^\pm = \frac{1 \pm M_\sigma}{2}. \quad (3.14)$$

Таким образом, имеются две зоны одночастичных состояний, центрированных на энергиях $\omega + \mu = \pm J_H$ ширины W . Для различных ориентаций спина интенсивности нижней и верхней зоны меняются местами. В основном состоянии ($M = 1$) электроны со спином $\sigma = \uparrow$ заполняют нижнюю зону, а электроны со спином $\sigma = \downarrow$ — верхнюю. Электронную систему с такими свойствами принято называть ферромагнитным полуметаллом. С возрастанием температуры появляются состояния с противоположным спином в каждой из зон. В парамагнитной фазе интенсивности состояний с разными спинами в каждой из зон выравниваются, что соответствует выражению (3.10) для локальной функции Грина.

3.2. Анализ численных решений Фурукавы

При конечных J_H решение уравнений (3.2), (3.3) и (3.7) находятся численно. Рассчитанная плотность состояний $A_\sigma(\omega)$ для кубической решетки показывает уменьшение ширины зоны при повышении температуры [12].

Это качественно понятно из вида матричного элемента перескока в теории Андерсона – Хасегавы. Последний пропорционален $\cos(\theta/2)$, где θ — угол между двумя спинами на узлах, между которыми происходит перескок. С ростом температуры θ отклоняется от 0 за счет спиновых флуктуаций, и среднее значение $\cos(\theta/2)$, а значит, и матричного элемента перескока, уменьшается. Затухание одночастичных состояний, как следует из (3.13), обусловлено флуктуациями спина. Для спина $\sigma = \uparrow$ при $T = 0$ фактор $P_\sigma^- = 0$, поэтому электроны ведут себя как свободные частицы. Напротив, электроны с противоположным спином имеют максимальное затухание $\sim W$ (ширина затравочной зоны) и соответствуют некогерентным состояниям. Такое поведение характерно и для других моделей коллективизированных ферромагнетиков с сильной корреляцией [43, 44].

Таким образом, DE-модель описывает полуметаллическое основное состояние, т.е. поверхность Ферми существует только для электронов с основной ориентацией спина, при этом состояние соответствует насыщенному ферромагнетику. Эксперименты по фотоэмиссии со спиновым разрешением показывают, что допированные манганиты являются полуметаллами [45, 46].

Температуры Кюри T_C могут быть найдены путем численных решений упрощенных уравнений (3.2), (3.3) и (3.7) при условии $M < 1$. В пределе $J_H \gg W$ получена кривая $T_C(x)$, близкая по форме к $T_C(x) \sim x(1-x)$. При $x \rightarrow 0$ и $x \rightarrow 1$ $T_C \rightarrow 0$, поскольку ферромагнетизм в системе обусловлен кинетической энергией носителей. Частица-дырочная симметрия сохраняется и при конеч-

ных J_H [12]. Также сохраняется тенденция увеличения T_C с ростом W . Экспериментальные данные по T_C для системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [47] укладываются на рассчитанные кривые при значениях параметров $W \approx 1$ эВ, $J_H \approx 4$, типичных для оксидов 3d-металлов и согласующихся с зонными расчетами для манганитов [12].

Транспортные свойства модели получаются с помощью формулы Кубо. Проводимость в пределе $d = \infty$ дается соотношением [48]

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \sum_\sigma \int d\omega' I_\sigma(\omega', \omega' + \omega) \frac{f(\omega') - f(\omega' + \omega)}{\omega}, \quad (3.15)$$

где

$$I_\sigma(\omega_1, \omega_2) = \int N_0(\varepsilon) d\varepsilon W^2 A_\sigma(\varepsilon, \omega_1) A_\sigma(\varepsilon, \omega_2),$$

а $A_\sigma(\varepsilon, \omega)$ — спектральная плотность состояний пропагаторной функции Грина:

$$A_\sigma(\varepsilon, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_\sigma(\varepsilon, \omega + i\delta).$$

В формуле (3.15) $f(\omega)$ — фермиевская функция распределения, а σ_0 — постоянная, определяющая размерность проводимости. Результаты расчета температурной зависимости электросопротивления (с помощью величины $\sigma(\omega)$ при $\omega = 0$), а также намагниченности (с помощью формулы (3.9)) представлены на рис. 5. Здесь ρ_0 есть константа, соответствующая моттовскому минимальному значению проводимости для $d = 3$. Выше T_C значение сопротивления порядка моттовского предела $\rho_0 = 1/\sigma_0$ с очень слабой зависимостью от температуры. Ниже T_C сопротивление быстро падает при увеличении намагниченности. Детальные вычисления по методу DMF показывают [11, 35–37], что сопротивление изменяется с намагниченностью по закону

$$\frac{\rho(M)}{\rho(M=0)} = 1 - CM^2, \quad (3.16)$$

где C — числовая константа, не зависящая от температуры и магнитного поля. Таким образом, зависимость ρ от T и H возникает через намагниченность $M = M(T, H)$.

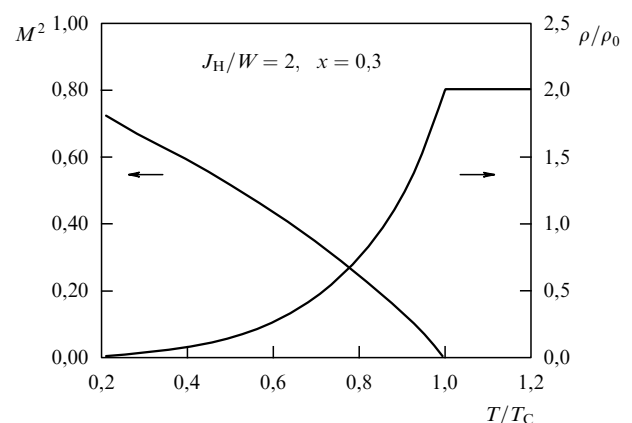


Рис. 5. Сопротивление ρ и намагниченность M как функции температуры, рассчитанные по методу DMF [12].

Это означает, что в ДЕ-модели электросопротивление целиком обусловлено рассеянием носителей на флуктуациях магнитного порядка. В пределе слабой связи $J_H \ll W$ (в борновском приближении) $C = 1$ [49], однако в случае сильной связи $J_H \gg W$, как следует из DMF-расчетов, $C > 1$. Эксперименты в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $x = 0,175$ дают $C \approx 4$ [47], и соотношение (3.16) хорошо выполняется в теоретических расчетах при той же самой электронной концентрации и значении параметра $J_H/W = 4$ [12]. Измерения показывают, что сопротивление $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ меняется от значений порядка 10^2 мкОм см при низких температурах до $\rho(T_C) \approx 2$ мОм см, что порядка моттовского предела. Таким образом, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ является хорошим металлом при $T \ll T_C$ и плохим при $T \geq T_C$. Теоретические результаты, представленные на рис. 5, описывают весь диапазон изменения свойств в ДЕ-модели.

Сравнение экспериментальных и теоретических данных по оптической проводимости в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ системе также показывают хорошую эффективность ДЕ-модели (рис. 6). Пик в проводимости обусловлен межзонными переходами, при которых энергия электрона меняется на величину порядка $2J_H \approx 3$ эВ, что соответствует наблюдаемому положению пика в окрестности $\omega = 3$ эВ. Температурная зависимость интенсивности пика находится тоже в хорошем согласии с теорией.

Рассмотрим теперь коллективные возбуждения ферромагнитного полуметалла. Мы использовали модель классического спина, который соответствует предельному случаю квантового спина с $S \gg 1$. Можно построить линейную спин-волновую теорию, используя

малый параметр $1/S$, предполагая взаимодействие сколь угодно большим. Для этого в гамильтониане ДЕ-модели следует заменить операторы спина бозе-операторами спиновых отклонений по формулам Гольштейна–Примакова: $S_i^+ = \sqrt{2S}b_i$, $S_i^z = S - b_i^\dagger b_i$. Тогда в наименьшем порядке по $1/S$ спин-волновая энергия ω_q определяется выражением [38, 51]

$$\omega_q = \frac{1}{SN} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}\uparrow} \left[J_H - \frac{2J_H^2}{2J_H - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \right], \quad (3.17)$$

где $f_{\mathbf{k}\uparrow}$ — фермиевская функция для электронов с доминирующей ориентацией спина.

В пределе больших J_H разложение в (3.17) по параметру t/J_H приводит к выражению, не зависящему от J_H . Для простой кубической решетки, где учитываются переходы электронов только между ближайшими соседями, затравочный энергетический спектр есть

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z).$$

Формула (3.17) в этом случае приводит к следующему выражению для спин-волновой энергии:

$$\omega_q \approx \frac{1}{z} E_{\text{SW}}(3 - \cos q_x - \cos q_y - \cos q_z), \quad (3.18)$$

где

$$E_{\text{SW}} = \frac{zt}{SN} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}\uparrow} \cos k_x. \quad (3.19)$$

Результат (3.18) согласуется с тем, который был получен Кубо и Охата [25]. По форме спин-волновой спектр ДЕ-модели в пределе $J_H \rightarrow \infty$ совпадает со спектром спиновых волн в гейзенберговском ферромагнетике. Это означает, что эффективное взаимодействие между спинами короткодействующее. Причиной этому является расщепление электронного уровня по спину величины $2J_H$, как видно из знаменателя выражения (3.17). В случае промежуточных значений J_H закон дисперсии спиновых волн отклоняется от закона (3.18) [51]. Из (3.19) следует, что по порядку величины $E_{\text{SW}} \sim xzt/S$. Если предположить, что масштабом температуры Кюри является ширина спин-волнового спектра, то получаем, что $T_C \sim xzt/S$ — величине порядка 2000 К для манганитов, что на порядок превышает наблюдаемые значения.

Остается открытым вопрос о роли вершинных поправок электрон-магнитного взаимодействия. В работе [52] численно изучался спин-волновой спектр для $S = 1/2$ в пределе $J_H \rightarrow \infty$. Авторы обнаружили дисперсию типа (3.18), но в пределах $n \rightarrow 0$ и $n \rightarrow 1$ наблюдались отклонения от него, которые связывались с перенормировкой вершин. Эти перенормировки существенны там, где кинетическая энергия электронов меньше характерных спин-волновых частот ($E_{\text{kin}} \leq \langle \omega_q \rangle$). В противоположном случае они слабы. В манганитах, где ферромагнетизм возникает при $0,2 \leq x \leq 0,4$, эти перенормировки, по видимому, можно считать малыми. Благодаря этому наблюдается согласие экспериментальных данных по спин-волновому спектру с теоретическими предсказаниями, изложенными выше (рис. 7), хотя при этом остается неясным, почему T_C получается столь большой.

В приближении DMF была построена также фазовая диаграмма ДЕ-модели [54]. Следует принять во внима-

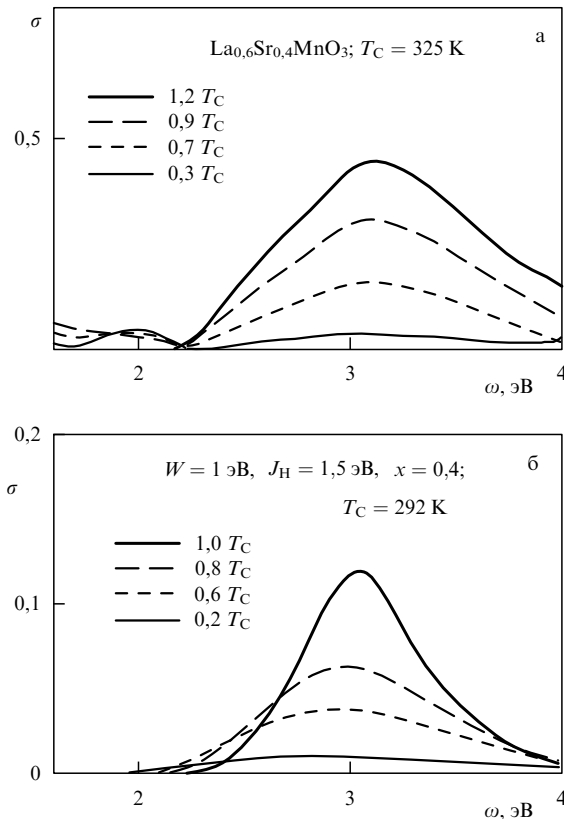


Рис. 6. Оптическая проводимость. (а) Экспериментальные данные для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [50]. (б) Расчет по методу DMF [12].

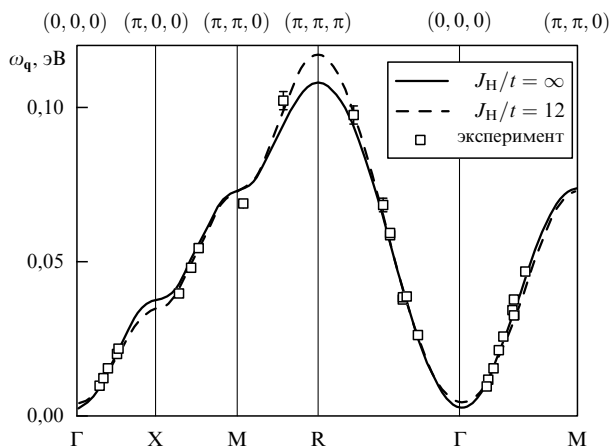


Рис. 7. Дисперсия спиновых волн в $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ [53] в сравнении с теоретическими расчетами по методу DMF при $x = 0,3$ [38].

ние, что наряду с ферромагнитной фазой (существующей во всем концентрационном интервале n при бесконечном J_H/W) в случае конечных значений J_H/W возникает косвенное антиферромагнитное обменное взаимодействие величины t^2/J_H , которое приводит к появлению антиферромагнитной фазы вблизи половинного заполнения ($n = 1$). Вместе с этим в DE-модели появляется неоднородная фаза, состоящая из мелкодисперсной фазы с обогащенной концентрацией электронов, включенной в антиферромагнитную матрицу. Островки обогащенной электронами фазы представляют либо ферро-, либо пара-синглетные области (фазовое расслоение). В DMF-приближении фазовое расслоение было обнаружено в работе [54]. Указанием на возникновение фазового расслоения служит появление скачков в зависимости $n(\mu)$ — электронной концентрации от химического потенциала. На рисунке 8б показан такой скачок, где электронная концентрация меняется от значения $n = 0,88$ до $n = 1$. Это свидетельствует о неустойчивости однородного состояния внутри этого интервала. Если бы оно каким-то образом было достигнуто, то с неизбежностью распалось бы на две фазы с концентрацией электронов на краю этого интервала: $n = 0,88$ (ферро- или пара-фаза) и $n = 1$ (антиферромагнитная диэлектрическая фаза). Фазовая диаграмма DE-модели в пределе $d = \infty$ представлена на рис. 8а [54].

В отличие от ранних работ Фурукавы, цитируемых здесь, расчет фазовых диаграмм выполнен для более реалистичной плотности состояний затравочных электронов

$$N(\varepsilon) = \frac{2}{\pi W} \sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon}{W}\right)^2}, \quad -W < \varepsilon < W, \quad (3.20)$$

где W — полуширина зоны. В других случаях использовалась лоренцева форма $N_0(\varepsilon)$.

3.3. Связь T_C со средней кинетической энергией

В работе [55] поставлена задача ревизовать теорию DE-модели в приближении DMF в отношении сравнения с экспериментальными данными по манганитам с высокими T_C , для которых механизм двойного обмена предполагается определяющим. С целью максимального приближения к реальным материалам DE-модель

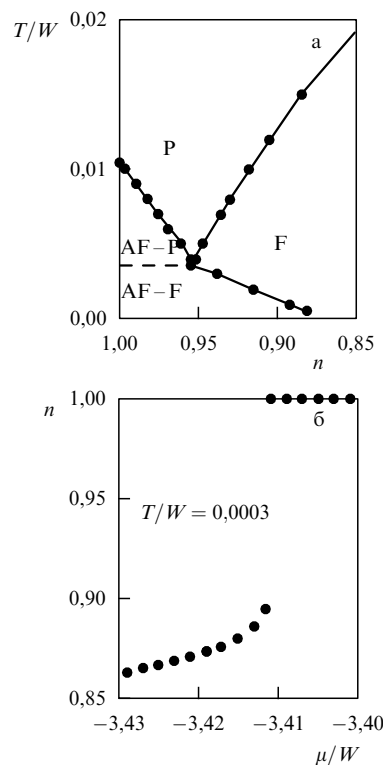


Рис. 8. Поведение DE-модели в приближении DMF [54]. (а) Фазовая диаграмма на плоскости (T, n) . (б) Плотность электронов как функция химического потенциала; $J_H/t = 4$.

несколько расширена за счет учета орбитальных состояний носителей заряда. Использовался обобщенный гамильтониан sd-модели

$$H = - \sum_{ij\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha\sigma}^\dagger a_{j\beta\sigma} - J_H \sum_{i\alpha\sigma\sigma'} \mathbf{S}_i \cdot a_{i\alpha\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} a_{i\alpha\sigma'}. \quad (3.21)$$

Здесь α, β нумеруют вырождение по орбитальному моменту состояния (для манганитов это дважды вырожденные состояния e_g -типа). Таким образом, параметр $t_{ij}^{\alpha\beta}$ представляет теперь матрицу по орбитальным индексам.

Важной физической характеристикой системы предполагается величина K — средняя кинетическая энергия электрона:

$$K = - \frac{2}{zN} \sum_{ij\alpha\beta\sigma} \langle t_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha\sigma}^\dagger a_{j\beta\sigma} \rangle. \quad (3.22)$$

Для простейшего случая, когда орбитального вырождения нет, эта величина выражается через электронную функцию Грина:

$$K = \int d\varepsilon \varepsilon N_0(\varepsilon) \frac{1}{\pi} \int d\omega f(\omega) \text{Im} G(\varepsilon, \omega). \quad (3.23)$$

Хотя температура ферромагнитного упорядочения T_C сильно зависит от главных параметров системы — электронной концентрации n и обменного параметра J_H , она определяется, фактически, величиной K , которая сама сильно меняется с n и J_H . Действительно, расчеты в приближении DMF с классическим спином, описанные в предыдущем разделе, приводят к результатам, предста-

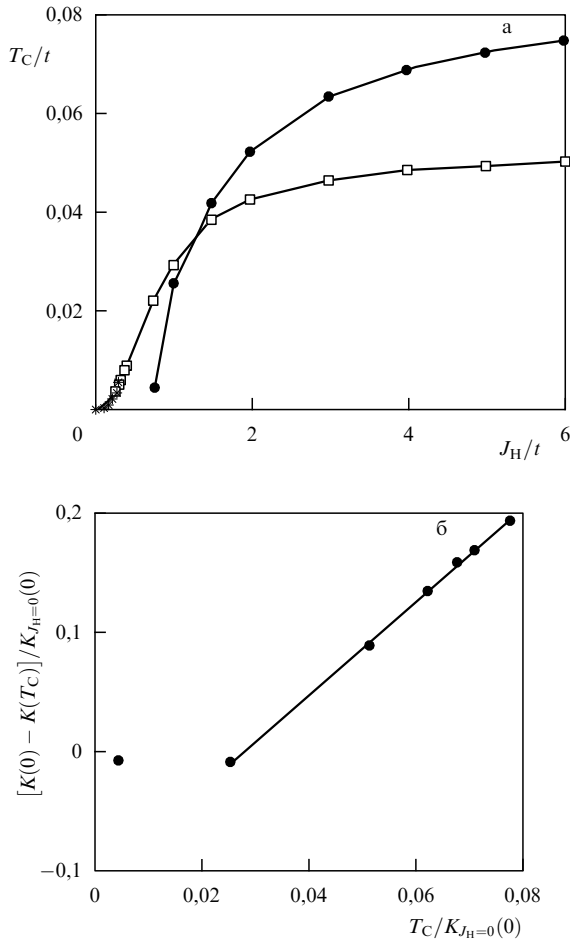


Рис. 9. Связь температуры Кюри с кинетической энергией для DE-модели с двумя вырожденными e_g -орбиталями [55]. (а) T_C в зависимости от J_H/t . Черные точки соответствуют $n = 0,70$, а светлые квадраты и звездочки — $n = 0,25$. Часть кривой для $n = 0,25$ в области $J_H/t \ll 1$ получена аналитически (звездочки). (б) Изменение кинетической энергии электронов на интервале $(0, T_C)$ в зависимости от T_C для $n = 0,7$ ($K_{J_H=0}(T = 0) = 1,01t$) [55].

вленным на рис. 9 [55]. Пропорциональность величин ΔK и T_C показывает, что средняя полная энергия электрона является фундаментальным энергетическим параметром системы и определяет температуру ферромагнитного упорядочения. Этот результат численных расчетов вполне согласуется с первоначальной концепцией Зинера о ферромагнетизме в DE-модели как следствии движения электронов по решетке.

Важным наблюдением, сделанным в работе [55], является тот факт, что величина K может быть найдена из измерений частотной зависимости проводимости, поскольку она входит в нее как мера спектрального веса. В DMF собственная энергия электрона не зависит от \mathbf{k} , поэтому поправками к вершинной части в проводимость можно пренебречь и проводимость определяется выражением

$$\sigma_{z\beta}(i\omega_n) = \frac{e^2}{i\omega_n} \left\{ S(\infty) - \sum_{\mathbf{k}\sigma} T \sum_m \text{Tr} [\gamma_{\mathbf{k}}^z G_{\sigma}(\mathbf{k}, i\omega_m) \gamma_{\mathbf{k}}^{\beta} G_{\sigma}(\mathbf{k}, i\omega_n + i\omega_m)] \right\}. \quad (3.24)$$

Здесь $\gamma_{\mathbf{k}}^z$ — компонента тока. Так как обсуждаются материалы с кубической симметрией (манганиты), то

$\sigma_{z\beta} = \sigma \delta_{z\beta}$. Из (3.24) может быть получено прежнее выражение (3.15) для проводимости.

Проводимость подчиняется правилу сумм [56, 57], позволяющему записать

$$S(\infty) = \frac{a^{d-2}}{e^2} \int_0^{\infty} \frac{2}{\pi} d\omega \sigma(\omega) = \sum_{i\delta z\beta\sigma} t_{\delta}^{\alpha\beta} \delta^2 \langle a_{i\alpha\sigma}^{\dagger} a_{i+\delta z\sigma} + \text{H.c.} \rangle. \quad (3.25)$$

Здесь δ — вектор, соединяющий два узла, между которыми происходит перескок. Если доминируют перескоки между ближайшими узлами, то из (3.25) следует

$$\int_0^{\infty} \frac{2}{\pi} d\omega \sigma(\omega) = \frac{e^2}{a^{d-2}} K, \quad (3.26)$$

т.е. $S(\infty) = K$.

Из выражения (3.24) теперь следует рабочая формула для вычисления оптической проводимости DE-модели

$$\sigma(\omega) = e^2 \sum_{\sigma} \int d\epsilon N_0(\epsilon) \varphi(\epsilon) \times \int \frac{d\omega'}{\pi} \frac{f(\omega') - f(\omega' + \omega)}{\omega'} A_{\sigma}(\epsilon, \omega') A_{\sigma}(\epsilon, \omega' + \omega), \quad (3.27)$$

которая фактически совпадает с ранее приведенной формулой (3.15). Разница состоит лишь в матричных элементах вершинных частей для токов. В (3.27) $\varphi(\epsilon) = (1/3)(4t^2 - \epsilon^2)$ соответствует решетке Бете, а в (3.15) стоит величина W^2 , соответствующая кубической решетке.

Таким образом, средняя кинетическая энергия K может быть получена двумя способами. С одной стороны, вычислена по формуле (3.23) через электронную функцию Грина, а с другой — найдена из экспериментально определенной проводимости путем интегрирования ее по частотам. Сравнение этих величин должно определять, как хорошо DE-модель описывает реальные манганиты.

Численные расчеты T_C и K были выполнены для соединения $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, которое имеет ферромагнитное основное состояние и считается объектом, описываемым DE-моделью (см. рис. 9). В интервале различных значений J_H оказалось, что $K(T = 0)$ слабо зависит от J_H . Для указанного соединения найдено, что $K(T = 0) \approx 0,84$ эВ. В пределе $J_H \rightarrow 0$ вычисления дают $T_C/K(T = 0) \approx 0,16$, причем результат слабо зависит от деталей модели. При конечных J_H (для концентраций n , соответствующих ферромагнитному основному состоянию) оказалось, что $T_C \sim \Delta K$ (разница K при $T = 0$ и $T > T_C$) (рис. 9б). Оказалось также, что при $J_H \rightarrow 0$ $\Delta K/K \rightarrow 1/3$, но при уменьшении J_H ΔK также уменьшается. При некотором критическом J_H $\Delta K = 0$, и ниже этого значения J_H ферромагнитное основное состояние невозможно.

3.4. Упрощенная модель двойного обмена

Отказ от квантованности локализованного спина в подходе Фурукавы привносит в теорию много вопросов о физической адекватности приближения. В серии работ [58–61] была построена теория двойного обмена в пределе $z \rightarrow \infty$, где локализованный спин рассматривался квантовым с $S = 1/2$. Однако чтобы сделать задачу практически решаемой, было внесено упрощение в саму

модель двойного обмена, состоящее в пренебрежении флуктуациями поперечных компонент спина. Итак, исходный гамильтониан sd-взаимодействия заменяется гамильтонианом изинговского типа

$$H_{\text{int}} \rightarrow -\frac{1}{2} J_{\text{H}} \sum_i S_i^z (a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow} - a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow}), \quad (3.28)$$

где S_i^z — оператор z -компоненты локализованного спина на узле i и $S_i^z S_i^z = 1$.

Во втором порядке теории возмущений по параметру W/J_{H} можно перейти от исходного гамильтониана $H = H_{\text{kin}} + H_{\text{int}}$ с упрощенным взаимодействием (3.28) к эффективному гамильтониану H , который удобно представить в форме

$$H = -t \sum_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \sum_{ij} J_{ij} n_{i\uparrow} n_{j\downarrow}. \quad (3.29)$$

Здесь $c_{i\sigma}$ ($c_{i\sigma}^\dagger$) — ферми-подобные операторы, описывающие уничтожение (рождение) комплекса, состоящего из локализованного спина на узле i и сидящего там же электрона с параллельным спином:

$$c_{i\sigma} = \frac{1}{2} (1 + \sigma S_i^z) a_{i\sigma}, \quad (3.30)$$

кроме того, $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$. Состояния узлов с антипараллельными спинами в комплексах, описываемые операторами $(1/2)(1 - \sigma S_i^z) a_{i\sigma}$, отброшены, поскольку они лежат выше на величину порядка J_{H} . Конечные значения W/J_{H} приводят к дополнительному междоузельному члену в гамильтониане (3.29), описывающему обменное антиферромагнитное взаимодействие электронов, которое для ближайших соседей имеет величину $J \sim t^2/J_{\text{H}}$.

В пределе $z \rightarrow \infty$ величины t и J необходимо масштабировать обычным образом: $t \rightarrow t^*/\sqrt{z}$, $J \rightarrow J^*/z$, где t^* и J^* являются константами теории. В этом пределе хартри-фоковское приближение междоузельного взаимодействия становится точным, поэтому обменный член в (3.29) можно линеаризовать, и гамильтониан упрощенной DE-модели окончательно запишется в виде

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i h_i S_i^z + \sum_{i\sigma} \varepsilon_\sigma c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} - t \sum_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}. \quad (3.31)$$

Здесь включено локальное магнитное поле h_i , действующее на локализованный спин и введен химический потенциал μ , причем

$$\varepsilon_\sigma = -\mu - \sum_j J_{ij} \langle n_{j-\sigma} \rangle.$$

Рассмотрим одночастичную функцию Грина для коррелированных электронов

$$\mathcal{G}_\sigma^{ii'}(\tau - \tau') = -\langle T_\tau \tilde{c}_{i\sigma}(\tau) \tilde{c}_{i'\sigma}^\dagger(\tau') \rangle. \quad (3.32)$$

Операторы $c_{i\sigma}$ и $c_{i\sigma}^\dagger$ подчиняются сложным перестановочным соотношениям между собой и с оператором S_i^z , поэтому теория возмущений с ними требует специальной диаграммной техники для них [58], типа техники с операторами Хаббарда [62]. Используя технику [58], можно получить уравнение Дайсона. В фурье-представлении по временной переменной $\tau - \tau'$ оно запишется в виде

$$\sum_{i_1} \{ G_\sigma^{0-1}(i\omega_s) \delta_{ii_1} - \Sigma_\sigma^{ii'}(i\omega_s) - t_{ii_1} \} \mathcal{G}_\sigma^{i_1 i'}(i\omega_s) = \delta_{ii'}, \quad (3.33)$$

где $G_\sigma^0(i\omega_s) = (i\omega_s - \varepsilon_\sigma)^{-1}$ — затравочная функция Грина. В пределе $d \rightarrow \infty$, как уже указывалось выше, собственная энергия не зависит от импульса, а только от частоты, поэтому она диагональна по узельным индексам: $\Sigma_\sigma^{ii'} = \Sigma_\sigma^{ii} \delta_{ii'}$, и для гамильтониана (3.31) имеет вид [59]

$$\Sigma_\sigma^{ii}(i\omega_s) = -\frac{1 - \sigma m_i^d}{2\mathcal{G}_\sigma^{ii}(i\omega_s)}, \quad (3.34)$$

где $m_i^d = \langle S_i^z \rangle$ — среднее значение локализованного спина. Вывод уравнений (3.33) и (3.34) не прост, но аналогичен тому, как это было сделано Брандтом и Милшем для модели Фаликова–Кимбалла [63].

Из уравнения (3.33) немедленно следует выражение для одноузельной функции Грина

$$\mathcal{G}_\sigma^{ii}(i\omega_s) = \int N_0(\varepsilon) [i\omega_s - \varepsilon_\sigma - \Sigma^{ii}(i\omega_s) - \varepsilon]^{-1}, \quad (3.35)$$

где $N_0(\varepsilon)$ — плотность состояний в затравочном спектре электронов $\varepsilon_{\mathbf{k}}$.

Уравнения (3.34) и (3.35) представляют замкнутую систему для определения собственно-энергетической части и одноузельной функции Грина. Уравнения для $\langle S_i^z \rangle$ также могут быть получены с помощью диаграммной техники для c -операторов. Их можно представить в следующем виде [60, 61]:

$$m_i^d = \tanh \frac{1}{2} \lambda_i, \quad (3.36)$$

$$\lambda_i = \lambda_i^0 + \eta_i, \quad \lambda_i^0 = y_i + \ln \frac{1 + \exp(\beta\mu_r - y_i^s)}{1 + \exp(\beta\mu_r + y_i^s)},$$

$$\eta_i = \sum_{\omega_s} \left\{ \ln \frac{(1 + m_i^d) G_\uparrow^0(i\omega_s)}{2\mathcal{G}_\uparrow^{ii}(i\omega_s)} - \ln \frac{(1 - m_i^d) G_\downarrow^0(i\omega_s)}{2\mathcal{G}_\downarrow^{ii}(i\omega_s)} \right\}.$$

Здесь

$$y_i = \beta h_i, \quad y_i^s = \frac{1}{2} \beta \sum_j J_{ij} m_j^s,$$

$$\mu_r = \mu + J^* \frac{n}{2}, \quad \beta = \frac{1}{T},$$

а m_i^s — намагниченность на узле за счет коллективизированных электронов. Величины m_i^s и μ находятся из уравнений

$$m_i^s = \langle n_{i\uparrow} \rangle - \langle n_{i\downarrow} \rangle, \quad n = \langle n_{i\uparrow} \rangle + \langle n_{i\downarrow} \rangle. \quad (3.37)$$

Средние $\langle n_{i\sigma} \rangle$ выражаются через диагональную функцию Грина $\mathcal{G}_\sigma^{ii}(i\omega_s)$ путем суммирования по частотам.

Величины $\langle n_{i\sigma} \rangle$ являются функциями m_i^d , поэтому и m_i^s являются функциями m_i^d . Тогда уравнение (3.36), записанное в форме близкой к теории среднего поля, представляет собой замкнутое уравнение для m_i^d . В общем случае решение системы уравнений (3.34), (3.35) для электронной функции Грина и уравнения (3.36) для m_i^d может быть найдено только численными методами. Однако для некоторого специального случая — решетки Бете — можно получить аналитическое решение для электронной функции Грина, и тогда исследование магнитных свойств системы существенно упрощается.

В пределе $z \rightarrow \infty$ плотность состояний коллективизированных электронов на решетке Бете имеет форму

(3.20), где $W = 4t$ — ширина затравочной зоны. Из уравнений (3.34) и (3.35) для парамагнитной фазы ($h_i = m_i = m_i^s = 0$) находим одноузельную функцию Грина $\mathcal{G}_\sigma^i \equiv \mathcal{G}_\sigma$:

$$\mathcal{G}_\sigma(i\omega_s) = \frac{8}{W^2} \left\{ \Omega_s - \sqrt{\Omega_s^2 - \frac{W^2}{8}} \right\}, \quad (3.38)$$

где $\Omega_s = i\omega_s + \mu_r$. Отсюда видно, что корреляционное сужение зоны определяется величиной $W/\sqrt{2}$.

Дифференцируя выражение (3.36) по полю h_i , можно получить уравнение для статической восприимчивости

$$\chi(i, i') = \frac{dm_i}{dh_{i'}}.$$

Нахождение расходимости $\chi(\mathbf{q})$ при $\mathbf{q} = 0$ и $\mathbf{q} = (\pi, \pi, \pi)$ определяет области неустойчивости парамагнитной фазы относительно ферро- и антиферромагнитного упорядочения. Кривые для T_C и T_N в зависимости от электронной концентрации n показаны на рис. 10. В области, где кривые для T_C и T_N пересекаются, решение вопроса о фазе требует сравнения энергий ферромагнитной и антиферромагнитной фаз.

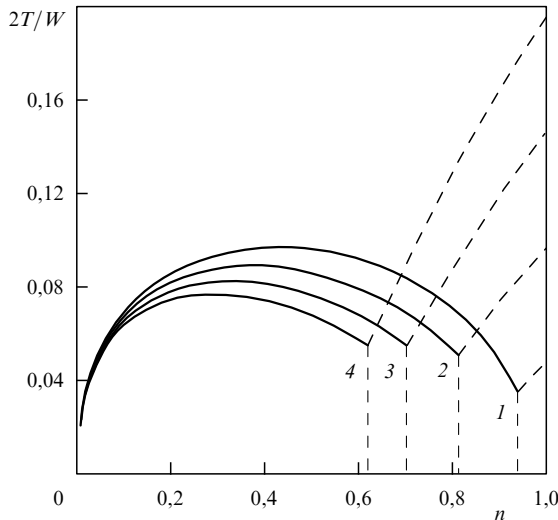


Рис. 10. Температуры Кюри и Нееля как функции электронной концентрации в упрощенной ДЕ-модели [60]: 1 — $J^* = 0,1$; 2 — $J^* = 0,2$; 3 — $J^* = 0,3$; 4 — $J^* = 0,4$.

Рассмотрим состояние системы внутри ферромагнитной фазы. В этом случае локальные характеристики не зависят от номера узла, но сохраняют зависимость от спина. Имеем следующее выражение для одноэлектронной функции Грина:

$$\mathcal{G}_\sigma(i\omega_s) = \frac{8}{W^2} \left\{ \Omega_s - \sigma v - \sqrt{\Omega_s^2 - \sigma v^2 - a_\sigma^2} \right\}, \quad (3.39)$$

где

$$a_\sigma^2 = \frac{1}{8} W^2 (1 + \sigma m^d), \quad v = \frac{1}{2} J^* m^s.$$

Намагниченности m^d , m^s и химический потенциал μ находятся из уравнений (3.35)–(3.37) после суммирования по дискретной частоте ω_s . Уравнения приобретают

вид

$$m^d = \tanh \frac{1}{2} \lambda_F, \quad (3.40)$$

$$\lambda_F = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi dt \ln \frac{1 + \exp \beta (\mu_r - v - a_\uparrow \cos t)}{1 + \exp \beta (\mu_r + v - a_\downarrow \cos t)},$$

$$m^s = nm + (1 - m^2) \sum_\sigma \frac{1}{\pi} \int_0^\pi dt \sin^2 t f(a_\sigma \cos t + \sigma v), \quad (3.41)$$

$$n = \sum_\sigma (1 + \sigma m) \frac{1}{\pi} \int_0^\pi dt \sin^2 t f(a_\sigma \cos t + \sigma v), \quad (3.42)$$

где интегрирование по t возникает в результате суммирования по частотам.

Зонная структура определяется, как видно из (3.39), параметром a_σ , который является полушириной коррелированной полосы для спина σ . Зависимость a_σ от спина отвечает за ряд явлений в ферромагнитной фазе, в частности, за отрицательный сдвиг химического потенциала. Анализ уравнений (3.40)–(3.42) показывает, что $d\mu/dT$ меняет знак в точке Кюри.

На рисунке 11 показана температурная зависимость m^d . Видно, что при уменьшении электронных концентраций от $n = 0,5$ до $n = 1$ кривые постепенно меняются и вблизи $n = 1$ имеют две точки перегиба. Штриховая кривая на рисунке показывает температурную зависимость гейзенберговского ферромагнетика в приближении среднего поля, когда намагниченность m определяется из уравнения

$$m = \tanh \frac{T_C}{T} m.$$

Вблизи $n = 1$ кривые $m^d(T)$ напоминают поведение намагниченности гейзенберговского ферромагнетика с малой концентрацией парамагнитных примесей. Из-за сильного sd-обменного взаимодействия локализованный спин связан в комплекс с электроном проводимости, попавшим на данный узел. Таким образом, величина спина комплекса равна $S + 1/2$, а для свободного узла —

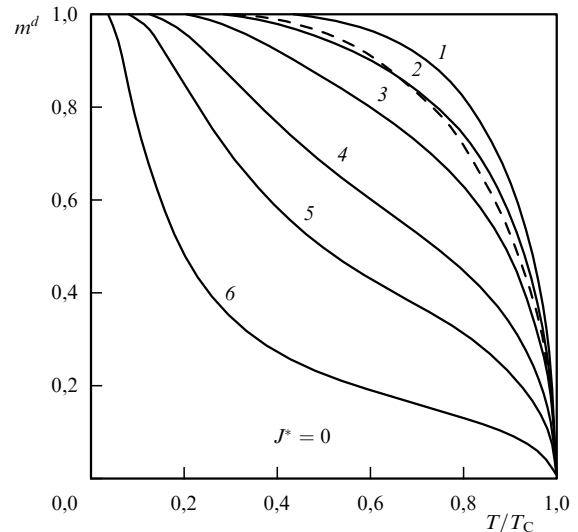


Рис. 11. Температурная зависимость среднего локализованного спина при различных электронных концентрациях [60]: 1 — $n = 0,50$; 2 — $n = 0,70$; 3 — $n = 0,80$; 4 — $n = 0,90$; 5 — $n = 0,95$; 6 — $n = 0,99$.

S , так что эти узлы ведут себя как примесные спины с концентрацией $1 - n \ll 1$.

Приведем теперь выражение для полной внутренней энергии ферромагнитной фазы, получаемой усреднением гамильтониана (3.31):

$$\frac{E_F(T)}{N} = -\frac{1}{4} J^* [n^2 - (m^s)^2] + W \sum_{\sigma} \left(\frac{1 + \sigma m}{2} \right)^{3/2} \times \\ \times \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} dt \sin^2 t \cos t f(a_{\sigma} \cos t + \sigma v). \quad (3.43)$$

В случае двухподрешеточной антиферромагнитной структуры с волновым вектором $Q = (\pi, \pi, \pi)$ мы имеем: $m_i = p_i m$, $m_i^s = p_i m^s$, где $p_i = \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_i) = \pm 1$ (для узлов из первой и второй подрешеток). В этой ситуации решение общего уравнения (3.33) следует искать в виде

$$\mathcal{G}_{\sigma}^{ii}(i\omega_s) = \mathcal{G}_{\sigma}^{(1)}(i\omega_s) + p_i \mathcal{G}_{\sigma}^{(2)}(i\omega_s).$$

В результате на решетке Бете получим для $\mathcal{G}_{\sigma}^{(1)}$ и $\mathcal{G}_{\sigma}^{(2)}$ отдельные уравнения. Для величин m^d , m^s и μ возникают уравнения, аналогичные (3.40) – (3.42). Выпишем выражения для внутренней энергии антиферромагнитной фазы:

$$\frac{E_A(T)}{N} = -\frac{1}{4} J^* [n^2 + m^2] + \\ + \frac{1}{4} W^2 (1 - m^2) \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} dt \sin^2 t \cos^2 t \frac{f[E(t)] - f[-E(t)]}{E(t)}, \quad (3.44)$$

где

$$E(t) = \sqrt{\frac{1}{8} W^2 (\alpha_1^2 \sin^2 t + \alpha_2^2 \cos^2 t) + v^2}, \\ \alpha_1^2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{1 - m^2}, \quad \alpha_2^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 - m^2}.$$

Величины $\pm E(t)$ определяют две энергетические полосы коррелированных электронов в антиферромагнитной фазе, параметризованные величиной t , которая заменяет ϵ_k (определяющую невозмущенный спектр) для обычных периодических решеток. Сравнение энергий позволяет определить линии фазовых переходов первого рода между ферро- и антиферромагнитными фазами. Нетрудно обнаружить, однако, в упрощенной DE-модели признаки фазового расслоения: отрицательные значения сжимаемости $dn/d\mu$ в определенной области электронных концентраций. Анализ отрицательных значений сжимаемости показывает, что PS между антиферромагнитной и парамагнитной фазами возможно только при $J^* > J_c^* = 0,318$. Актуальны меньшие значения J^* , для которых следует искать PS между ферро- и антиферромагнитными фазами. При фиксированном значении J^* имеется концентрационная точка n^* , получаемая из уравнения $E_F(n^*) = E_A(n^*)$, такая, что в интервале $0 < n < n^*$ основное состояние ферромагнитно, а в интервале $n^* < n < 1$ — антиферромагнитно. В этой ситуации энергия основного состояния как функция n во всем интервале ее изменения $0 < n < 1$ не является выпуклой функцией, поэтому следует воспользоваться построением Максвелла, которое дает две концентрационные точки: $n = n_{PS}$ и $n = 1$. Между ними система существует в виде ферромагнитных областей с электрон-

ной концентрацией $n = n_{PS}$ и антиферромагнитных областей с $n = 1$.

На фазовой диаграмме на плоскости (T, n) (рис. 12), полученной для $J^* = 0,1$, область PS ограничена осью абсцисс и пунктирными линиями, исходящими из точки пересечения кривых $T_C(n)$ и $T_N(n)$. Точки a и b вычислены из уравнений теории, а пунктирные линии проведены схематически, чтобы качественно получить сектор PS на диаграмме. В общих чертах фазовая диаграмма упрощенной DE-модели согласуется с фазовой диаграммой модели Фурукавы (см. рис. 8), полученной для параметра $J_H/W = 4$. Отличие состоит в том, что в последней имеется область PS между пара- и антиферромагнитной фазами, так что чисто антиферромагнитная фаза реализуется только на оси $n = 1$ при любых температурах. Однако следует сказать, что авторы [55] не исследовали область больших значений параметра J_H/W , соответствующих значению $J^* = 0,1$ на рис. 10, так что детальное сравнение обсуждаемых фазовых диаграмм невозможно.

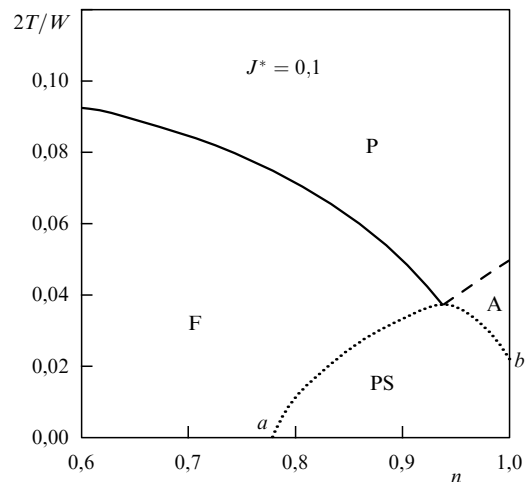


Рис. 12. Фазовая диаграмма упрощенной DE-модели [60]. PS — фаза расслоения.

В работах [59–61] были исследованы и другие свойства упрощенной DE-модели. В частности, вычислена обратная статическая магнитная восприимчивость парамагнитной фазы. В широком интервале температур она оказывается линейной, т.е. выполняется закон Кюри – Вейса вплоть до близкой окрестности к T_C , где возникают отклонения в сторону, противоположную той, которая имеет место для гейзенберговской модели. Также вычислена температурная зависимость электросопротивления, показывающая резкое возрастание ρ при приближении к T_C .

Таким образом, несмотря на различие приближений, используемых в модели Фурукавы и в упрощенной DE-модели, физические свойства, вытекающие из них, хорошо согласуются друг с другом. Упрощенная DE-модель, однако, имеет то преимущество, что она позволяет много дальше продвинуть аналитические вычисления и получить достаточно простые трансцендентные уравнения для локальных величин, таких как намагниченность отдельного узла. Исследование модели не требует серьезных компьютерных вычислений и позволяет получить ряд результатов аналитически.

3.5. Метод когерентного потенциала

Учет квантовой динамики локализованных спинов (конечных значений атомного спина S) представляет большую проблему в рамках DMF подхода, поэтому появляются и другие подходы к DE-модели в режиме сильной связи. Среди них метод CPA (приближение когерентного потенциала). Как известно, CPA (при отсутствии межэлектронного взаимодействия) является точным в пределе $d = \infty$ и широко применяется при описании электронных состояний бинарных сплавов с хаотическим распределением компонентов [64]. Обобщение стандартного CPA метода [64] на системы с локализованными спинами (такими, как DE-модель) было сделано Кубо [65]. Ему удалось вычислить электронную функцию Грина и плотность состояний в DE-модели в пределе низкой электронной концентрации $n \rightarrow 0$, соответствующей ферромагнитному полупроводнику. Оказалось, что в случае сильной связи электронная зона расщепляется на две подзоны, центрированные на атомных уровнях $-SJ_H$ и $(S+1)J_H$, соответствующих параллельной и антипараллельной ориентации спина электрона относительно локализованного спина.

Обобщение метода Кубо на металлы в широком интервале электронных концентраций $0 < n < 1$ было сделано недавно Эдвардсом и др. [14, 66]. Они использовали подход Хаббарда [67] в одноименной модели, основанный на сплавной аналогии, в которой электроны с заданной проекцией спина считаются замороженными, когда вычисляется функция Грина для электрона с противоположным спином. Для DE-модели с конечным спином дело осложняется возможностью дополнительного рассеяния, когда электрон обменивается спином с локализованным атомным спином. В пределе $n \rightarrow 0$ вычисленные функции Грина переходят в те, которые были получены Кубо [65]. Метод, разработанный в [14, 66], учитывает расщепление уравнений движения для функций Грина в духе приближения Хаббарда [67], учитывающего только "поправку на рассеяние" и пренебрегающего "резонансным членом".

В работе [66] разработан элегантный метод расщепления функций Грина при конечном S , который обобщает оригинальный подход Хаббарда на DE-систему. Это соответствует CPA приближению для DE-модели с произвольной электронной концентрацией. С помощью найденных функций Грина вычислено электросопротивление за счет рассеяния на флуктуациях спина в парамагнитной фазе с двумя модельными плотностями состояний для электронной зоны: эллиптической и лоренцевой. Сопротивление вычислено для полного интервала концентраций $0 < n < 1$, на краях которого оно обращается в бесконечность, а где-то в середине проходит через минимум. В случае эллиптической плотности состояний ρ_{\min} порядка 1 МОм см, что более чем на порядок меньше наблюдаемых значений в манганитах. С другой стороны, для лоренцевой формы плотности состояний сопротивление на порядок выше. Фурукава использовал именно эту плотность состояний в своих численных расчетах и получил значения ρ того же порядка, что и в эксперименте. Оказывается, что парамагнитная лоренцева плотность состояний сильно завышает величину ρ и это дало ему основание утверждать, что DE-модель в чистом виде описывает физику манганитов.

В работе [66] была вычислена также магнитная восприимчивость парамагнитной фазы для $J_H \rightarrow \infty$ в рамках того же CPA приближения. Физические результаты оказались неутешительными. DE-модель в этом приближении не обнаруживает неустойчивости парамагнитной фазы по отношению к ферромагнетизму ни при каких конечных S и n . В то же время при $S \rightarrow \infty$ CPA уравнения для гриновской функции согласуются с уравнениями DMF для классического спина. В работе [66] анализируется, в каком месте использованная процедура расщеплений приводит к нефизическим результатам в отношении магнитных свойств DE-модели.

3.6. Вариационный подход в приближении среднего поля

Остановимся еще на одном способе введения среднего поля для DE-модели, хотя он и не относится к DMF-типу, но является попыткой учесть локальный беспорядок в системе. Замещение лантана двухвалентным элементом в манганитах создает случайный локальный потенциал v_i , который может оказывать существенное влияние на свойства зарядовых носителей и в конечном итоге практически на все физические свойства этих веществ. Этот атомный беспорядок добавляется к спиновому беспорядку, и вместе они могут привести к локализации носителей в парамагнитной фазе. Простейшая модель, учитывающая оба эти беспорядка при наличии магнитного поля, описывается гамильтонианом

$$H = - \sum_{ij} t \cos \frac{\theta_{ij}}{2} a_i^\dagger a_j + \sum_i [v_i a_i^\dagger a_i - \mu_B S H \cos \theta_i]. \quad (3.45)$$

Варма [68] предложил оригинальный метод учета случайного статического среднего поля, действующего на локальный спин. Пусть $P(\theta)$ — функция распределения среднего поля, действующего на спин, если он направлен под углом θ к магнитному полю. Пренебрегая корреляцией в ориентации соседних спинов, можно записать энтропию спин-системы в виде

$$S = - \int d\theta \sin \theta P(\theta) \ln P(\theta) + S_{\text{spin}}^0(S), \quad (3.46)$$

где $S_{\text{spin}}^0(S)$ — часть, не зависящая от $P(\theta)$. Аналогичным образом можно записать энергию электронов E_e и спинов E_s в магнитном поле, а затем и полную свободную энергию $F = E_e + E_s - TS$. Обозначив полярный и азимутальный угол локального вектора спина θ_i и ϕ_i , имеем

$$E_e = \int_0^{2\pi} \frac{d\phi_1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi_2}{2\pi} \int_0^\pi d\theta_1 \sin \theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \sin \theta_2 P(\theta_1) P(\theta_2) \times \\ \times \int_{-\infty}^\mu d\varepsilon \varepsilon \rho \left(t \cos \frac{\theta}{2}, \varepsilon \right), \quad (3.47)$$

$$E_s = -H \int_0^{2\pi} \frac{d\phi_1}{2\pi} \int_0^\pi d\theta_1 \sin \theta_1 \cos \theta_1 P(\theta_1). \quad (3.48)$$

Здесь $\rho(t, \varepsilon)$ — плотность состояний в электронном спектре, соответствующая гамильтониану (3.45) с диагональным беспорядком. Она выражается через плотность состояний $\rho_0(t, \varepsilon)$ в отсутствие беспорядка путем усреднения ее по случайному потенциалу v_i :

$$\rho(t, \varepsilon) = \langle \rho_0(t, \varepsilon - v) \rangle_v. \quad (3.49)$$

Минимизируя теперь функционал свободной энергии F по распределению $P(\theta)$, находим равновесное значение этой функции:

$$P(\theta) = \exp \left\{ - \left[Z(\theta) + \xi - H \cos \theta \right] \frac{1}{T} \right\}, \quad (3.50)$$

где

$$Z(\theta) = 2 \int_0^{2\pi} \frac{d\phi_1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi_2}{2\pi} \int_0^\pi d\theta_1 \sin \theta_1 P(\theta_1) \times \\ \times \int_{-\infty}^\mu d\varepsilon (\varepsilon - \mu) \rho \left(t \cos \frac{\theta}{2}, \varepsilon \right). \quad (3.51)$$

Это выражение зависит от угла θ через угол $\theta(\phi_1; \theta_1; \phi; \theta)$ между двумя ориентированными спинами. Величина ξ в экспоненте является лагранжевым множителем и определяется из условия нормировки функции распределения $P(\theta)$ (3.50) на единицу.

Таким образом, минимизация функционала свободной энергии приводит к выражению (3.50) для $P(\theta)$, в котором экспонента является функционалом от этой же функции, так что выражение (3.50) является нелинейным интегральным уравнением для функции распределения $P(\theta)$. Ядро этого уравнения определяется плотностью состояний в затравочном спектре, и это является единственной характеристикой модели.

Уравнение (3.50) должно решаться численно, хотя для парамагнитной фазы, когда функция $P(\theta)$ в слабом магнитном поле близка к однородной, можно сделать итерацию и получить выражение для статической магнитной восприимчивости, причем температура Кюри определяется соотношением

$$T_C = \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos \theta \int_{-\infty}^\mu d\varepsilon (\mu - \varepsilon) \rho \left(t \cos \frac{\theta}{2}, \varepsilon \right). \quad (3.52)$$

Расчеты показывают, что T_C слабо чувствительна к виду плотности состояний в затравочном спектре, если фиксировать ширину распределения ρ_0 . Вычисленная кривая $T_C(x)$ в отсутствие локального беспорядка хорошо ложится на функцию $x(1-x)$, а величина T_C лежит в области значений 100–300 К и соответствует экспериментальным данным [47]. В вычислениях T_C использовалось значение ширины зоны $W = 1,8$ эВ.

Влияние беспорядка на T_C было исследовано с помощью формулы (3.52) с гауссовой функцией распределения случайного потенциала v_i с шириной V_0 . В этом случае $t \cos(\theta/2)$ заменится на величину t_{eff} , которую можно найти из уравнения

$$\frac{1}{t_{\text{eff}}^2} = \frac{1}{t^2 \cos^2(\theta/2)} + \frac{3}{V_0^2}.$$

Из соотношения (3.52) следует, что T_C уменьшается с ростом V_0 .

В работе [15] были вычислены также температурная зависимость намагниченности и электросопротивления, а также магнитосопротивление как функция температуры и магнитного поля для ДЕ-модели в отсутствие беспорядка. Вся совокупность теоретических результатов находится в хорошем согласии с экспериментальными данными для манганитов с высокими значениями T_C . В то же время учет эффекта диагонального бес-

порядка в модели (3.45) позволяет, в принципе, получить результаты, которые можно сравнивать с данными по манганитам с низкими T_C , где априори особенно важна роль атомного упорядочения.

4. Фазовая диаграмма модели

4.1. Численные расчеты по методу Монте-Карло

Поскольку ДЕ-модель актуальна при больших и промежуточных значениях параметра J_H/W , любые приближенные схемы расчета физических свойств должны проверяться численными расчетами, дающими в определенном смысле точные результаты. Очень эффективным для расчета фазовой диаграммы ДЕ-модели оказывается метод Монте-Карло [16, 54, 69, 70].

Необходимо вычислить статистическую сумму Z . Для ДЕ-модели с классическими спинами она может быть записана в виде

$$Z = \prod_i \left(\int_0^\pi d\theta_i \sin \theta_i \int_0^{2\pi} d\varphi_i \right) \text{Tr}_c \left(\exp \left(- \frac{H}{T} \right) \right), \quad (4.1)$$

где интегрирование ведется по двум углам, задающим ориентацию спина на каждом узле i ; Tr_c означает взятие следа по электронным степеням свободы. Гамильтониан H описывает движение электрона в поле фиксированных классических спинов. При малой концентрации электронов их взаимодействием можно пренебречь, тогда H представляет квадратичную форму от фермиевских операторов, которая всегда может быть диагонализирована. Пусть собственные значения ее будут ε_λ (они являются функционалами от набора заданных углов $\{\theta_i, \varphi_i\}$). Если ε_λ численно найдены для некоторого выбранного кластера атомов, образующих решетку, тогда Z для этого кластера может быть вычислена по формуле

$$Z = \prod_i \left(\int_0^\pi d\theta_i \sin \theta_i \int_0^{2\pi} d\varphi_i \right) \prod_\lambda \left(1 + \exp \left(- \frac{\varepsilon_\lambda}{T} \right) \right). \quad (4.2)$$

Таким образом, вычисление Z следует проводить в два этапа: сначала диагонализуются гамильтониан кластера при заданной конфигурации спинов, а потом интегрируется результат по всем возможным спиновым конфигурациям. В отличие от квантового метода Монте-Карло здесь нет трудной проблемы "учета знака".

В работах [16, 54, 69, 70] были проведены вычисления Z и парных корреляционных спиновых функций для кластеров различной размерности. В случае $d = 1$ численный анализ проведен для цепочек с числом атомов L вплоть до 40 и значениями параметра $J_H/t = 1, 2, 3, 4, 8, 12$ и 18. Для $d = 2$ использовался кластер 6×6 , хотя отдельные расчеты проделаны для большого кластера 10×10 . Наконец, для $d = 3$ использовались кластеры размера 4^3 и 6^3 . Для каждого набора параметров $J_H/t, n$ и T вычислялись парные корреляционные функции спинов и по ним определялось термодинамическое состояние системы — наличие (или отсутствие) дальнего магнитного порядка. Сводные результаты этих компьютерных исследований представлены на рис. 13.

На плоскости $(J_H/t, n)$ имеются три фазы: ферромагнитная (F), модулированная (IC — incommensurate) и фазовое расслоение (PS). В случае $d = 2$ нет четкой

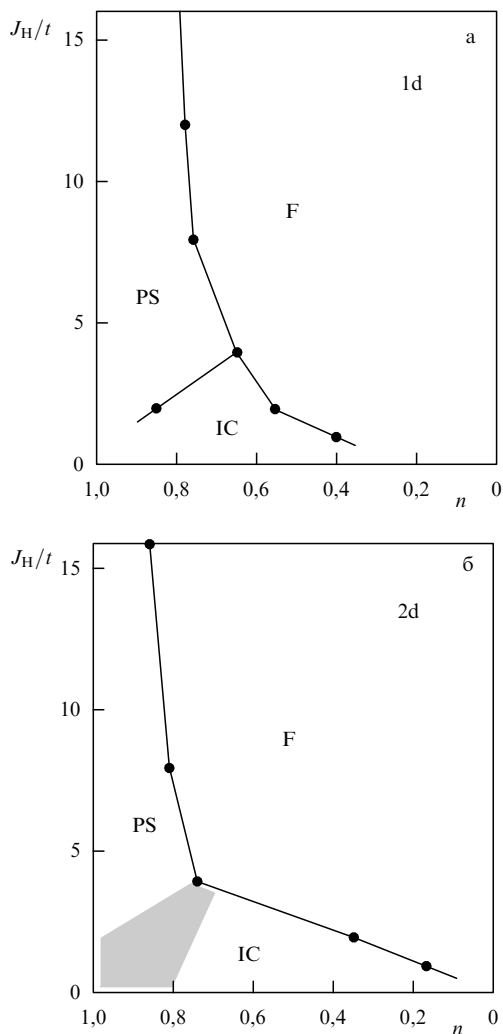


Рис. 13. Фазовые диаграммы для одномерной (а) и двумерной (б) DE-модели с классическим спином, полученные методом Монте-Карло.

границы между PS и IC, а скорее кроссовер, показанный серым сектором. Область фазового расслоения определена по поведению сжимаемости κ , определяемой как вторая производная от энергии:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} = \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)^{-1} \quad (4.3)$$

Значения электронной концентрации, при которой $n(\mu)$ имеет скачок (сжимаемость обращается в бесконечность) определяют границу устойчивости однородной фазы (см. рис. 8).

Из рисунка 13а,б следует, что основные черты фазовой диаграммы сохраняются при всех размерностях, а именно: имеется обширная область, соответствующая ферромагнитному состоянию, и область фазового расслоения вблизи половинного заполнения. Обе фазы являются неотъемлемыми чертами DE-модели. Ситуация с насыщенным ферромагнетизмом в этой модели напоминает теорему Нагаока [71], согласно которой дырка при половинном заполнении модели Хаббарда с большим кулоновским отталкиванием на узле производит в системе ферромагнитное упорядочение. Таким образом, насыщенный ферромагнетизм в модели Хаббарда и DE-модели имеет единую природу.

Что касается фазового расслоения, оно является, по-видимому, общим характерным явлением для сильно коррелированных систем. Во всяком случае в модели Хаббарда вблизи половинного заполнения оно хорошо установлено и обнаружено в ВТСП купратах.

PS-фаза, показанная на фазовых диаграммах (см. рис. 13), представляет антиферромагнитную матрицу без электронов проводимости, в которую включены островки ферромагнитной фазы с повышенной концентрацией электронов. За счет ферромагнитного упорядочения в этих областях достигается выигрыш в кинетической энергии электронов, хотя возрастает при этом энергия кулоновского отталкивания. Она будет минимизироваться, если области с повышенной концентрацией электронов пространственно расширены. Так может образоваться полосовая (stripe) структура, где чередуются области диэлектрической и металлической фазы.

Расчеты для 3d-кластеров трудны, но можно надеяться, что промежуточный случай между 1d и 2d, с одной стороны, и $d = \infty$ — с другой, не изменят общих свойств фазовой диаграммы для трехмерной системы. Прямые расчеты с 3d-кластерами показали, что ферромагнитная фаза устойчива в широком интервале n (рис. 14). Эти данные получены из анализа рассчитанных парных спиновых корреляций, имеющих в ферромагнитной области положительный знак. Чтобы получить T_C в градусах, необходимо оценить величину t . Для мanganитов ширина зоны лежит в интервале 1–4 эВ. Поскольку для энергетического спектра в приближении сильной связи в кубическом кристалле ширина составляет $12t$, получаем, что t лежит в интервале 0,08–0,33 эВ. С помощью результатов рис. 14 получаем грубую оценку для максимальной T_C , которая лежит в интервале 100–400 К. Такие величины для T_C соответствуют эксперименту. Это значит, что ферромагнитное состояние в мanganитах может быть правильно описано с помощью только электронной DE-модели [54].

Другой вопрос — адекватность использования классических спинов при описании мanganитов, где величина локализованного спина $S = 3/2$. В работе [54] были проведены специальные квантовые расчеты для кластерных цепочек атомов с $S = 3/2$. При этом в технике Ланцоша проводилась численная диагонализация гамильтониана кластера и вычислялась энергия основного состояния с заданным полным спином. Граница ферромагнитной фазы несущественно изменялась по отноше-

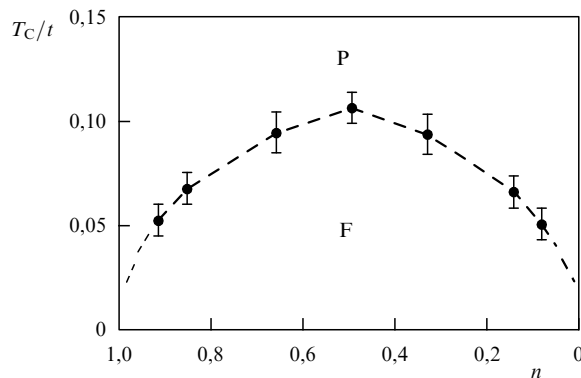


Рис. 14. Верхняя граница для температуры Кюри в 3d-модели в пределе $J_H \rightarrow \infty$ [54].

нию к результатам с классическим спином, представленным на рис. 13а. Вблизи половинного заполнения ($n \approx 0,85$) были обнаружены отрицательные значения сжимаемости, указывающие на возникновение фазового расслоения. В квантовом случае все три фазы (F, IC и PS) присутствуют на фазовой диаграмме 1d-систем, как и для классического спина. Различие состоит в том, что переход от PS к F фазе происходит гладко. Расчеты для $S = 1/2$ сохраняют основные черты фазовой диаграммы 1d-системы. Таким образом, с некоторой долей уверенности предполагается, что и в случае 3d-системы замена атомного спина в DE-модели классическим не приводит к качественному изменению фазовой диаграммы модели.

4.2. Учет прямого антиферромагнитного обмена

В DE-модели косвенное антиферромагнитное обменное взаимодействие появляется вблизи половинного заполнения. При $n = 1$ и $J_H/W \gg 1$ эффективный гамильтониан переходит в гамильтониан гейзенберговской модели с обменом между ближайшими соседями $I \sim W^2/J_H$. В манганитах может существовать и прямой обмен между локализованными спинами марганца, осуществляемый через кислородные ионы. Таким образом, в общем случае мы должны добавить к гамильтониану (1.1) дополнительный член $J' \sum_{ij} S_i S_j$. Наличие такого обмена, не зависящего от электронной концентрации, будет сильно перестраивать фазовую диаграмму.

Роль прямого обмена была детально исследована в работе [70] с помощью метода Монте-Карло. Авторы изучили спиновые корреляции в кластерных цепочках, используя опыт работы [16], где было показано, что фазовая диаграмма DE-модели слабо зависит от размерности системы, а потому о поведении трехмерной системы можно судить по результатам, полученным для одномерного случая. Вычисленная фазовая диаграмма на плоскости (J', n) представлена на рис. 15. Для промежуточных значений n и $J'/t < 0,11$ имеется ферромагнитная металлическая фаза FM. Когда J'/t становится больше 0,11, происходит фазовый переход в диэлектрическую фазу с модулированной магнитной структурой IC. В частности, при $n = 1/4$ возникает спиральная фаза с волновым вектором $q = \pi/2$. При $J'/t = 0,25$ только она является устойчивой при этом значении плотности, а в интервале $0,35 < n < 0,6$ устойчивой становится антиферромагнитная фаза. Кроме того, антиферромагнитные фазы появляются при половинном заполнении ($n = 1$) и для пустой зоны ($n = 0$). Последнее является следствием включенного прямого обмена. В обширных областях между ферро- и антиферромагнитными фазами имеет место фазовое расслоение. Появление этих состояний определяется по скачкам величины $dn/d\mu$. В отличие от результатов, приведенных выше для чистой DE-модели, включение прямого обмена приводит к фазовому расслоению также в области малых n . Аналогичный вывод получен в работе [73] с помощью аналитических расчетов. В то же время авторы [70] считают, что полученная ими картина фазового расслоения на ферромагнитные области в антиферромагнетике физически более правильная, чем картина магнитного полярона, движущегося в антиферромагнитной матрице [74]. Заметим для полноты, что в работе [70] проведены также детальные исследования полной и спектральной плотности электронов рассматриваемой

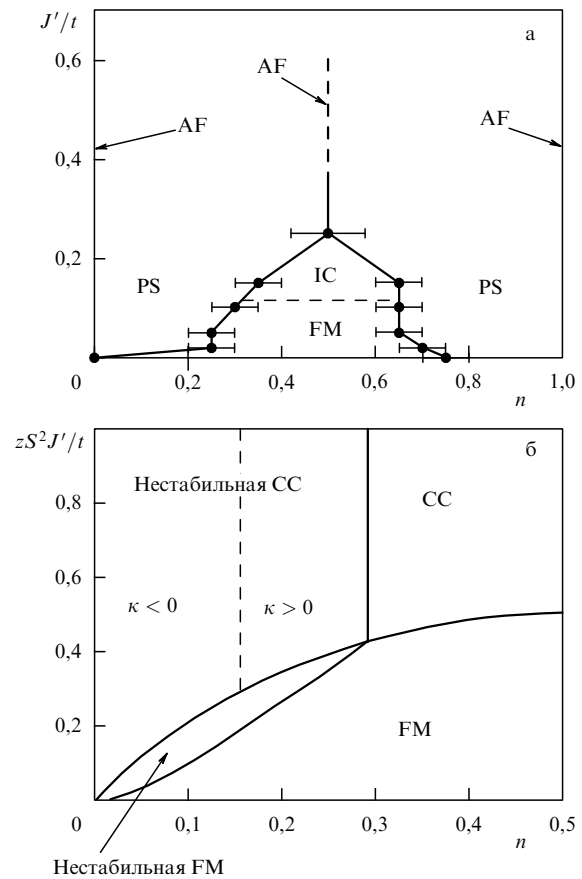


Рис. 15. Фазовая диаграмма DE-модели при учете прямого антиферромагнитного обмена J' . (а) Из расчета по методу Монте-Карло с классическим спином [70]. (б) Из аналитического расчета с конечным спином S [72]. CC — скошенная фаза (см. текст), κ — сжимаемость электронного газа.

модели в различных областях фазовой диаграммы, а также оптической проводимости.

В определенном смысле фазовая диаграмма из рис. 15а согласуется с фазовой диаграммой рис. 15б, полученным путем сравнения энергий различных фаз в аналитическом расчете для DE-модели с добавленным антиферромагнитным обменом между локализованными спинами. Аналитический расчет возможен для предельного случая низкой электронной концентрации $n \ll 1$ [72]. Были вычислены энергии четырех однородных фаз с двумя подрешетками, не обязательно антиферромагнитными, но имеющими некоторый угол θ между направлениями спинов в подрешетках, не равный π (скошенная AF-магнитная структура, рассмотренная де Женон [6]). Оказалось, что имеется четыре электронные концентрации, разделяющие области реализации магнитных фаз: AF — антиферромагнитной ($n < n_1$); QC — квантовой скошенной структуры с заполнением двух зон ($n_1 < n < n_2$) и QC — с заполнением одной зоны ($n_2 < n < n_3$); CC — классической скошенной структуры ($n_3 < n < n_4$); FM — ферромагнитной ($n > n_4$). Энергии этих фаз соответственно равны:

$$E_{AF} = -\frac{zn}{\sqrt{2S+1}} - \frac{1}{2} zJ'S^2;$$

$$E_{QC} = E_{AF} - \frac{3}{8} \frac{zt^2}{J'(2S+1)^2} (n - n_1)^2;$$

$$E_{CC} = -\frac{zt^2n^2}{4J'S^2} - \frac{1}{2}zJ'S^2;$$

$$E_F = -ztn + \frac{1}{2}zJ'S^2. \quad (4.4)$$

Критические концентрации определяются выражениями

$$n_1 = \frac{8\pi^4}{3} \left[\frac{J'(2S+1)^{3/2}}{zt} \right]^3, \quad n_2 = \frac{27}{z} n_1,$$

$$n_3 = \frac{8J'S^{3/2}}{t}, \quad n_4 = \frac{2J'S^2}{t}.$$

Из выражений (4.4) следует, что сжимаемость κ для фаз QC и CC отрицательна, что указывает на их нестабильность относительно фазового расслоения. При не малых значениях n численный расчет [72] приводит к фазовой диаграмме, представленной на рис. 15б. В области промежуточных концентраций стабильными являются F- и CC-фазы. При низких концентрациях CC-фаза становится не стабильной (даже там, где сжимаемость положительна).

Гамильтониан DE-модели с дополнительным антиферромагнитным обменом обладает электрон-дырочной симметрией, поэтому фазовая диаграмма для интервала $0,5 < n < 1$ должна быть подобной таковой для $0 < n < 0,5$. Между тем, свойства манганитов, соответствующие этим двум концентрационным интервалам, оказываются совершенно различными. Это нарушение электрон-дырочной симметрии связано с орбитальным вырождением электронных состояний в реальных манганитах (см. раздел 5).

Итак, численные расчеты [16, 54, 69, 70] и аналитические исследования [72, 75–77] показывают, что в DE-модели имеет место фазовое расслоение, аналогичное тому, которое обнаруживается в модели Хаббарда [78] и в tJ -модели [79]. В широком интервале электронных концентраций и параметров гамильтониана однородные состояния этих моделей неустойчивы относительно фазового расслоения. Реализация этих неоднородных состояний может иметь различную форму: ферромагнитные (или парамагнитные) островки с повышенной электронной концентрацией в диэлектрической антиферромагнитной матрице, островки скошенной ферро- или антиферромагнитной фазы, магнитные поляроны. Последние (если они имеют малую подвижность в силу большой эффективной массы или локализации вследствие беспорядка в системе) представляют предельный случай фазового расслоения — с одним электроном на микрообласть — с локальным ферромагнитным порядком [8, 49].

Обнаружение фазового расслоения в DE-модели подразумевает, что многие экспериментальные данные по манганитам должны быть переинтерпретированы на предмет существования в них неоднородных по магнитным и электронным параметрам состояний. В частности, транспортные свойства и переход металл–диэлектрик, возможно, должны рассматриваться в терминах перколяции, а не свойств однородных состояний. На важность проблемы перколяции для манганитов обратили внимание Горьков и Кресин [9, 19]. Некоторые экспериментальные результаты поддерживают эту идею [80, 81]. Так, в этой концепции естественно объясняется крити-

ческая концентрация дырок $x_c \sim 0,16$, выше которой появляется ферромагнитное металлическое состояние в $\text{La}_{1-x}\text{A}_x^{2+}\text{MnO}_3$ [19].

4.3. Экспериментальные исследования фазового расслоения в манганитах

Параллельно с теоретическим изучением явления фазового расслоения в DE-модели проведено множество экспериментальных исследований манганитов, в которых обнаруживается это явление. Оно проявляется в самых разнообразных экспериментах: в рассеянии нейтронов, ЯМР, фотопроводимости и других транспортных свойствах. Совокупность экспериментальных данных показывает, что по границам ферромагнитной области (как по электронной концентрации, так и по температуре) в реальных манганитах имеются неоднородные фазы, в которых ферромагнитные кластеры с повышенной электронной концентрацией сосуществуют с другой фазой, которой может быть антиферромагнитный диэлектрик. Детальное перечисление экспериментальных работ для различных манганитов, в которых обнаруживается фазовое расслоение, дано, например, в [54]. Мы ограничимся здесь отдельными примерами.

Методом неупругого рассеяния нейтронов исследовалась спиновая динамика $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в ферромагнитной области электронных концентраций ($0 < x < 0,5$) [82]. Для $x = 1/3$ (соответствующая температура Кюри $T_C = 250$ К) при низких T измерены дисперсионные кривые спиновых волн, бесщелевые, соответствующие изотропному ферромагнетику. Однако при высоких T обнаружилась центральная диффузная компонента рассеяния, интенсивность которой нарастает по мере приближения к T_C за счет уменьшения интенсивности спин-волнового рассеяния. Подобной трехпиковой структуры спектра не наблюдается при $x = 0,15$ и $x = 0,175$, где имеется обычная двухпиковая структура, соответствующая рассеянию на спиновых волнах. Трехпиковая структура получает объяснение, если предположить, что система представляет неоднородную фазу, где в ферромагнитную металлическую матрицу (дающую два боковых пика), включены области с парамагнитной фазой (дающие центральный диффузный пик).

С помощью малоуглового рассеяния нейтронов было показано, что в той же (La, Ca)-системе при малых $x = 0,05$ и $0,08$ в антиферромагнитной диэлектрической матрице возникают металлические ферромагнитные капли [83]. Их плотность оказалась в 60 раз меньше, чем плотность дырок x , диаметр меньше 10 \AA . Магнитное состояние капли далеко от насыщенного ферромагнетика. Среднее отклонение спинов от оси квантования в них порядка 70° .

5. Орбитальное вырождение в модели двойного обмена

5.1. Электронный спектр и фазовая диаграмма

С самого начала DE-модель была нацелена на объяснение физических свойств манганитов, хотя в ней не учитывалось орбитальное вырождение коллективизированных электронов, принадлежащих состояниям e_g -симметрии. В то же время уже давно была понята важность орбитального вырождения ян-теллеровских ионов в магнитных диэлектриках — соединениях переходных

металлов [84–86]. Так, Андерсон [86] впервые показал, что кинетический обмен в диэлектрике между магнитными ионами зависит от симметрии трехвалентных вырожденных орбиталей и от геометрии кристаллической решетки. Полная теория кинетического обмена в диэлектрических кристаллах с ян-теллеровскими ионами была построена Кугелем и Хомским [84, 85], которые исходили из модели Хаббарда, дополненной внутриатомным обменным взаимодействием. Оказалось, что в таких кристаллах спиновые и орбитальные степени свободы тесно взаимодействуют друг с другом (даже в отсутствие спин-орбитального взаимодействия в ионах) и это проявляется прежде всего в орбитальном упорядочении. Оба вида упорядочения сильно влияют друг на друга, и теория позволяет предсказать тип одного упорядочения, если известен тип другого.

Поскольку диэлектрики такого типа являются исходными веществами для металлических (допированных) манганитов, эти идеи были перенесены на модель двойного обмена, описывающую (в общем случае) металлические системы [17, 19, 87]. Фактор орбитального вырождения радикально изменяет картину двойного обмена и приводит к образованию анизотропных магнитных структур. Далее мы будем следовать подходу Бринка и Хомского [17].

Гамильтониан DE-модели при наличии орбитально вырожденных состояний записывается в виде

$$H = - \sum_{ij\alpha\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha}^\dagger a_{j\beta} - J_H \sum_{i\sigma\sigma'} \mathbf{S}_i \cdot a_{i\sigma}^\dagger \sigma_{\sigma\sigma'} a_{i\sigma'} + J' \sum_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j. \quad (5.1)$$

Здесь индексы α и β нумеруют компоненты вырожденного электронного состояния. Для манганитов это орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , принадлежащие двукратно вырожденному уровню e_g -симметрии; они нумеруются индексами $\alpha = 1, 2$ соответственно. В H добавлен прямой (антиферромагнитный) обмен между ионами величины $J' \ll t \ll J_H$.

Матричные элементы перескока $t_{ij}^{\alpha\beta}$ зависят от номеров орбиталей, и между ними имеются соотношения, определяющиеся перекрытием функций $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} [84, 86]. Учитывая их, можно написать выражения для фурье-компонент величин $t_{ij}^{\alpha\beta}$. В приближении ближайших соседей имеем

$$\begin{aligned} t^{11}(\mathbf{k}) &= -2t_{xy}(\cos k_x + \cos k_y), \\ t^{12}(\mathbf{k}) = t^{21}(\mathbf{k}) &= -\frac{2}{\sqrt{3}} t_{xy}(\cos k_x - \cos k_y), \\ t^{22}(\mathbf{k}) &= -\frac{2}{3} t_{xy}(\cos k_x + \cos k_y) + \frac{8}{3} t_z \cos k_z. \end{aligned} \quad (5.2)$$

В отсутствие магнитного порядка в кубическом кристалле $t_{xy} = t_z = t$, но при наличии такового матричные элементы перескока зависят от взаимной ориентации спинов на узлах, между которыми происходит перескок. Представленное выражение для $t^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ записано в предположении тетрагональной симметрии магнитоупорядоченного кристалла.

Рассмотрим три типа простейших антиферромагнитных структур в кубическом кристалле с двумя подрешетками: тип А, тип С и тип G (см. рис. 3). Эти структуры характеризуются значениями углов θ_{xy} между соседними спинами в xy -плоскости и угла θ_z в

направлении оси z :

$$\begin{aligned} A(\theta_{xy} = 0, \theta_z = \pi); \quad C(\theta_{xy} = \pi, \theta_z = 0); \\ G(\theta_{xy} = \theta_z = \pi). \end{aligned}$$

Будем рассматривать локализованные спины как классические векторы. Тогда, следуя [17], величины t_{xy} и t_z определим выражениями

$$t_{xy} = t \cos \frac{\theta_{xy}}{2}, \quad t_z = t \cos \frac{\theta_z}{2}. \quad (5.3)$$

Если использовать их, то мы должны иметь дело не с гамильтонианом (5.1), а с эффективным гамильтонианом, в котором отсутствует хундовский (sd-обменный) член, поскольку его вклад уже учтен выражениями (5.3). Мы можем записать среднюю энергию эффективного гамильтониана в форме

$$\begin{aligned} \langle H_{\text{eff}} \rangle &= \frac{J'}{2} (\cos \theta_z + \cos \theta_{xy}) + \\ &+ \sum_{\mathbf{k}\sigma} [\varepsilon_+(\mathbf{k}) f(\varepsilon_+(\mathbf{k})) + \varepsilon_-(\mathbf{k}) f(\varepsilon_-(\mathbf{k}))], \end{aligned} \quad (5.4)$$

где $\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k})$ — затравочный спектр электрона, получаемый из уравнения

$$\det \|t^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - \varepsilon \delta_{\alpha\beta}\| = 0, \quad (5.5)$$

а $f(\varepsilon)$ — фермиевская функция распределения. Из уравнения (5.5) находим

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}) &= -\frac{4}{3} t_{xy}(\cos k_x + \cos k_y) - \frac{4}{3} t_z \cos k_z \pm \\ &\pm \left\{ \left[\frac{2}{3} t_{xy}(\cos k_x + \cos k_y) - \frac{4}{3} t_z \cos k_z \right]^2 + \right. \\ &\left. + \frac{4}{3} t_{xy}^2 (\cos k_x - \cos k_y)^2 \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Первый член в выражении (5.4) дает энергию прямого обмена, а второй — вклад в энергию коллективизированных электронов, ренормированных взаимодействием с магнитной структурой.

При фиксированной электронной концентрации выражение (5.4) при $T = 0$ вычисляется для каждой пары углов θ_{xy} и θ_z , отвечающих магнитным структурам А-, С- и G-типа, и выбирается его минимальное значение. В результате получена магнитная диаграмма на плоскости $(t/J', n)$ (рис. 16). При очень низкой электронной концентрации n А-структура устойчива при всех t/J' . При увеличении n сначала появляется С-фаза, затем появляется снова А-фаза (при больших и при малых t/J') и, наконец, — ферромагнитная F-фаза. Эта последовательность фаз определяется плотностью состояний в электронном спектре для этих магнитных структур.

5.2. Сравнение с экспериментом

Рассмотрим наиболее исследованный манганит лантана $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$). Два предельных случая этой системы LaMnO_3 и CaMnO_3 являются диэлектриками, но с разной электронной структурой. В первом случае заполняются e_g -состояния, а во втором — они пусты. Таким образом, если допировать LaMnO_3 кальцием, то при $x < 0,5$ возникают дырочные коллективизированные

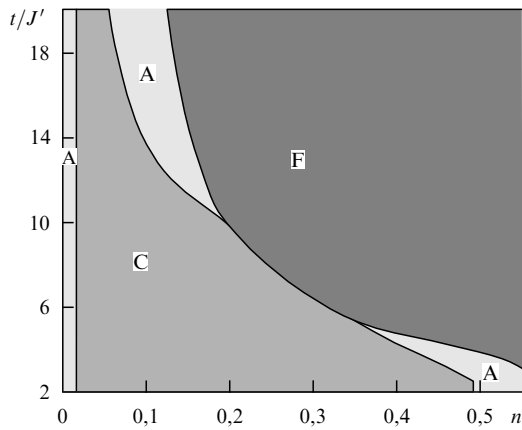


Рис. 16. Магнитная фазовая диаграмма модели среднего обмена с вырожденными e_g -электронами [17].

состояния, а при $x > 0,5$ — электронные. Как следует из стандартной DE-модели, поведение манганитов при малых x и $x \sim 1$ должно быть подобным (электрон-дырочная симметрия). Эксперимент показывает, что дырочные и электронные соединения ведут себя совершенно различным образом. Так, при $x < 0,5$ обычно возникает металлическое ферромагнитное состояние, тогда как для манганитов с $x > 0,5$ типична диэлектрическая stripe-фаза с периодом, определяющимся допингом.

Указанное различие становится понятным, если учесть вырождение e_g -состояний. В недопированном LaMnO_3 e_g -электроны локализованы, причем вырождение снято за счет орбитального упорядочения. Если эту систему начать допировать, можно игнорировать орбитальное вырождение и применять стандартную DE-модель. Другое дело, если мы исходим из противоположного предела, например, из соединения CaMnO_3 , где e_g -состояния пусты, поэтому, помещая электрон на e_g -уровни, мы вынуждены считаться с двукратным вырождением e_g -состояний. Так возникает теоретическая проблема, изложенная выше. Мы видим (см. рис. 16), что должны возникать анизотропные магнитные структуры, зависящие от концентрации допированных электронов. Так, при $t/J' \approx 4$ стабильными должны быть фазы

$$F(x \leq 0,5); \quad A(0,5 \leq x \leq 0,6); \quad C(x \geq 0,6). \quad (5.7)$$

Экспериментальные данные [88] показывают, что система $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (ферромагнитная для $0,25 < x < 0,5$) имеет А-тип антиферромагнитного упорядочения в интервале $0,5 < x < 0,6$, и С-тип реализуется при $0,6 < x < 0,8$. В $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [89] А-тип структуры существует для $0,5 < x < 0,7$. Эти данные согласуются с фазовой диаграммой и, в частности, ее срезом (5.7). Более того, имеются данные, что ненасыщенное ферромагнитное металлическое состояние, наблюдаемое в $\text{Ca}_{1-y}\text{R}_y\text{MnO}_3$ [90, 91], также является скошенным антиферромагнитным состоянием С-типа [17].

Укажем еще на одно проявление вырождения e_g -состояния. Вычисление спектра (5.6) показывает, что дисперсионные кривые в С-фазе почти одномерны. Как известно, беспорядок в $1d$ -структурах приводит к локализации. Это дает возможность объяснить, почему С-фаза является диэлектрической для электронного допинга $y = 0,15$. Согласно этим же аргументам, $2d$ -ха-

рактер спектра в А-фазе и $3d$ — в ферромагнитной фазе делает эти магнитные структуры менее чувствительными к беспорядку, так что им должно быть свойственно более металлическое поведение, что и наблюдается на эксперименте.

6. Эффекты электрон-решеточного взаимодействия

6.1. Взаимодействие e_g -электронов с колебаниями решетки

Тот факт, что в DE-модели рассматривается лишь взаимодействие электронов с локализованными спинами, ограничивает применимость ее к реальным веществам. Одним из возможных расширений DE-модели является учет дополнительного взаимодействия электронов с решеткой. Необходимость такого обобщения вытекает, в частности, из результатов изучения решеточных искажений в манганитах [92], которые показали, что в этих веществах имеется сильная электрон-решеточная связь. Поведение электрон-решеточной системы определяется безразмерной константой связи, которая представляет отношение энергии взаимодействия к кинетической энергии электронов. Благодаря сильной связи становится возможной ситуация [13], когда в парамагнитной фазе электроны локализируются в виде поляронов, а при понижении температуры, в ферромагнитной фазе, где дальний ферромагнитный порядок увеличивает кинетическую энергию и, следовательно, приводит к уменьшению эффективной электрон-решеточной связи, электроны делокализуются. Это электрон-решеточное взаимодействие позволяет объяснить такую характерную особенность веществ с КМС, когда при температурах выше T_C величина сопротивления превышает значение характерного моттовского предела и, более того, быстро увеличивается при уменьшении температуры.

В работе [93] был проведен детальный анализ модели взаимодействия электронов с локализованными спинами и с фононами. В основу этого исследования легло предположение, что в допированных манганитах существенную роль играет эффект Яна–Теллера: дважды вырожденные e_g -орбитальные состояния электронов расщепляются при взаимодействии их с решеточными степенями свободы.

Для простоты, фононы в [93] рассматриваются как локализованные классические осцилляторы. Обозначим смещение осциллятора из равновесного положения вектором \mathbf{r} . Положим, что при отклонении от равновесного положения осциллятора, которое соответствует $r = 0$, возникает возвращающая сила с коэффициентом k , которая не зависит от номера узла. Следовательно, гамильтониан решеточных степеней свободы может быть записан как

$$H_{\text{ph}} = \sum_i \frac{1}{2} k \mathbf{r}_i^2. \quad (6.1)$$

Двукратно орбитально вырожденный e_g -электронный уровень может быть расщеплен при взаимодействии с подходящей фононной модой. Такая мода в манганитах характеризуется двухкомпонентным вектором $\mathbf{r} = (r_z, r_x)$, который удобно параметризовать величиной r и углом ϕ в виде $\mathbf{r} = r(\cos \phi, \sin \phi)$. Взаимодействие в

этом случае можно аппроксимировать выражением

$$H_{\text{el-ph}} = g \sum_{i\alpha\beta\sigma} a_{i\alpha\sigma}^\dagger \boldsymbol{\tau}^{\alpha\beta} a_{i\beta\sigma} \cdot \mathbf{r}_i. \quad (6.2)$$

Здесь g — константа электрон-фононной связи и $\boldsymbol{\tau} = (\tau_z, \tau_x)$ — вектор из матриц Паули, действующий в пространстве орбитальных состояний.

Таким образом, гамильтониан ДЕ-модели (3.21) должен быть дополнен энергией взаимодействия электронов с фононами и энергией фононов:

$$H = - \sum_{ij\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha\sigma}^\dagger a_{j\beta\sigma} - \mu \sum_{i\alpha\sigma} a_{i\alpha\sigma}^\dagger a_{i\alpha\sigma} - J_{\text{H}} \sum_{i\sigma\sigma'} \mathbf{S}_i \cdot a_{i\alpha\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} a_{i\alpha\sigma'} + H_{\text{el-ph}} + H_{\text{ph}}. \quad (6.3)$$

Здесь также добавлено слагаемое с хипотенциалом μ .

Рассмотрим эту модель в приближении динамического среднего поля, так же, как это было сделано для ДЕ-модели в отсутствие электрон-фононного взаимодействия.

6.2. Приближение динамического среднего поля для ДЕ-модели с учетом взаимодействия с решеткой

Вновь, как и раньше, необходимо вычислить электронную функцию Грина

$$\hat{G}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta} + \mu - \hat{\Sigma}(i\omega_n)}, \quad (6.4)$$

которая теперь является тензором $G_{\sigma\sigma'}^{\alpha\beta}$ в орбитальном и спиновом пространствах. В (6.4) $\hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$ — затравочный спектр, соответствующий матрице переходов $t_{ij}^{\alpha\beta}$. Напомним, что в DMF-приближении импульсной зависимостью собственной энергии электронов Σ пренебрегают и все физические свойства определяются локальной функцией Грина $\hat{G}_{\text{L}}(i\omega_n)$, определяемой аналогично (3.2).

Предположим, что в орбитальном пространстве нет дальнего порядка и величины $G_{\text{L}\sigma\sigma'}^{\alpha\beta}$ и $\Sigma_{\sigma\sigma'}^{\alpha\beta}$ пропорциональны единичной матрице по индексам $\alpha\beta$ в орбитальном пространстве. Учитывая возможность образования ферромагнитного состояния со спонтанной намагниченностью, направленной вдоль оси z , мы можем представить локальную функцию Грина в виде

$$\hat{G}_{\text{L}}(i\omega_n) = g_0(i\omega_n) + g_1(i\omega_n)\sigma_z \quad (6.5)$$

и записать подобное же уравнение для собственной энергии:

$$\hat{\Sigma}(i\omega_n) = \Sigma_0(i\omega_n) + \Sigma_1(i\omega_n)\sigma_z.$$

Величины g_0 и g_1 определяются соотношением

$$g_0 = \frac{1}{4} \text{Tr}^{(\alpha)} \text{Tr}^{(\sigma)} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hat{G}_{\text{L}}, \quad g_1 = \frac{1}{4} \text{Tr}^{(\alpha)} \text{Tr}^{(\sigma)} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hat{G}_{\text{L}} \sigma_z. \quad (6.6)$$

Для каждого импульса \mathbf{k} введем матрицу $R_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta}$, диагонализующую затравочный спектр $\hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$ следующим образом:

$$\hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = R_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}}^1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 \end{pmatrix} R_{\mathbf{k}}^{-1}. \quad (6.7)$$

Применяя теорему о циклической инвариантности следа матрицы, перепишем выражения (6.6) в виде

$$g_0(i\omega_n) = \frac{1}{4} \text{Tr}^{(\alpha)} \text{Tr}^{(\sigma)} \int d\varepsilon N(\varepsilon) \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon + \mu - \hat{\Sigma}(i\omega_n)}, \quad (6.8)$$

$$g_1(i\omega_n) = \frac{1}{4} \text{Tr}^{(\alpha)} \text{Tr}^{(\sigma)} \int d\varepsilon N(\varepsilon) \sigma^z \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon + \mu - \hat{\Sigma}(i\omega_n)}, \quad (6.9)$$

$N(\varepsilon)$ — плотность состояний, для которой принимается полукруг с полушириной $W = 2t$:

$$N(\varepsilon) = \frac{\sqrt{4t^2 - \varepsilon^2}}{2\pi t^2}. \quad (6.10)$$

Выведем уравнения для основных величин $g_0(i\omega_n)$ и $g_1(i\omega_n)$ [93]. Согласно DMF-приближению, введем некоторую эффективную одноузельную модель, которая описывается следующей статистической суммой:

$$Z_{\text{L}} = \int r dr d\phi \int d\mathbf{m} \exp[S_{\text{L}}]. \quad (6.11)$$

Здесь r и ϕ — координаты классического осциллятора, определенные выше, $\mathbf{m} = \mathbf{S}/S$ — единичный вектор локализованного спина; все интегралы обычные (не функциональные). Эффективное действие S_{L} , очевидно, представляется в виде

$$S_{\text{L}} = -\frac{1}{2} \frac{k}{T} r^2 + \sum_n \text{Tr} \ln [a_0(i\omega_n) + a_1(i\omega_n)\sigma^z + J_{\text{H}} \mathbf{S} \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma} + g \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\tau}] - \mathbf{h} \cdot \frac{\mathbf{S} \mathbf{m}}{T}. \quad (6.12)$$

Здесь добавлена энергия взаимодействия локализованного спина с внешним магнитным полем \mathbf{h} .

Параметры теории среднего поля a_0 и a_1 в (6.12) для плотности состояний в виде (6.10) определяются следующим образом. Сначала из уравнений (6.8) и (6.9) составляются уравнения для комбинаций $g_0 \pm g_1$, которые в свою очередь зависят от комбинаций $\Sigma_0 \pm \Sigma_1$. Затем производится интегрирование по энергии в каждом из двух уравнений для $g_0 \pm g_1$ с учетом явного вида плотности состояний. После этого функции $\Sigma_0 \pm \Sigma_1$ исключаются с помощью определения

$$\Sigma_0 \pm \Sigma_1 = a_0 \pm a_1 + (g_0 \pm g_1)^{-1},$$

и полученные уравнения для $g_0 \pm g_1$ разрешаются. В результате функции a_0 и a_1 определяются уравнениями [93]

$$a_0(i\omega_n) = i\omega_n + \mu - \frac{t^2}{4} \frac{\delta \ln Z_{\text{L}}}{\delta a_0(i\omega_n)}, \quad (6.13)$$

$$a_1(i\omega_n) = -\frac{t^2}{4} \frac{\delta \ln Z_{\text{L}}}{\delta a_1(i\omega_n)}. \quad (6.14)$$

Здесь компоненты локальной функции Грина (6.5) были представлены через вариационные производные: $g_{0,1} = (1/4) \delta \ln Z_{\text{L}} / \delta a_{0,1}$.

В пределе $J_{\text{H}} \rightarrow \infty$ уравнения (6.13) и (6.14) можно упростить. Запишем аргумент функции $\text{Tr} \ln$ в выра-

жении (6.12) в виде $a_0 + (a_1 \hat{z} + J_H \mathbf{S} \mathbf{m}) \cdot \boldsymbol{\sigma} + g \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\tau}$. Легко видеть, что собственные значения этого выражения есть $a_0 \pm |a_1 \hat{z} + J_H \mathbf{S} \mathbf{m}| \pm g r$. Собственные значения $a_0 - |a_1 \hat{z} + J_H \mathbf{S} \mathbf{m}| \pm g r$, соответствующие при $J_H \gg t$ высокоэнергетическим состояниям, из дальнейшего рассмотрения исключаются. Как видно из уравнения (6.14), величина a_1 порядка t , следовательно, $a_1 \ll J_H S$ и поэтому $|a_1 \hat{z} + J_H \mathbf{S} \mathbf{m}| \approx J_H S + a_1 m_z$. Теперь величины a_0 и μ переопределяются путем включения в них постоянной $J_H S$. После этого вводим новые переменные $x = r \sqrt{k/t}$, $b_{0,1} = a_{0,1}/t$, $\lambda = g^2/kt$, $h_0 = hS/t$, и величины T , ω_n и μ измеряем в единицах t . Далее, определяя угол θ локализованного спина соотношением $m_z = \cos \theta$, приходим к следующему выражению для эффективного действия [93]:

$$S_L(x, \theta) = -\frac{x^2}{2T} + \sum_n \ln[(b_0 + b_1 \cos \theta)^2 - \lambda x^2] + h_0 \frac{\cos \theta}{T} \quad (6.15)$$

и для параметров среднего поля

$$b_0 = i\omega_n + \mu - \frac{1}{2} \int_0^\infty x dx \times \int_1^{-1} d \cos \theta P(x, \theta) \frac{b_0 + b_1 \cos \theta}{(b_0 + b_1 \cos \theta)^2 - \lambda x^2}, \quad (6.16)$$

$$b_1 = -\frac{1}{2} \int_0^\infty x dx \times \int_1^{-1} d \cos \theta P(x, \theta) \cos \theta \frac{b_0 + b_1 \cos \theta}{(b_0 + b_1 \cos \theta)^2 - \lambda x^2}, \quad (6.17)$$

где

$$P(x, \theta) = \frac{1}{Z_L} \exp[S_L(x, \theta)]. \quad (6.18)$$

Локальная функция Грина G_L , согласно (6.5), имеет только диагональные компоненты:

$$G_{L\uparrow\uparrow}(i\omega_n) = i\omega_n + \mu - b_0(i\omega_n) - b_1(i\omega_n), \quad (6.19)$$

$$G_{L\downarrow\downarrow}(i\omega_n) = i\omega_n + \mu - b_0(i\omega_n) + b_1(i\omega_n). \quad (6.20)$$

В терминах этой функции Грина спектральная интенсивность и проводимость определяются формулами

$$A(\omega) = -\frac{\text{Tr Im } \mathbf{G}_L(\omega + i\delta)}{\pi}, \quad (6.21)$$

$$\sigma(i\omega_n) = \frac{2}{i\omega_n} \int d\mathbf{k} N_O(\mathbf{k}) T \times \sum_{i\omega_m} \text{Tr}^{(\sigma)} [\mathbf{G}(\mathbf{k}, i\omega_m) \mathbf{G}(\mathbf{k}, i\omega_m + i\omega_n)] \quad (6.22)$$

(множитель 2 возник от взятия следа по орбитальным состояниям; при записи формулы (6.21) принята система единиц, в которой $e = t = 1$).

Представляет интерес также и средняя кинетическая энергия электронов K :

$$K = \text{Tr}^{(\sigma)} \sum_{\alpha\beta} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta} \langle a_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\beta\sigma'} \rangle. \quad (6.23)$$

Среднее значение от ферми-операторов можно выразить через электронную функцию Грина в импульсном представлении (6.4), а затем, учитывая интеграл по импульсам, перейти к локальной функции Грина. В результате получим

$$K = 2T \sum_n \{ [G_{L\uparrow\uparrow}]^2 + [G_{L\downarrow\downarrow}]^2 \}. \quad (6.24)$$

Намагниченность m и выражение $\langle x^2 \rangle$ для среднеквадратичного решеточного отклонения записываются в виде

$$m = \int_0^\infty x dx \int_{-1}^1 d \cos \theta \cos \theta P(x, \theta), \quad (6.25)$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^\infty x dx \int_{-1}^1 d \cos \theta x^2 P(x, \theta). \quad (6.26)$$

Проанализируем теперь решения базовых уравнений (6.16) и (6.17). В DMF-приближении при $T = 0$ основной вклад в интегралы дает область малых углов ($\cos \theta = 1$), следовательно, $b_1 = b_0 - \omega + \mu$. Тогда из уравнения (6.19) легко видеть, что функция $G_{L\downarrow\downarrow}$ обращается в нуль. Отличной от нуля оказывается только функция с компонентами, параллельными намагниченности. При $T > T_C$ дальний порядок отсутствует, поэтому величина $b_1 = 0$. В этом случае исчезает зависимость от угла θ .

Рассмотрим вначале предел $\lambda = 0$. При $T = 0$ из уравнений (6.16) и (6.17) вытекает, что

$$b_0 + b_1 = \frac{1}{2} \left[\omega + \mu - i \sqrt{4 - (\omega + \mu)^2} \right]. \quad (6.27)$$

Этот результат отвечает случаю невзаимодействующих электронов. Мнимая часть локальной функции Грина отлична от нуля в полукруглой зоне с полной шириной равной $4t$. Спектральная интенсивность принимает максимальное значение при $\omega = -\mu$. Собственная энергия Σ для этого случая обращается в нуль.

При $T > T_C$ и $\lambda = 0$ величина $b_1 = 0$ и уравнение для b_0 принимает вид

$$b_0 = \frac{1}{2} \left[\omega + \mu - i \sqrt{2 - (\omega + \mu)^2} \right]. \quad (6.28)$$

Здесь мнимая часть локальной функции Грина отлична от нуля в полукруглой зоне с полной шириной равной $2\sqrt{2}t$. Уменьшение ширины зоны в $\sqrt{2}$ соответствует отсутствию корреляции локализованных спинов. Собственная энергия в этом случае равна

$$\Sigma(\omega) = -b_0 = \frac{i}{2} \sqrt{2 - (\omega + \mu)^2} - \frac{1}{2}(\omega + \mu). \quad (6.29)$$

Обратим внимание на эквивалентность выражений (6.27) и (6.28) соответствующим выражениям (3.38) и (3.39) для упрощенной ДЕ-модели. При конечных λ уравнения (6.16) и (6.17) могут быть решены только численно.

6.3. Сравнение теории с экспериментальными данными

Обсудим результаты численных расчетов, проведенных в работе [93]. Начнем с температуры Кюри T_C , показанной на рис. 17. С увеличением константы связи λ температура T_C падает. При значениях $\lambda \approx 1$ падение T_C особенно быстрое.

Температурная зависимость сопротивления при $n = 1$ представлена на рис. 18. Изломы на кривых соответ-

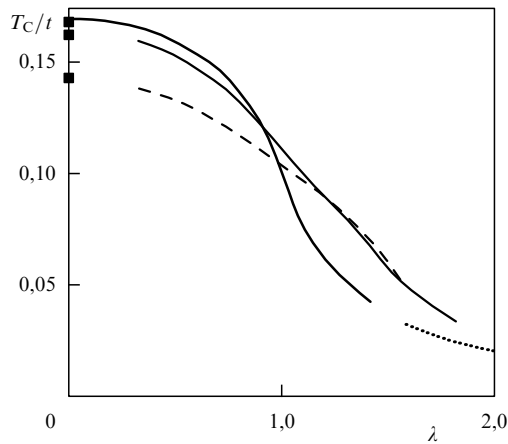


Рис. 17. Зависимость температуры Кюри от константы электрон-решеточной связи для $n = 1$ (сплошная жирная линия), $n = 0,75$ (сплошная тонкая линия) и $n = 0,5$ (тонкая штриховая линия). Аналитические результаты для нулевой константы связи показаны точками. Аналитические результаты для сильной связи при $n = 1$ показаны точечной линией [93].

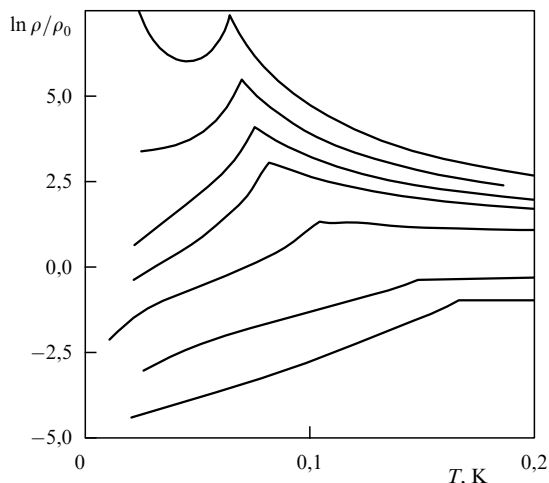


Рис. 18. Температурная зависимость сопротивления при $n = 1$ для ряда значений λ : 0,32 (нижняя кривая); 0,71, 1, 1,08, 1,12, 1,15 и 1,20 (верхняя кривая) [93].

ствуют температуре Кюри. Сразу ниже T_C сопротивление падает с уменьшением T . Это связывается с уменьшением магнитного вклада в рассеяние, а также с ослаблением эффективного электрон-фононного взаимодействия. На кривых можно видеть "металлический" ($d\rho/dT > 0$) и "полупроводниковый" ($d\rho/dT < 0$) режимы. При $T > T_C$ значение $\lambda = 1$ представляет границу между этими режимами ($d\rho/dT = 0$). При $T < T_C$ граница между ними проходит при более высоких значениях $\lambda \sim 1,15$. Расчеты для $n = 0,75$ и $n = 0,5$ приводят к аналогичным результатам. Сравнение с рис. 18 показывает, что для получения полупроводникового хода кривой ($d\rho/dT$) для $n = 0,75$ необходима более сильная связь λ , чем для случая $n = 1$, и еще более сильная связь для $n = 0,5$. Обратим внимание на тесную аналогию в поведении $\rho(T)$ в зависимости от λ при заданной электронной концентрации (см. рис. 18) и в поведении $\rho(T)$ в манганите $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в зависимости от x (см. рис. 4) [47, 94].

Вычисленные в работе [93] температурные зависимости среднего квадрата решеточных дисторсий для $n = 1$ подтверждаются при измерениях фактора Дебая – Валлера для кислорода [95, 96]. На графиках температура T_C проявляется как точка излома двух прямых линий. При $T > T_C$ прямые линии имеют меньший коэффициент наклона, чем при $T < T_C$. Этот факт связывается с усилением электрон-фононной связи.

Взаимная игра двойного обменного взаимодействия и электрон-фононной связи позволяет объяснить и другие свойства манганитов и, в частности, поведение сопротивления в магнитном поле [93]. Поле ориентирует локализованные спины, увеличивает кинетическую энергию электронов и уменьшает эффективную константу электрон-решеточной связи. В результате наблюдаются большие изменения в зависимости сопротивления от температуры при увеличении магнитного поля от нуля, которые проявляются как "сглаживание" пиков в диэлектрическом режиме, так и изломов в металлическом режиме. Эффект КМС возрастает с ростом константы связи λ . Кривые для электросопротивления в магнитном поле, полученные в [93], имеют сходство с данными для магнитосопротивления в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [97].

Интересные результаты получены для оптической проводимости в случае $n = 1$. Друдевская форма для оптической проводимости при низких температурах и слабой электрон-решеточной связи с увеличением температуры и эффективной константы λ переходит в одиночный широкий пик при ненулевой частоте, который в конечном счете соответствует локализации электронов фононами [93]. Кривые для оптической проводимости $\sigma(\omega)$, полученные в [93], очень похожи на экспериментальные данные [98, 99].

Следует отметить, что вопросы электрон-решеточной связи рассматривались также в работе [100], где использовалась вариационная волновая функция при изучении влияния электрон-фононного взаимодействия на DE-модель. Оригинальный метод объяснения изотопического эффекта в манганитах [101], основанный на биполярной модели, предложен в работах [102, 103].

7. Нерешенные проблемы физики манганитов

7.1. Переход металл – диэлектрик

Одним из самых замечательных физических свойств манганитов является существование металлической ферромагнитной фазы в некоторой области на фазовой плоскости (T, n) . Переход через границу этой области, когда меняется T или x , есть фазовый переход (или кроссовер) типа металл – диэлектрик. Изучение этих переходов требует понимания природы пограничных к металлической области фаз.

Одна из проблем физики манганитов — описание парамагнитной фазы при составах, когда реализуется ферромагнитное состояние. В области $T > T_C$ наблюдается обычно слабое уменьшение электросопротивления с ростом температуры. Это не находится в резком противоречии с предсказаниями DE-модели в приближении динамического среднего поля, где оказывается, что $\rho(T)$ практически постоянно при $T > T_C$. В то же время при малых x на границе появления ферромагнетизма $\rho(T)$ проходит через максимум вблизи T_C , а затем экспоненциально убывает с температурой, как видно из рис. 4.

Такое же поведение $\rho(T)$ наблюдается в ферромагнитных полупроводниках [7]. Коган и Ауслендер [104] предложили элегантное объяснение указанному явлению на основе андерсоновской локализации, обусловленной недиагональным спиновым беспорядком в системе, описываемой в рамках DE-модели.

Эффективный гамильтониан DE-модели включает перескоки по решетке с матричными элементами, зависящими от взаимной ориентации спинов на узлах. Предполагается, что в отсутствие дальнего магнитного порядка или в окрестности T_C , где развиты флуктуации намагниченности, этот (недиагональный) беспорядок может приводить к локализации носителей. Тогда транспортные свойства системы должны определяться положением края подвижности E_c относительно химического потенциала μ , в частности, электросопротивление должно определяться формулой

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_c - \mu}{kT}\right). \quad (7.1)$$

Край подвижности для DE-модели был вычислен в [104] в пределе $S \gg 1$, как радиус сходимости ряда для собственно-энергетической части электронной функции Грина. Оказалось, что E_c зависит от температуры через намагниченность и через парную корреляционную функцию спинов $\langle S_0 S_1 \rangle$ на ближайших узлах. Подстановка полученного выражения для E_c в (7.1) приводит к следующему выражению для электросопротивления:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{1 - \langle S_0 S_1 \rangle / S^2}{1 + \langle S^z \rangle / S} \frac{W}{4kT}\right), \quad (7.2)$$

где $W = 2zt$ — ширина затравочной зоны. В экспоненте имеется два множителя, противоположным образом зависящие от температуры. При $T < T_C$ первый множитель мал в ферромагнитной области, что делает $\rho(T)$ также малым. В окрестности T_C он резко возрастает и выходит на константу при $T > T_C$. Таким образом, формула (7.2) описывает наблюдаемый максимум $\rho(T)$ в окрестности точки Кюри при x вблизи границы металлической фазы.

На возможность другого механизма фазового перехода металл–диэлектрик обратил внимание Горьков [9]. Известно, что при допировании двухвалентным элементом исходного соединения манганит должен еще оставаться в диэлектрическом состоянии. Так, для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ металлизация наступает лишь при $x_c = 0,16$. Предполагается, что изолированный атом Sr порождает дырку в 3d-состояниях иона Mn, причем она не может локализоваться на каком-то одном ионе, а коллективизируется на всех восьми ближайших к Sr ионах Mn. Благодаря кулоновским силам дырка удерживается вблизи заряженного примесного центра. При некоторой концентрации x_c благодаря перекрытию волновых функций d-состояний примесных центров появляется бесконечный кластер, в котором спины на центрах параллельны вследствие делокализации дырочных состояний. При $x > x_c$ возникает макроскопический объем ферромагнитной фазы, прорастающий через антиферромагнитную диэлектрическую матрицу. Таким образом, появление металличности и ферромагнитного состояния в манганите является результатом перколяции. На кубической решетке критическая концентрация

перколяции $x_c = 0,31$. Ввиду делокализации дырки на соседних к Sr атомах Mn перколяционный предел должен быть меньше. Эта перколяционная концепция может быть расширена на тот случай, когда нет локализации дырки вблизи примесного центра, но имеется фазовое расслоение на островки ферромагнитной фазы в антиферромагнитной диэлектрической матрице. В этом случае металлизацию системы также можно представить как перколяцию в системе мелкодисперсной нескомпенсированной ферромагнитной фазы. Некоторые экспериментальные результаты подтверждают эту перколяционную идею. Так, в рамках этой концепции естественно объяснить критическую концентрацию $x_c = 0,16$ для лантан-стронциевого манганита.

Третий возможный механизм перехода металл–диэлектрик связан с концепцией ян-теллеровского полярона, которая уже обсуждалась в предыдущем разделе. Согласно расчетам авторов работы [105] на основе гамильтониана (6.3), учитывающего взаимодействие вырожденных электронов с локальными атомными смещениями, в парамагнитной фазе носителями становятся поляроны малого радиуса, которые локализованы, и поэтому парамагнитная фаза может стать изоляторной. Эта идея подкрепляется экспериментальными наблюдениями больших ян-теллеровских дисторсий [106], а также измерениями транспортных свойств при высоких температурах, которые показывают, что за них ответственны поляроны малого радиуса [107, 108].

Суть поляронного механизма состоит в следующем [105]. При достаточно высоких значениях эффективной электрон-решеточной связи λ электроны становятся локализованными поляронами вне области ферромагнитной металлической фазы, т.е. при $T > T_C(x)$ и $x < x_c$. В ферромагнитной фазе носители заряда делокализуются, поскольку эффективная связь λ , представляющая отношение поляронной энергии к ширине зоны, уменьшается за счет возрастания ширины зоны в ферромагнитной фазе. Уменьшение λ до значений ниже некоторого критического приводят к делокализации носителей.

Эта концепция была развита в работе [109] с учетом реалистического предположения о том, что при заданных x и T не все носители выше $T_C(x)$ становятся локализованными поляронами, а только часть их. Пусть n_p будет концентрацией поляронов, тогда $n_c = n - n_p$ представляет концентрацию делокализованных электронов. При исследовании перехода между фазой PI (парамагнитный изолятор) и FM (ферромагнитный металл) важно определить баланс между этими двумя типами носителей. Предлагается простейшая статистическая модель, учитывающая спиновую поляризацию в решеточном газе фермиевских носителей со свободной энергией

$$F = -n_c + (T - n_c)m^2 + \frac{\beta}{2} n_c m^4 - \varepsilon_p n_p + T(n_c \ln n_c + n_p \ln n_p), \quad (7.3)$$

где ε_p является энергией полярона. Намагниченность m и концентрацию поляронов n_p следует рассматривать как два взаимодействующих параметра порядка. Анализ уравнений минимизации энергии (7.3) показывает, что фазовый переход PI \rightarrow FM имеет место при всех n , если $\beta < 1/(n \ln 2)$, причем $T_C(x)$ монотонно растет с ростом n .

При $\beta > 1/(n \ln 2)$ ферромагнитная фаза существует, если n превышает некоторое критическое значение. При параметрах ε_p и t порядка 1 эВ расчет на основе модели (7.3) показывает, что электросопротивление резко возрастает с температурой при приближении к T_C , а затем быстро падает при $T > T_C$. В этой окрестности температур имеет место КМС. Однако не все предсказания этой модели соответствуют ситуации с манганитами. Так, модель приводит к фазовому переходу PI \rightarrow FM первого рода с довольно большими скачками в величинах m и n_p , что не соответствует эксперименту. Кроме этого, магнитные поля, в которых имеется заметное КМС, слишком велики (порядка ~ 50 Тл).

В связи с этим авторы [109] предложили другую модель — поляронов большого радиуса, в отличие от изложенной. Эта модель использует подход Варма [68], дополняя его включением эффекта Яна–Теллера. Перколяция в системе таких поляронов, по мнению авторов, лучше описывает фазовый переход PI \rightarrow FM в манганитах.

Выяснение механизма фазового перехода металл–диэлектрик остается пока нерешенной проблемой манганитов. Другая из нерешенных проблем относится к наблюдаемым в манганитах явлениям зарядового упорядочения.

7.2. Зарядовое упорядочение

Возможность зарядового упорядочения в манганитах была высказана еще Гуденафом [110] в связи с обнаружением в нейтронографическом исследовании [2] сверхструктурных пиков, не связанных с магнетизмом. Речь идет об упорядочении ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . При половинном легировании двухвалентным ионом ($x = 0,5$), очевидно, возможно удвоение решетки (рис. 19а). Зарядовое упорядочение должно сопровождаться и орбитальным упорядочением, один из видов которого показан на рис. 19б. На нем в узлах решетки, занятых ян-теллеровскими ионами Mn^{3+} , схематически изображены искаженные октаэдры, составленные из окружающих его ионов кислорода. Орбитальное упорядочение состоит в правильном чередовании длинных и коротких осей октаэдра. Ясно, что зарядовое упорядочение формирует также две спиновые подрешетки, поскольку ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} имеют спин, соответственно, 2 и 3/2.

Более детальное обсуждение вопросов зарядового упорядочения содержится в обзоре [20], куда мы и отсылаем читателя. Упомянем здесь еще об одном виде такого упорядочения — об открытии полосовых структур (stripes) в манганитах [111, 112]. Подобные структуры ранее были обнаружены в высокотемпературных сверх-

проводниках, однако, в отличие от них, в манганитах полосовые структуры существуют в диэлектрической фазе. Они представляют чередующиеся цепочки ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Наиболее распространенным является следующий фрагмент: три ближайших друг к другу соседние цепочки составлены из одинаковых ионов в последовательности $Mn^{3+} - Mn^{4+} - Mn^{3+}$. По-видимому, упругие взаимодействия, вызываемые ян-теллеровскими искажениями окружений ионов Mn^{3+} , ответственны за их формирование. Между такими, уже сформировавшимися полосами из трех цепочек, по-видимому, существуют силы отталкивания, не позволяющие им слипаться друг с другом. Полосы наблюдаются при "соизмеримых" составах — тогда, когда концентрации ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , т.е. числа x и $1 - x$ относятся друг к другу как первые числа натурального ряда. При "несоизмеримых" составах наблюдается распад на домены с ближайшими стабильными составами. Например, наблюдалось [113], что при $x = 5/8$ система распадается на домены с $x = 2/3$ и $x = 1/2$, занимающими 75 % и 25 % объема соответственно. Наблюдалось также исчезновение полосовой структуры при приложении магнитного поля или давления [113, 114]. Поскольку полосовые структуры в слаболегированных манганитах не были предсказаны теоретически, но обнаружены экспериментально (рис. 20), механизмы их образования и влияния на физические свойства манганитов пока не известны.

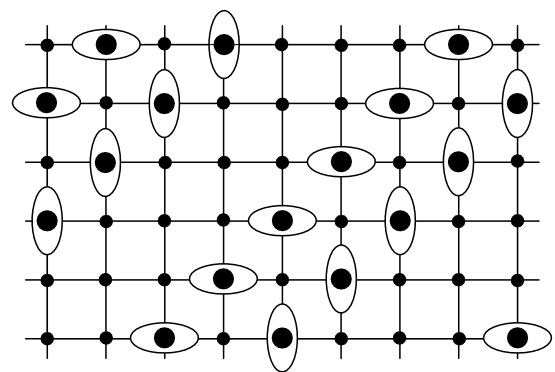


Рис. 20. Полосовая структура в $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [113].

8. Заключение

Остается обсудить один принципиальный вопрос: насколько хорошо DE-модель соответствует физике манганитов, обладающих эффектом КМС. Расчеты в приближении динамического среднего поля, выполненные различными авторами [11, 61], показывают качественное согласие предсказаний теории с экспериментальными данными. Сюда относится общая структура фазовой диаграммы на плоскости температура–электронная концентрация, содержащей однородную ферромагнитную и различные антиферромагнитные фазы с металлическими или диэлектрическими свойствами и неоднородные фазы типа фазового расслоения. Различные транспортные свойства, включая температурную, концентрационную и полевую зависимости электросопротивления, намагниченности, оптической проводимости, также могут быть объяснены на основе DE-модели.

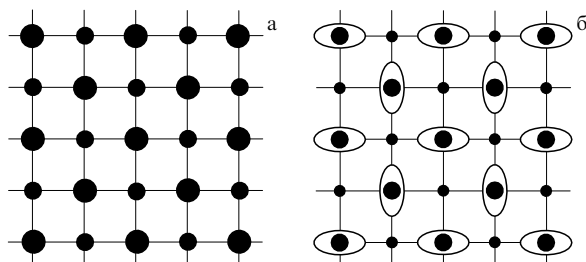


Рис. 19. Зарядовое упорядочение (а) и один из видов орбитального упорядочения (б) в манганите при $x = 0,5$.

Другое дело — количественное сравнение с экспериментом. Уже давно было отмечено [13], что ДЕ-модель дает слишком высокие значения температуры Кюри и слишком низкие значения электросопротивления, обусловленные рассеянием электронов на флуктуациях намагниченности. Отсюда следовало, что теория должна быть дополнена учетом взаимодействия электронов с решеточными степенями свободы. Это существенно улучшает согласие с экспериментом в отношении температуры Кюри и поведения $\rho(T)$. Кроме этого, учет янтеллеровских дисторсий, хорошо наблюдаемых в эксперименте, позволяет понять природу парамагнитной изоляторной фазы в области электронных концентраций, где существует ферромагнитное упорядочение. Возможность возникновения локализованных поляронов открывает новый подход к решению важнейшей проблемы манганитов — выяснению механизмов перехода металл — диэлектрик.

Таким образом, если иметь в виду самые общие физические свойства манганитов, можно сказать, что ДЕ-модель в сочетании с эффектом электрон-решеточного взаимодействия описывает физику манганитов, однако, если говорить о деталях и о количественной стороне сравнения, здесь вопросов больше, чем ответов. Необходимы дальнейшие детальные экспериментальные исследования, в особенности всего того, что связано с физикой перехода металл — диэлектрик.

Первоочередной задачей нашего обзора было изучение ДЕ-модели как одной из фундаментальных моделей в теории сильно коррелированных систем, наряду с моделью Хаббарда [115] и tJ -моделью [116]. Вопрос о ее соответствии с физикой манганитов — очень объемный и не может быть полностью решен в пределах одной обзорной статьи. Экспериментальные исследования манганитов далеко не закончены, и время от времени еще придется возвращаться к теоретическому осмысливанию этой обширной темы.

Манганиты — уникальная система, в которой завязаны в одно целое их электронные, магнитные и решеточные свойства, и они могут регулироваться изменением химического состава и степенью допирования. В последние годы мы становимся свидетелями того, как интересы в области магнетизма смещаются от металлов и сплавов в сторону окислов переходных металлов. Самыми яркими примерами здесь являются манганиты с их КМС и купраты с их ВТСП.

Между этими двумя классами окислов много общего. Оба они имеют структуру перовскитов, исходные соединения для них являются антиферромагнитными диэлектриками. Электронная физика в них определяется ионами Mn или Cu, окруженными кислородными лигандами. Замещение трехвалентного элемента на двухвалентный приводит к появлению дырок в системе ионов Mn в манганитах или ионов Cu в купратах. Эти дырки являются носителями заряда в обоих случаях. На этом, однако, их сходство заканчивается, и вступают в игру различия взаимодействий в этих системах: сильный sd -обмен в первом случае и сильное кулоновское взаимодействие на узле — во втором. Следствием этого различия получаются и различные явления: КМС в манганитах и ВТСП в купратах, никак не связанные друг с другом.

Хотя главные взаимодействия в манганитах и купратах различны, тем не менее в них часто проявляются

общие физические явления. Среди них, например, существование фазового расслоения и особые формы зарядового упорядочения в виде полосовой структуры. По-видимому, это является общим проявлением сильных электронных корреляций в той и в другой системе. Обе системы очень сложные. Вспомним, что, несмотря на интенсивное изучение купратов в течение уже пятнадцати лет, многие важные вопросы их низкоэнергетической физики остаются не выясненными. Период интенсивного исследования манганитов вдвое короче (не считая долгую предысторию наблюдаемого сейчас бума), и не удивительно, что требуется дополнительное время для их лучшего понимания.

В заключение приводим последние ссылки на теоретические работы по теме обзора [117–119].

Данная работа поддержана Программой поддержки научных школ (проект 00-15-96544) и Российским фондом фундаментальных исследований (проект 00-02-16211).

Список литературы

1. Coey J M D, Viret M, von Molnar S *Adv. Phys.* **48** 167 (1999)
2. Wollan E O, Koehler W C *Phys. Rev.* **100** 564 (1955)
3. Urushibara A et al. *Phys. Rev. B* **51** 14103 (1995)
4. Zener C *Phys. Rev.* **82** 403 (1951)
5. Anderson P W, Hasegawa H *Phys. Rev.* **100** 675 (1955)
6. de Gennes P G *Phys. Rev.* **118** 141 (1960)
7. Нагаев Э Л *Физика магнитных полупроводников* (М.: Наука, 1979)
8. Нагаев Э Л *УФН* **166** 833 (1996)
9. Горьков Л П *УФН* **168** 665 (1998)
10. Georges A et al. *Rev. Mod. Phys.* **68** 13 (1996)
11. Furukawa N *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 3214 (1994)
12. Furukawa N, cond-mat/9812066
13. Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144 (1995)
14. Edwards D M, Green A C M, Kubo K J. *Phys.: Condens. Mat.* **11** 2791 (1999)
15. Narimanov E E, Varma C M, cond-mat/0002191
16. Yunoki S et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 845 (1998)
17. van den Brink J, Khomskii D I *Phys. Rev. Lett.* **82** 1016 (1999)
18. Ramirez A P *J. Phys.: Condens. Mat.* **9** 8171 (1997)
19. Горьков Л П, Кресин В З *Письма в ЖЭТФ* **67** 985 (1998)
20. Локтев В М, Погорелов Ю Г *ФНТ* **26** 231 (2000)
21. Berry M V *Proc. R. Soc. London Ser. A* **392** 45 (1984)
22. Fradkin E, Stone M *Phys. Rev. B* **38** 7215 (1988)
23. Ye J et al., cond-mat/9905007
24. Müller-Hartmann E, Dagotto E *Phys. Rev. B* **54** R6819 (1996)
25. Kubo K, Ohata N *J. Phys. Soc. Jpn.* **33** 21 (1972)
26. Shen S-Q, Wang Z D *Phys. Rev. B* **61** 9532 (2000)
27. Pruschke T, Jarrell M, Freericks J *Adv. Phys.* **44** 187 (1995)
28. Georges A, Krauth W *Phys. Rev. Lett.* **69** 1240 (1992)
29. Rosenberg M J, Zhang X Y, Kotliar G *Phys. Rev. Lett.* **69** 1236 (1992)
30. Metzner W, Schmit P, Vollhardt D *Phys. Rev. B* **45** 2237 (1992)
31. Strack R, Vollhardt D *Phys. Rev. B* **46** 13852 (1992)
32. Brandt U, Mielsch C Z. *Phys. B* **75** 365 (1989)
33. Brandt U, Mielsch C Z. *Phys. B* **79** 295 (1990)
34. Brandt U, Mielsch C Z. *Phys. B* **82** 37 (1991)
35. Furukawa N *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 2734 (1995)
36. Furukawa N *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 2754 (1995)
37. Furukawa N *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 3164 (1995)
38. Furukawa N *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1174 (1996)
39. Furukawa N *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 2523 (1997)
40. Furukawa N, Hirota K *Physica B* **241–243** 780 (1997)
41. Metzner W, Vollhardt D *Phys. Rev. Lett.* **62** 324 (1989)
42. Müller-Hartmann E Z. *Phys. B* **74** 507 (1989)
43. Ирхин В Ю, Кашнельсон М И *УФН* **164** 705 (1994)
44. Зарубин А В, Ирхин В Ю *ФТТ* **41** 1057 (1999)
45. Park J-H et al. *Nature* **392** 794 (1998)
46. Park J-H et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 1953 (1998)

47. Tokura Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 3931 (1994)
48. Möller G, Ruckenstein A E, Schmitt-Rink S *Phys. Rev. B* **46** 7427 (1992)
49. Kasuya T *Prog. Theor. Phys.* **16** 58 (1956)
50. Marimoto Y et al. *Phys. Rev. B* **56** 5088 (1997)
51. Wang X *Phys. Rev. B* **57** 7427 (1998)
52. Kaplan T A, Mahanti S D J. *Phys.: Condens. Mat.* **9** L291 (1997)
53. Perring T G et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 711 (1996)
54. Dagotto E et al. *Phys. Rev. B* **58** 6414 (1998)
55. Chattopadhyay A, Millis A J, Das Sarma S, cond-mat/9908305
56. Millis A J, Coppersmith S N *Phys. Rev. B* **42** 10807 (1990)
57. Baeriswyl D, Gros C, Rice T M *Phys. Rev. B* **35** 8391 (1987)
58. Летфулов Б М *ФТТ* **19** 991 (1977)
59. Letfulov B M *Eur. Phys. J. B* **4** 195 (1998)
60. Letfulov B M *Eur. Phys. J. B* **14** 19 (2000)
61. Izyumov Yu A, Letfulov B M *Phys. Met. Metallogr.* **89** (Suppl. 1) 21 (2000)
62. Izyumov Yu A et al. *Phys. Rev. B* **46** 15697 (1992)
63. Brandt U, Mielsch C Z. *Phys. B* **75** 365 (1989)
64. Fukuyama H, Ehrenreich H *Phys. Rev. B* **7** 3266 (1973)
65. Kubo K J. *Phys. Soc. Jpn.* **36** 32 (1974)
66. Green A C M, Edwards D M J. *Phys.: Condens. Matter* **11** 10511 (1999)
67. Hubbard J *Proc. R. Soc. London Ser. A* **281** 401 (1964)
68. Varma C M *Phys. Rev. B* **54** 7328 (1996)
69. Moreo A, Yunoki S, Dagotto E, cond-mat/9901057
70. Yunoki S, Moreo A *Phys. Rev. B* **58** 6403 (1998)
71. Nagaoka Y *Phys. Rev. B* **147** 392 (1966)
72. Kagan M Yu, Khomskii D I, Mostovoy M V, cond-mat/9804213
73. Shen S-Q, Wang Z D *Phys. Rev. B* **59** 14484 (1999)
74. Horsch P, Jaklic J, Mack F, cond-mat/9708007
75. Arovas D P, Guinea F, cond-mat/9711145
76. Arovas D P, Guinea F *Phys. Rev. B* **58** 9150 (1998)
77. Shen S-Q, Wang Z D *Phys. Rev. B* **58** R8877 (1998)
78. Visscher P B *Phys. Rev. B* **10** 943 (1974)
79. Emery V J, Kivelson S A, Lin H Q *Phys. Rev. Lett.* **64** 475 (1990)
80. Allodi G et al. *Phys. Rev. B* **56** 6036 (1997)
81. Babushkina N A et al. *Phys. Rev. B* **59** 6994 (1999)
82. Lynn J W et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 4046 (1996)
83. Hennen M et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 1957 (1998)
84. Кугель К И, Хомский Д И *ЖЭТФ* **64** 1429 (1973)
85. Кугель К И, Хомский Д И *УФН* **136** 621 (1982)
86. Anderson P W *Phys. Rev.* **115** 2 (1959)
87. Ishihara S, Yamanaka M, Nagaosa N, cond-mat/9606160
88. Akimoto T et al. *Phys. Rev. B* **57** R5594 (1998)
89. Kawano H et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 4253 (1997)
90. Maignan A et al. *Phys. Rev. B* **58** 2758 (1998)
91. Martin C et al. *J. Solid State Chem.* **134** 198 (1997)
92. Millis A J *Phys. Rev. B* **53** 8434 (1996)
93. Millis A J, Mueller R, Shraiman B I *Phys. Rev. B* **54** 5405 (1996)
94. Hwang H Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 914 (1995)
95. Dai P et al. *Phys. Rev. B* **54** R3694 (1996)
96. Radaelli P G et al. *Phys. Rev. B* **56** 8265 (1997)
97. Schiffer P et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336 (1995)
98. Okimoto Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **9** L291 (1997)
99. Kaplan S G et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 2081 (1996)
100. Röder H, Zang J, Bishop A R *Phys. Rev. Lett.* **76** 1356 (1996)
101. Zhao G-M et al. *Nature* **381** 676 (1996)
102. Alexandrov A S, Bratkovsky A M *Phys. Rev. Lett.* **82** 141 (1999)
103. Alexandrov A S, Bratkovsky A M *J. Phys.: Condens. Mat.* **11** 1989 (1999)
104. Kogan E M, Auslender M I *Phys. Status Solidi B* **147** 613 (1988)
105. Millis A J, Shraiman B I, Mueller R *Phys. Rev. Lett.* **77** 175 (1996)
106. Booth C H et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 853 (1998)
107. Hundley M F et al. *Appl. Phys. Lett.* **67** 860 (1995)
108. Jaime M et al. *Appl. Phys. Lett.* **68** 1576 (1996)
109. Lyuksyutov I F, Pokrovsky V, cond-mat/9808248
110. Goodenough J B *Phys. Rev.* **100** 564 (1955)
111. Radaelli P G et al. *Phys. Rev. B* **55** 3015 (1997)
112. Radaelli P G et al., cond-mat/9812366; *Phys. Rev. B* **59** 14440 (1999)
113. Mori S, Chen C H, Cheong S-W *Nature* **392** 473 (1998)
114. Louca D, Egami T J. *Appl. Phys.* **81** 5484 (1997)
115. Изюмов Ю А *УФН* **165** 403 (1995)
116. Изюмов Ю А *УФН* **167** 465 (1997)
117. Перкинс Н Б, Плакида Н М *ТМФ* **120** 438 (1999)
118. Криворучко В Н, Яковенко А М *ФНТ* **24** 330 (1998)
119. Криворучко В Н, Харцев С И *ФНТ* **24** 1070 (1998)

Double exchange model and the unique properties of the manganites

Yu.A. Izyumov, Yu.N. Skryabin

*Institute of Metal Physics, Ural Division of the Russian Academy of Sciences,
ul. S. Kovalevskoi 18, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation
Tel. (7-3432) 74-41 93. Fax (7-3432) 74-52 44
E-mail: Yuri.Izyumov@imp.uran.ru*

In this review the double exchange (DE) model, which is the basis for the description of the physics of colossal magnetoresistance manganites, is discussed. For Hund exchange interaction large compared with the band width, the effective Hamiltonian of the DE-model is derived. Since this Hamiltonian is very complicated, however, the dynamical mean-field approximation, successful for other strongly correlated systems, is found to be more suitable for describing the model. Two simplified versions of the DE model, both capable of accounting for a wide range of physical properties, are proposed, one using classical localized spins and the other involving quantum spins but no transverse spin fluctuations. A temperature-electron density phase diagram for a system with phase separation is determined, whose basic features are shown to be in qualitative agreement with experimental data for the manganites, as also are the temperature and electron density dependences of resistivity, magnetization, and spectral characteristics. At the quantitative level, introducing the electron-lattice coupling yields good agreement. A number of yet unresolved problems, including the mechanism of temperature- or doping-induced metal-insulator transitions and the nature of charge ordering, are also discussed. By comparing predictions with the experimental data, the adequacy of the DE model is assessed. Numerous recent studies of the unique properties of this broad class of strongly correlated systems are summarized in this review

PACS numbers: **75.10. - b**, **75.30. - m**, **75.30.Vn**, **75.50. - y**

Bibliography — 119 references

Received 7 August 2000