

К 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ Л.Д. ЛАНДАУ

Решеточные и магнитные эффекты в легированных манганитах

Л.П. Горьков

Показано, что механизм "двойного обмена" и неустойчивость Яна–Теллера позволяют объяснить низкотемпературные свойства слабо легированных соединений LaMnO_3 в рамках модели зонного диэлектрика. Анализ процесса легирования $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ двухвалентными атомами А приводит к предположению, что дырки локализуются кулоновскими силами вблизи центров легирования. Поэтому физика этих соединений оказывается связанной с формированием проводящих кластеров вдоль таких заряженных центров. Экспериментальные результаты рассмотрены на основе теории перколяции. Обсуждается режим сосуществования двух фаз и возможность появления большой ферми-поверхности при высоких концентрациях. Некоторые из полученных результатов могут иметь отношение также к проблеме легирования в купратах.

PACS numbers: 64.60.Ak, 71.70.Gm, 71.70.-d, 75.50.Pp

Среди явлений, привлекающих большое внимание с точки зрения как эксперимента, так и теории, так называемое "колоссальное" магнитосопротивление (КМС) манганитов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (А — двухвалентный атом, обычно Са, Ва или Sr) в последнее время стало предметом большого количества исследований. Предлагаемая статья является попыткой пролить свет на весьма противоречивую теоретическую ситуацию в этой области¹.

Интерес к манганитам в настоящее время связан, в первую очередь, с большими перспективами КМС для практического применения. Суть явления КМС заключается в том, что легированные манганиты в области концентраций $0,16 < x < 0,4$ испытывают фазовый переход из высокотемпературного парамагнитного состояния с большим (диэлектрическим) сопротивлением в ферромагнитную фазу с температурой Кюри T_c в области комнатных температур. Более того, сопротивление падает на порядок в достаточно узком интервале вблизи температуры перехода. Сравнительно слабое магнитное поле (около 5 Тесла) увеличивает температуру перехода, приводя к колоссальному отрицательному магнитосопротивлению (см., например, обзор [2]).

С теоретической стороны такое поведение ставит много вопросов. Существует общее мнение, что некото-

рые его основные черты обусловлены так называемым "механизмом двойного обмена", впервые предположенным в [3] и развитым более детально в [4]. Недавнее открытие [5] изотопического эффекта в КМС показало, что решетка также играет важную роль в этом явлении. С другой стороны, эти системы со структурой перовскита имеют примечательное сходство с высокотемпературными сверхпроводящими оксидами (ВТСП). Главная проблема, сближающая манганиты с купратами, заключается в механизме легирования, т.е. в механизме, благодаря которому при легировании двухвалентными атомами, замещающими узлы La, система приобретает металлические свойства.

В качестве отправной точки выберем для LaMnO_3 идеальную кубическую структуру: каждый ион La^{3+} расположен в центре кубической ячейки с вершинами, занятыми ионами Mn^{3+} . В свою очередь, каждый Mn^{3+} окружен октаэдром из атомов кислорода, образующих локальный комплекс MnO_6 с ионом Mn^{3+} в положении с кубической симметрией. В реальных материалах, благодаря разнице ионных радиусов La и замещающего его двухвалентного атома, возможны значительные локальные искажения решетки. До сих пор не ясно, являются ли такие искажения (характеризуемые так называемым "фактором толерантности") критическими для физики легирования в КМС-материалах. Скорее всего нет. Тем не менее в некоторых деталях, например в поведении сопротивления, материалы, легированные Са и Sr, могут проявлять заметные различия [6]. Ниже мы не будем рассматривать подобные усложнения, которые, однако, могут существенно влиять на значения константы туннелирования вследствие отклонения угла в связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ от 180° .

Очень важным является то, что в кубическом окружении d-оболочка марганца расщепляется на дублет и триплет. В манганитах трехкратно вырожденный уровень t_{2g} полностью занят тремя (t_{2g}^3) электронами, тогда

¹ Основная часть излагаемых результатов и качественных соображений была получена совместно с В. Кресиным [1].

Л.П. Горьков. Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН,
117334 Москва, ул. Косыгина 2, Россия
National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University,
Tallahassee, FL 32310, USA
Факс (1-904) 644-50-38. E-mail: gorkov@magnet.fsu.edu

Статья поступила 25 февраля 1998 г.

как двукратно вырожденный e_{2g} -уровень содержит только один электрон (Mn^{3+}). Это имеет место из-за сильной обменной связи по правилу Хунда, ориентирующей все спины в одном направлении. Три сильно связанных (и локализованных) электрона на t_{2g} уровне образуют локальный спин S_i ($S = 3/2$). Взаимодействие Хунда между этими спинами и спинами e_{2g} электронов можно написать в виде:

$$\hat{H}_H = -J_H \sum_i \hat{\sigma} \cdot S_i, \quad (1)$$

где $\hat{\sigma}$ — матрицы Паули.

Константа связи Хунда $J_H > 0$, по оценкам имеющая порядок величины ~ 1 эВ, значительно превосходит все другие масштабы энергии, оцениваемые из фазовой диаграммы манганитов.

Описанная ионная модель для одиночного иона марганца Mn^{3+} сразу поднимает вопрос о роли янтеллеровской (ЯТ) неустойчивости (см. [7]). Впервые идея о неизбежной неустойчивости высокосимметричной молекулярной конфигурации при наличии одного электрона, занимающего вырожденный уровень, была сформулирована Ландау в 1934 г. Эта теорема была доказана Яном и Теллером в 1937 г. путем перечисления и исследования возможных случаев симметрии для всех конечных точечных групп (полную историю предмета читатель может найти в изложении Теллера в [8]; современную формулировку теоремы Яна–Теллера см., например, в [9]).

Гамильтониан ЯТ имеет обычный вид [10]:

$$\hat{H}_{JT} = \sum_i g(\hat{t}_i Q_i) + \sum_{i,j} J_{el} Q_i \cdot Q_j, \quad (2)$$

где величины Q_i характеризуют локальные искажения решетки, связанные с e_{2g} электроном (двукратно вырожденное представление). Их конкретный вид здесь не существен. Кроме того, конкретный вид гамильтониана (2) зависит также от выбора электронного базиса двумерного представления e_{2g} , (φ_1, φ_2) . Матрица $\hat{t}$ описывает снятие вырождения и смещение волновых функций в присутствии локальных мод. Как и в уравнении (1), индексами (i, j) пронумерованы узлы марганца.

Второй член в уравнении (2) отвечает упругой энергии, возникающей из-за взаимодействия между ЯТ-искажениями на соседних узлах. Чаще всего его происхождение относят к упругим взаимодействиям с участием фоновых степеней свободы [10]. Для структуры $LaMnO_3$, изображенной на рис. 1, ключевым элементом взаимодействия является геометрический фактор, а

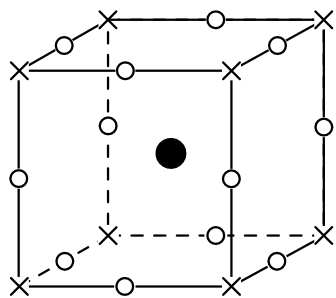


Рис. 1. Идеальная кубическая структура $LaMnO_3$ (• — La, x — Mn, o — O).

именно, соседние октаэдры имеют общий атом кислорода вдоль связи Mn–Mn. Если статическое ЯТ-искажение фиксировано на заданном узле i (на практике оно представляет собой растяжение октаэдра вдоль одной из трех кубических осей), то это приводит к соответствующему сжатию октаэдров соседних узлов. Другими словами, коллективный эффект Яна–Теллера приводит к "антисегнетоупругому" искажению решетки, которое характеризуется некоторым структурным вектором Q_0 . Далее всюду упругая энергия опущена. В нашей модели низкотемпературная структура решетки обусловлена исключительно выигрышем в электронной кинетической энергии, т.е. зонной структурой, которая зависит от взаимной ориентации искаженных октаэдров.

Что касается последней, мы здесь примем простую модель сильной связи, в которой e_{2g} электрон может туннелировать между двумя узлами марганца посредством косвенного обмена с электронами кислородных орбиталей. В этом заключается главное отличие нашего подхода для манганитов и купратов. Для купратов является общепринятым (по крайней мере при низком уровне легирования), что добавленная дырка располагается на атоме кислорода, тогда как для манганитов мы в дальнейшем будем предполагать, что легирование двухвалентными элементами, такими как Ca или Sr, локально приводит к удалению e_{2g} электрона с данного узла Mn (Mn^{4+}). Иначе говоря, "щель", отвечающая переносу заряда между Mn и O, имеет противоположный знак по отношению к знаку такой щели между Cu и O в купратах. Тем не менее точка зрения, что, как и в купратах, дырки располагаются на атомах кислорода, не исключена (см. [2]). Экспериментального разрешения этой дилеммы пока нет.

В одноэлектронной картине (зонная модель) к гамильтонианам (1, 2) добавляется туннельный член:

$$\hat{H}_T = \sum_{i,\delta} \hat{t}_{i,i+\delta}. \quad (3)$$

Хотя мы ограничиваемся перескоками между ближайшими соседями, вследствие двукратного вырождения e_{2g} -уровней на каждом узле, $\hat{t}_{i,i+\delta}$ в (3) является матрицей 2×2 .

Перед тем, как перейти к дальнейшему рассмотрению модели (1–3), заметим, что более общепринятый подход к объяснению магнитных свойств манганитов обычно основывается на модели локализованных спинов, т.е. как t_{2g} , так и e_{2g} состояния локализованы и образуют полный спин S_i узла Mn, $S = 2$. Магнитный порядок в этом подходе обязан косвенному анизотропному обмену через кислородные орбитали [11]. Модель локальных спинов может давать верное описание наблюдаемого магнитного порядка при надлежащем выборе констант анизотропного обмена. С другой стороны, локализация e_{2g} электронов эквивалентна предположению сильного электрон-электронного взаимодействия. Микроскопический подход к такой проблеме часто описывается в терминах модифицированной модели Хаббарда [7]. Мы не предполагаем, конечно, что взаимодействие между электронами отсутствует, однако считаем, что оно не является главным и что решеточные эффекты оказывают более существенное влияние на физику манганитов.

Точно такой же гамильтониан, как (1–3), изучался в [12], где переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние рассматривался как "кроссовер" от высоко-

температурного режима, когда электроны эффективно локализируются термически возбужденными случайными искажениями (2), в режим, в котором начинает преобладать когерентный транспорт (3). Хотя в работе [12], вероятно, качественно правильно указывается на важность решеточных (поляронных) эффектов в сопротивлении при высоких температурах, подход [12] неприменим при низких температурах.

Среди главных фактов, которые должна объяснить наша зонная модель, укажем диэлектрическое поведение исходного LaMnO_3 , локализацию добавленной дырки (при низких концентрациях), очень своеобразный антиферромагнитный порядок, называемый А-фазой [13] с характерной ферромагнитной ориентацией спинов в чередующихся плоскостях. Кроме того, температура Нееля (~ 140 К при $x < 0,08$) неожиданно мала в сравнении с масштабом температур структурных переходов в стехиометрическом LaMnO_3 (~ 900 К).

В [1] предложено описывать основное состояние LaMnO_3 как зонный диэлектрик. Ключевым моментом теории, позволяющим сделать это, является механизм двойного обмена [3, 4] вместе с ЯТ-искажениями. Соответствующую физику можно объяснить, не вдаваясь в детальные расчеты [1]. Для двухцентровой задачи $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ и локальных спинов S_1 и S_2 низкоэнергетический электронный терм имеет вид [4]:

$$E = -J_H |S| \pm t \left| \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) \right| - O \left(\frac{t^2}{J_H} \right), \quad (4)$$

где θ — угол между спинами S_1 и S_2 (рассматриваемыми как классические спины). Поэтому при $J_H \gg t$ основной выигрыш в электронной энергии $-J_H |S|$ одинаков для ферро- и антиферромагнитной ориентации двух спинов. Линейный по t член в уравнении (4) способствует ферромагнитной ориентации вследствие формирования зоны e_{2g} электронов. На одну элементарную ячейку приходится один e_{2g} электрон, что должно приводить к "полуметаллическому" заполнению этой зоны, именно, поскольку спины как коллективизированных e_{2g} , так и локализованных t_{2g} электронов параллельны (1), каждое состояние в импульсном пространстве может быть занято только одним электроном. Из-за двукратного вырождения e_{2g} уровня имеется две зоны (зонный спектр вычислен в [1]), и такое состояние будет ферромагнитным и металлическим.

Описанное состояние может реализоваться при конечном легировании (см. обсуждение ниже), но экспериментально оно не является основным состоянием номинально чистого LaMnO_3 . На самом деле, мы еще не исследовали возможность понижения электронной энергии за счет эффекта Яна–Теллера. В принципе, следовало бы найти и сравнить энергии основных состояний для всех возможных типов симметрии. К счастью, истинная структура основного состояния LaMnO_3 хорошо известна: в дополнение к антиферромагнетизму А-типа она характеризуется искажениями кислородных октаэдров, которые лежат в плоскости в шахматном порядке, как показано на рис. 2 (жирные отрезки обозначают растянутые октаэдры, штриховой линией также показана новая элементарная ячейка).

Мы покажем здесь качественно, что эта структура на самом деле совместима с состоянием зонного диэлектрика. Действительно, для антиферромагнитного расположения спинов вдоль одной из трех кубических осей,

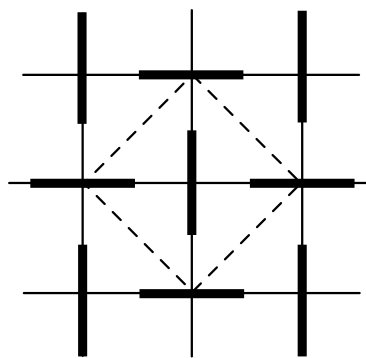


Рис. 2. Расположенные в плоскости в шахматном порядке искажения октаэдров внутри ферромагнитного слоя. Жирные отрезки обозначают направления растяжения октаэдров. Штриховыми линиями показана новая элементарная ячейка.

согласно (4), мы уже получаем гигантский выигрыш в энергии, обусловленный членом $-J_H S$. Хотя линейные по t члены отсутствуют, имеется еще один, меньший, выигрыш порядка t^2/J_H . Можно заметить, однако, что антиферромагнитная ориентация вдоль любого другого направления существенно не меняет последнюю оценку. Для того, чтобы получить дальнейшее уменьшение энергии основного состояния, сравнимое с энергией описанного выше ферромагнитного состояния, необходимо включить в рассмотрение неустойчивость Яна–Теллера.

Первоначальное предположение о том, что J_H превосходит все другие масштабы энергии ($J_H \gg t$) значительно упрощает дальнейший анализ. Действительно, с точностью $t^2/J_H \ll t$ взаимодействие между соседними слоями отсутствует, и задача становится двумерной. Внутри *одного* слоя электроны опять могут рассматриваться как поляризованные ферромагнитным образом. На новую двумерную элементарную ячейку, показанную на рис. 2, приходится теперь два электрона. Две ветви электронного спектра в отсутствии ЯТ-искажений имеют вид [1]:

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = (A + B)(\cos p_x + \cos p_y) \pm (A - B) \times [(\cos p_x + \cos p_y)^2 + 3(\cos p_x - \cos p_y)^2]^{1/2}. \quad (5)$$

Этот спектр расщепляется на четыре ветви (в новой зоне Бриллюэна), когда на решетку накладывается сверхструктура, показанная на рис. 2. Если ЯТ-щели достаточно велики, новый спектр состоит из двух пар зон. Пара с более низкой энергией полностью заполнена электронами только с одним направлением спинов, как показано на рис. 3, из чего следует, что основное состояние LaMnO_3 будет состоянием зонного диэлектрика.

Для иллюстрации рассмотрим случай $A = B$ в уравнении (6). Новый спектр в присутствии ЯТ-деформации gQ имеет вид [1]:

$$\varepsilon_l(\mathbf{p}) = \pm |t(\mathbf{p})| \pm \Delta, \quad (6)$$

где $(A + B)(\cos p_x + \cos p_y) \equiv t(\mathbf{p})$, $\Delta = |gQ/2|$; $l = 1, \dots, 4$. При $\Delta > 2t(0)$ спектр имеет вид, показанный на рис. 3. При $\mathbf{p} = 0$ появляется прямая диэлектрическая щель $\Delta - 2t(0)$.

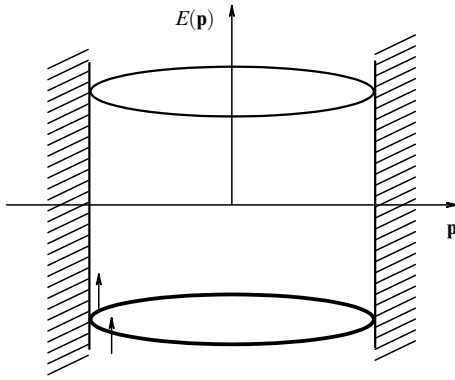


Рис. 3. Ян-теллеровское расщепление зон в ферромагнитных слоях. Две нижние зоны полностью заполнены поляризованными электронами, что соответствует модели зонного диэлектрика для LaMnO_3 .

Концепция двумерных ферромагнитных слоев, вытекающая из механизма двойного обмена ($J_H \gg t, gQ$), оказывается также полезной для понимания двух других затронутых выше вопросов, касающихся низкотемпературных свойств слабо легированных манганитов. Из уравнения (4) мы видим, что взаимодействие между слоями достаточно слабое ($\sim t^2/J_H$). С другой стороны, также хорошо известно, что флуктуации делают невозможным в двумерном случае фазовый переход в ферромагнитное состояние, если взаимодействие между слоями отсутствует. Поэтому слабость этого взаимодействия находится в хорошем согласии, по крайней мере на качественном уровне, с неожиданно низким значением температуры Нееля $T_N \simeq 140$ К (оценки для t дают порядок нескольких десятых эВ).

Другая интересная проблема касается того факта, что при малых концентрациях легированные материалы сохраняют диэлектрическое поведение. Это правильно объясняется локализацией добавленной дырки, однако самолокализация легче происходит в двумерном случае: разница заключается в том, что в трехмерном случае носитель перед самолокализацией должен преодолеть большой энергетический барьер, тогда как в двумерном случае носители могут быть или коллективизированными, или локализованными в зависимости от числового значения некоторой комбинации величин C , характеризующей отношение выигрыша в упругой энергии (2), обусловленного ЯТ-искажением $\sim g^2/J_{el}$, к ширине зоны t . Если величина

$$C \sim \frac{g^2}{J_{el}t} \quad (7)$$

превышает некоторый порог (обычно порядка единицы), добавочная дырка оказывается локализованной [14]. В элементарной интерпретации уравнение (7) определяет, когда энергетический уровень дырки оказывается ниже дна зоны из-за деформации решетки и, таким образом, становится локализованным. В двумерном случае энергетический барьер для этого отсутствует.

Критерий, определяемый уравнением (7), имеет смысл только в пределе низких концентраций. Если концентрация дырок возрастает (тогда как задача по-прежнему рассматривается в рамках исходной пространственно-однородной (в среднем) ионной структуры), то при некотором ее значении происходит

переход в ферромагнитное состояние. Сверхструктура ($\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$), наложенная на кубическую решетку Ян-теллеровскими искажениями октаэдров и антиферромагнитным спиновым порядком, больше не является энергетически выгодной. Кажется достаточно очевидным, что такой переход является переходом I рода, приводящим, следовательно, к разделению образца на сосуществующие области, "богатые" и "бедные" носителями. Такая идея о сосуществовании двух фаз была предложена в [15, 16] для ВТСП-купратов и является сейчас предметом большого количества численных исследований купратов (см., например, [17] и ссылки в этой работе). Отдавая должное пионерской работе [13], отметим, что в ней для объяснения нейтронных данных [13] для легированных манганитов уже было сделано предположение о наличии в них гетерогенной структуры.

Главные теоретические трудности в выяснении того, может ли в купратах и манганитах происходить разделение фаз, возникают из-за необходимости уравновесить кулоновские силы: хотя решеточные эффекты способствуют разделению фаз (мы не имеем здесь в виду роль "фактора толерантности"), разделение на области с различной концентрацией электронов нарушает условие электронейтральности. В [15] показано, что такие фазы могут сосуществовать только в виде "туманного" ("foggy") состояния с размерами "капель", определяющимися кулоновской энергией. Могут ли эти размеры быть достаточно большими для того, чтобы их можно было различить, например, в экспериментах по нейтронной дифракции, не ясно (ниже мы вкратце обсудим некоторые эксперименты, относящиеся к этой проблеме).

Вернемся к явлениям КМС и металличности в манганитах. На рисунке 4 приведена схематическая фазовая диаграмма, характеризующая магнитные и проводящие свойства $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в зависимости от концентрации Sr. (Данные из [18]; ПД — парамагнитный диэлектрик,

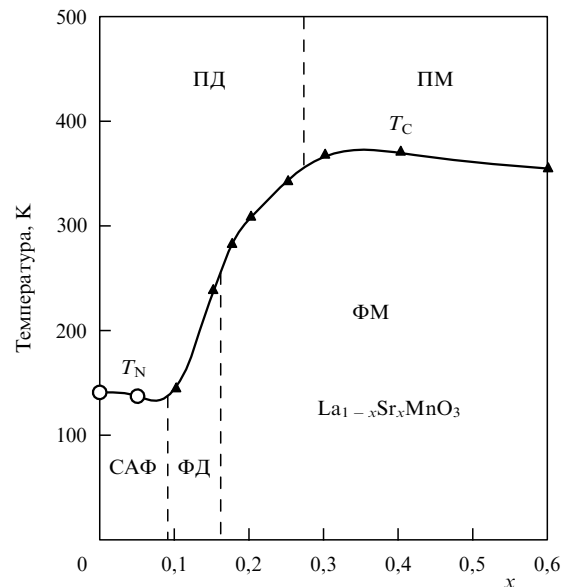


Рис. 4. Схематическая фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (из работы [18]; обозначения объяснены в тексте). Штриховая линия изображает ожидаемое поведение температуры Кюри для модели со взаимодействием ближайших соседей вблизи пороговой концентрации $x_c \simeq 0,16$.

ПМ — парамагнитный металл, САД — скошенный антиферромагнитный диэлектрик [19], ФД — ферромагнитный диэлектрик, ФМ — ферромагнитный металл; смысл штриховой линии будет обсуждаться ниже). На рисунке 5 данные из той же статьи [18] изображают температурную зависимость сопротивления для образцов с различными концентрациями Sr. Рисунок 5 указывает на существование двух *различных* явлений в зависимости от концентрации. Высокотемпературное КМС отвечает резкому спаду сопротивления, сопровождающему возникновение ферромагнитного момента при некоторой T_0 . С другой стороны, "металлическое" поведение вплоть до самых низких температур. Последнее имеет место только для концентраций выше пороговой $x_c \simeq 0,16$. Детали фазовой диаграммы при концентрациях ниже x_c все еще нуждаются в экспериментальном прояснении. Поэтому мы обратимся сначала к возможной причине резкого возникновения металлического поведения при $x = x_c$.

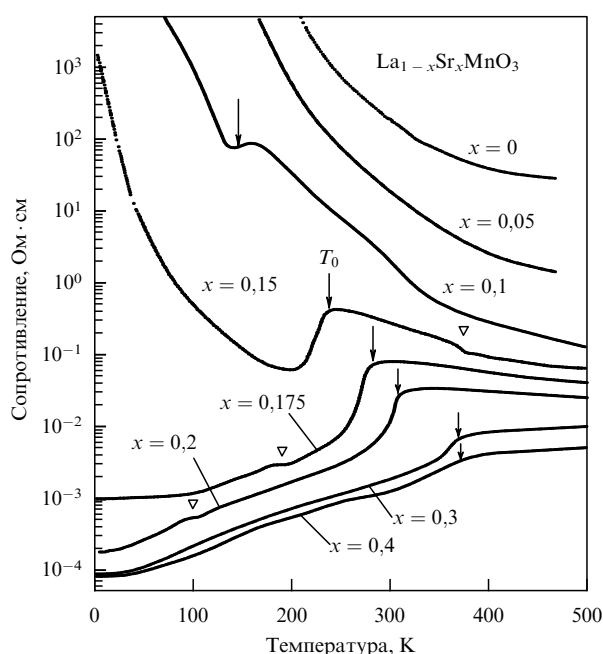


Рис. 5. Сопротивление образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с разными x , как функция температуры (данные взяты из [18]; треугольники отмечают положение структурного перехода). Отчетливо видны два явления: падение сопротивления в точке КМС T_0 и резкое возникновение металлического поведения при низких температурах для образцов с $x \geq 0,16$.

Концентрации $x \sim x_c$ слишком велики, чтобы рассматривать эти материалы как однородный (в среднем) раствор. Попробуем сначала лучше понять процессы, происходящие вблизи двухвалентного иона замещения (Sr^{2+}). Изменение заряда (-1) на узле La вводит дырку, располагающуюся на соседних ионах Mn. Локализации такой дырки отвечает характерная энергия порядка нескольких эВ. Возникает вопрос, при каких концентрациях двухвалентные ионы, располагающиеся в соседних узлах, начинают формировать бесконечный путь, или кластер. Это известная задача протекания по узлам в теории перколяции, которая для простой кубической решетки дает $x_c \simeq 0,31$ (обзор теории перколяции см. в [20]). Хорошо известно, что этот порог не является

универсальным и зависит от конкретного вида решетки. Более важно следующее. Если существует корреляция между узлами, то, когда эффективный радиус корреляций превышает расстояние между ближайшими соседями, величина порога быстро уменьшается и стремится к значению 0,16, т.е. к своему значению для непрерывной перколяционной задачи. Чтобы понять значение этого результата для нашей проблемы, заметим, что одна дырка, порожденная одним ионом Sr, может локализоваться, как минимум, на восьми узлах Mn. Поэтому нельзя считать, что дырка находится на каком-то определенном узле Mn, и применять результаты для протекания по узлам, рассматривая Mn^{4+} таким же образом, как и Sr^{2+} . Каждый из восьми узлов Mn предоставляет эквивалентную возможность для занятия одной дыркой. Можно пойти еще дальше и сказать, что волновая функция дырки распространяется за пределы элементарной ячейки. На таких расстояниях кулоновские взаимодействия превосходят все остальные энергии в гамильтониане (1–3), за исключением обменной энергии Хунда J_H , что также приводит к ферромагнитному намагничиванию спинов ионов Mn, окружающих ион Sr^{2+} .

В простом перколяционном подходе (который, по существу, является классическим) отсутствуют детали конкретного микроскопического механизма проводимости. Предполагается лишь возможность переноса заряда вдоль связей в кластере. Когда при x_c формируется бесконечный (критический) кластер, через образец начинает протекать ток, и проводимость резко возрастает как $(x - x_c)^{-t}$ (для трехмерной случайной сетки резисторов $t \simeq 1,7$ [20]). Существующие данные не являются достаточно надежными, чтобы понять, соответствует ли этому предположению поведение остаточного сопротивления как функции концентрации.

При $x > x_c$ проводящий контур приобретает "конечную толщину", так что его можно рассматривать как "проводящую фазу" образца, для которой становится возможным сформулировать вопрос о типе "зонного" механизма. Напомним, что несмотря на локализацию проводящих контуров вблизи Sr^{2+} -кластеров, роль кулоновских сил, вероятно, быстро уменьшается из-за эффективной экранировки заряда. Если последнее утверждение верно, то свойства такой проводящей фазы локально будут близки к свойствам ферромагнитного состояния однородного образца. Неясно только, как определить "плотность носителей" (известно, что структура критического кластера, вокруг которого вырастает новая "фаза", крайне нерегулярна [20]. Часть добавленных дырок может оказаться локализованной). В [21] образцы с $x = 0,2$ ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) показали хорошее металлическое поведение вплоть до 200 К:

$$\rho = \rho_0 + AT^2. \quad (8)$$

Используя стандартное выражение для проводимости:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \equiv \frac{ne^2l}{p_F}, \quad (9)$$

и выражая p_F через концентрацию носителей в изотропной модели n , получим из (8), (9) для длины свободного пробега l

$$l \sim 100 \text{ \AA}; \quad E_F \sim t \sim 10^3 \text{ K} \quad (10)$$

(мы предположили, что $n \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $m^* \sim 3 - 5m_0$).

В дополнение к вышеописанной "проводящей" (и ферромагнитной) фазе, оставшаяся часть образца будет занята "диэлектрической" фазой. Ее смысл известен при низких x : согласно механизму (7), слабо легированный LaMnO_3 является диэлектриком со "скошенным" антиферромагнитным порядком [19]. В трехмерной задаче перколяция может происходить одновременно в обеих фазах. Другими словами, свойства обеих фаз могут одновременно проявляться в макроскопическом масштабе. Поэтому "скошенная" фаза отчетливо наблюдается с помощью рассеяния нейтронов при низких температурах² в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0,12$. Мы предполагаем, что ниже $x = 0,16$ "проводящая" фаза существует в виде изолированных ферромагнитных островов (кластеров). Выше $x_c = 0,16$ могут сосуществовать ферро- и антиферромагнитные фазы, тогда как при дальнейшем увеличении x антиферромагнитная фаза и ян-теллеровский структурный порядок могут существовать только локально. До сих пор отсутствуют систематические исследования, подтверждающие или опровергающие эту точку зрения, хотя существует много указаний на присутствие характерных неоднородностей [13] в диапазоне концентраций до $x \sim 0,3-0,4$. Большинство подтверждающих экспериментов используют ту или иную методику локального зондирования: ЯМР [22], ионное каналирование [23], анализ так называемой парной функции распределения в опытах по рассеянию нейтронов [24]. Настоящая заметка предназначена для краткого описания основных теоретических идей, поэтому мы не будем останавливаться на других экспериментальных методах обнаружения разделения фаз и оценке текущей экспериментальной ситуации.

Другой возможностью является фазовый переход в металлическое (и ферромагнитное) основное состояние при $x > x_c$. Термодинамически такой переход должен быть переходом I рода между диэлектрическим и металлическим состояниями, который регулируется ростом концентрации легирования. Несмотря на то, что беспорядок присутствует всегда, экранировка может создать новую фазу, напоминающую металлическое состояние с большой ферми-поверхностью. То обстоятельство, что по характеру этот переход — первого рода, затемнено тем, что управляющий механизм — легирование двухвалентными элементами — не является термодинамическим способом воздействия на фазовый переход. В этом снова проявляется сходство механизмов легирования в манганитах и ВТСП-купратах. В обоих случаях легирование есть "принудительный" способ преодоления щели "растворимости" ("miscibility" gap), отделяющей диэлектрик от металлического основного состояния. В купратах часто предполагают существование небольших карманов ферми-поверхности (число носителей x), которые при легировании развиваются каким-либо образом в большую ферми-поверхность (число носителей $\sim (1-x)$). Описанная перколяционная интерпретация, в случае, конечно, если она правильна, могла бы сделать ненужным представление о малых карманах в кубических манганитах, а также и в купратах.

Обратимся теперь к случаю конечных температур. Необходимо отметить, что фактически температура Кюри $T_c(x)$ перехода в ферромагнитное состояние конечна при $x = x_c$. Для задачи протекания по узлам

решетки спиновый гамильтониан Гейзенберга с обменным взаимодействием *только между ближайшими соседями* привел бы к тому, что $T_c(x) \rightarrow 0$ при $x = x_c$ (см. [25]). Такое поведение показано на рис. 4 штриховой линией. Для нелокального механизма двойного обмена доказательство подобного утверждения отсутствует. В [19] приведены аргументы в пользу дальнедействующего характера спин-спинового взаимодействия между дырками, локализованными на дефектах замещения.

Наконец, рассмотрим, может ли концепция сосуществования двух фаз объяснить явление КМС. Для этого предположим, что, хотя "диэлектрическая" фаза при высоких температурах имеет конечное сопротивление, оно все же гораздо больше сопротивления "металлической" фазы. Ферромагнитный порядок (и, следовательно, проводимость, обусловленная механизмом двойного обмена) будет, естественно, подавляться при повышении температуры. Качественно, такое повышение можно проинтерпретировать, как уменьшение количества проводящей фазы, и перколяционный подход снова становится применимым. Действительно, выше некоторой температуры T_0 концентрация "металлической" фазы недостаточна для обеспечения протекания тока через весь образец, так что проводимость равна нулю (мы пренебрегаем вкладом диэлектрической фазы). Ниже T_0 перколяция восстанавливается, и проводимость $\sigma(T)$ резко возрастает. Понятно, что при этом КМС возникает вследствие увеличения количества проводящей фазы за счет магнитного поля, что переводит систему в состояние выше порога перколяции.

Альтернативная точка зрения, что температура Кюри (или T_0) обусловлена резким изменением механизма проводимости (кроссовер локализация — делокализация) уже была представлена в [12]. Она не находится в явном противоречии с вышеизложенной картиной, за исключением того, что в [12] предполагается, что новое состояние ниже T_0 однородно по всему образцу. Существует общее мнение, что за проводимость выше T_0 ответствен поляронный механизм. Однако установлено также, что ЯТ-искажения присутствуют и в проводящей (ферромагнитной) фазе ниже T_0 (см., например, [24]). До сих пор остается неясным, должны ли эти результаты рассматриваться как доказательство сосуществования фаз, или же ниже T_0 имеют место сильные флуктуации не только ориентации магнитных моментов [26], но и структурного порядка.

Падение сопротивления ниже точки появления ферромагнитного порядка часто связывают [27] с рассеянием на короткомасштабных спиновых корреляциях в упорядоченной фазе [28]:

$$\frac{\tau(T_0)}{\tau(T)} = 1 - \frac{|M|^2}{S(S+1)}, \quad (11)$$

где $\tau(T)$ — время свободного пробега для рассеяния спина электрона на флуктуациях момента. Было отмечено [27], что данные о поведении сопротивления достаточно хорошо соответствуют члену $|M|^2$ в (11). С другой стороны, существуют некоторые теоретические трудности с выводом уравнения (11). Оно было получено в [28] в предположении упругости электронного рассеяния. Это предположение кажется нам непоследовательным, так как короткомасштабные спиновые корреляции происходят благодаря коротковолновым магнонам, спектр кото-

² J. Lynn (частное сообщение).

рых не испытывает резких изменений в точке перехода, а их характерные частоты сами имеют порядок T_0 .

Согласие экспериментальных данных по сопротивлению с температурной зависимостью намагниченности в соответствии с уравнением (11) является, действительно, примечательным фактом, поскольку как раз такое поведение следует из предсказаний перколяционного подхода. А именно, было показано (см. [29]), что проводимость $\sigma(x, T)$ пропорциональна намагниченности $M(x, T)$ и коэффициенту жесткости, определяющему спектр низкочастотных магнонов:

$$\omega = D(x, T)k^2$$

(если все величины усреднены по одному и тому же случайному ансамблю). Это соотношение

$$\sigma(x, T) \propto M(x, T)D(x, T) \quad (12)$$

приводит к тому же самому сингулярному поведению сопротивления вблизи T_0 , что и уравнение (11), так как коэффициент D в свою очередь пропорционален M . Критическое поведение $M \propto (T_0 - T)^\beta$ для $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ [21] хорошо описывается при $\beta \sim 0.3$. Такой же показатель был получен для D в [30]. Наконец, если представить поведение проводимости ниже T_0 в виде

$$\sigma \propto (T - T_0)^\mu,$$

где $\mu \sim 0.6$, то (12) приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными³ (отметим, что образцы, использованные в [21, 30], взяты из одной серии).

Этот факт, по крайней мере, не противоречит двухфазной интерпретации.

В заключение отметим, что зонный подход хорошо описывает низкотемпературные свойства чистого и слабо легированного LaMnO_3 . Зонная структура определяется сверхструктурой, которая накладывается на исходную кубическую решетку благодаря наличию двойного обмена и ян-теллеровской неустойчивости. Предложена новая интерпретация процесса легирования: при низких концентрациях добавленные дырки локализируются кулоновскими силами вблизи ионов замещения. Ферромагнитная фаза и конечная проводимость возникают в перколяционных кластерах, которые увеличиваются при возрастании концентрации. В пользу разделения фаз в легированных манганитах говорят теоретические соображения и экспериментальные результаты.

³ K. Ghosh (частное сообщение).

Lattice and magnetic effects in doped manganites

L.P. Gor'kov

*L.D. Landau Institute for Theoretical Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Kosygina 2, 117334 Moscow, Russia*

*National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University, Tallahassee, FL 32310, USA
Fax (1-904) 644-50-38. E-mail: gorkov@magnet.fsu.edu*

The 'double exchange' mechanism and Jahn–Teller instabilities are shown to account for the low-temperature properties of slightly doped LaMnO_3 in the framework of the band insulator model. Analysis of the doping of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ with divalent A atoms suggests that Coulomb forces cause holes to be localized near dopants, which makes the formation of conducting clusters along these charged centers a major factor in the physics of such compounds. A percolation theory analysis of experimental data is given. Two-phase coexistence regime and the large-volume Fermi surface at high concentrations are discussed. Relevance of some of the results to doping physics in cuprates is suggested.

PACS numbers: 64.60.Ak, 71.70.Gm, **71.70.-d**, 75.50.Pp
Bibliography — 30 references

Автор принадлежит к последнему поколению учеников Ландау, чей научный стиль сформировался под прямым влиянием его уникальной личности. Автор рад возможности отметить этот факт в статье для специального выпуска "Успехов", посвященного памяти Льва Давидовича Ландау.

Работа была поддержана Национальной лабораторией сильных магнитных полей в рамках соглашения о сотрудничестве Национального научного фонда США № DMR-9016241 и штатом Флорида.

Список литературы

1. Горьков Л П, Кресин В З *Письма в ЖЭТФ* (1998) (в печати)
2. Khomskii D I, Sawatzky G A *Solid State Commun.* **102** 87 (1997)
3. Zener C *Phys. Rev.* **82** 403 (1951)
4. Anderson P W, Hasegawa H *Phys. Rev.* **100** 675 (1955)
5. Zhao G et al. *Nature* (London) **381** 676 (1996)
6. Hwang H Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 914 (1995)
7. Кугель К И, Хомский Д И *УФН* **136** 621 (1982)
8. Englman R *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals* (London, New York: Wiley-Interscience, 1972)
9. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика* (М.: Наука, 1974)
10. Kanamori J J. *Appl. Phys. (Suppl.)* **31** 14S (1960)
11. Goodenough J, in *Progress in Solid State Chemistry* Vol. 5 (Ed. H Reiss) (New York: Pergamon, 1971) p. 145; Anderson P W, in *Magnetism* Vol. 1 (Eds G T Rado, H Suhl) (New York: Academic Press, 1963) p. 75
12. Millis A J, Shraiman B I, Mueller R *Phys. Rev. Lett.* **77** 175 (1996)
13. Wollan E O, Koehler W C *Phys. Rev.* **100** 545 (1955)
14. Rashba E, in *Excitons* (Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol. 2, Eds E I Rashba, M D Sturge) (Amsterdam, New York: North-Holland Pub. Co., Elsevier Science Pub. Co., 1982) p. 473; Tanino H, Kobayashi K J. *Phys. Soc. Jpn.* **52** 1446 (1983)
15. Горьков Л П, Сокол А В *Письма в ЖЭТФ* **46** 333 (1987)
16. Emery V J, Kivelson S A, Lin H Q *Phys. Rev. Lett.* **64** 475 (1990)
17. Yunoki S et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 845 (1998)
18. Urushibara A et al. *Phys. Rev. B* **51** 14103 (1995)
19. de Gennes P-G *Phys. Rev.* **118** 141 (1960)
20. Shklovskii B I, Efros A L *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer Series in Solid State Sciences; 45) (Berlin, New York: Springer-Verlag, 1984); Deutcher G, in *Chance and Matter* (Eds J Souletie, J Vannimenus, R Stora) (Amsterdam; New York: Elsevier Pub. Co.; North-Holland, 1987) p. 1; Hertz J *Phys. Scripta* **10** 1 (1985)
21. Lofland S E et al. *Phys. Rev. B* **56** 13705 (1997)
22. Allodi G et al. *Phys. Rev. B* **56** 6036 (1997)
23. Sharma R P et al. *Phys. Rev. B* **54** 10014 (1996)
24. Louca D et al. *Phys. Rev. B* **56** R8475 (1997)
25. Shender E F, Shklovskii B I *Phys. Lett. A* **55** 77 (1975)
26. Varma C M *Phys. Rev. B* **54** 7328 (1996)
27. Park S H et al. *Phys. Rev. B* **56** 67 (1997)
28. Fisher M E, Langer J S *Phys. Rev. Lett.* **20** 665 (1968)
29. Kirkpatrick S *Rev. Mod. Phys.* **45** 574 (1973)
30. Vasiliu-Doloc L et al. *J. Appl. Phys.* (1998) (to be published)

Received 25 February 1998