

НЕКОЛЛИНЕАРНЫЙ КЛАСТЕРНЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИЗМ В МАНГАНИТ-ЛАНТАНОВЫХ ПЕРОВСКИТАХ С ИЗБЫТКОМ МАРГАНЦА

Э. Е. Зубов^a, В. П. Дьяконов^{a,b*}, Г. Шимчак^{b**}

^a Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина
Национальной академии наук Украины
340114, Донецк, Украина

^b Институт физики Польской академии наук
02-668, Варшава, Польша

Поступила в редакцию 28 февраля 2002 г.

Проведено теоретическое обоснование реализации неколлинеарной спиновой структуры в слабодопированной подсистеме на основе LaMnO_3 , которая наблюдается в соединениях с избытком марганца $(\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y)_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$, где $y = 0, 0.3$, $x = 0-0.4$. Экспериментально показано, что образцы с $x > 0.1$ проявляют аномальное поведение намагниченности при $T < 45$ К. В полях $H < 100$ Э намагниченность уменьшается, а при $H > 200$ Э — увеличивается. Предполагается, что это связано с возникновением скошенной фазы в кластерах разновалентных ионов марганца. Теоретическое рассмотрение указывает на принципиальную возможность существования в таких кластерах конкуренции двойного и суперобменного взаимодействий, так как концентрация носителей зарядов в них существенно меньше, чем в основной матрице. Показано, что учет квантовых свойств спина приводит к существенной модификации термодинамического поведения магнетика с коллективизированными электронами. Данное рассмотрение сравнивается с аналогичными результатами в классической теории де Жена. На основе представленных расчетов обоснована возможность формирования состояния со скошенной магнитной подрешеткой в слабодопированной подсистеме в низкотемпературной области. Анализ термодинамического поведения слабодопированной подсистемы на основе LaMnO_3 с учетом квантовомеханических свойств спина показал, что в области фазового перехода в скошенное спиновое состояние возможно появление релаксационных явлений, зависящих существенно от соотношения параметров внутри- и межплоскостного косвенного обменов, а также величины энергии электронного транспорта. Проведена количественная оценка микроскопических параметров взаимодействий. Результаты расчетов находятся в качественном согласии с экспериментом.

PACS: 75.30.Kz, 75.60.Ej, 71.27.+a

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнетизм допированных манганитов обусловлен косвенным обменом и механизмом двойного обмена [1–3]. Сверхобмен доминирует в соединениях, содержащих исключительно Mn^{3+} или Mn^{4+} , и формирует антиферромагнитную (АФМ) структуру. Частичная замена лантана катионами низ-

шей валентности в А-позициях (позиции редкоземельного иона R в структуре кристалла RMnO_3) в лантан-марганцевых оксидах приводит к образованию дырок на ионе Mn^{3+} , способствуя возникновению смешанных ионных состояний $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Поскольку магнетизм в манганитах определяется отношением числа ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , оксиды с избытком марганца и дефицитом лантана, являющиеся самодопированными системами, представляют особый интерес. В таких системах возникают как разновалентные ионы марганца, так и вакансии, а образующиеся при этом носители заряда спо-

*E-mail: dyakon@dyakon.fti.ac.donetsk.ua

**H. Szymczak.

собствуют ферромагнитному упорядочению локализованных спинов марганца через механизм двойного обмена. Следует отметить, что магнетизм в соединениях с избытком марганца интенсивно не исследовался. Известны исследования ЭПР и ЯМР в манганитах со сверхстехиометрическим содержанием марганца [4, 5], а также спин-волнового резонанса в $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$ [6].

Вблизи катионных вакансий или внедренных ионов марганца могут возникать кластеры, в которых также существует смесь ионов марганца с зарядами 3+ и 4+. В кластерах, как и в слабодопированных манганитах, при определенной концентрации носителей заряда может возникать скошенная АФМ-структура (СС).

Несмотря на то что в ряде работ [7–9] делается вывод о неустойчивости СС-структуры относительно разделения фаз в ферро- и антиферромагнитные состояния, имеются экспериментальные данные [10–12], которые невозможно описать в рамках теорий [7–9].

В данной работе проведено теоретическое обоснование реализации неколлинеарного антиферромагнетизма в слабодопированной подсистеме на основе LaMnO_3 , которое подтверждается результатами исследования влияния сверхстехиометрического содержания марганца на особенности магнитного состояния в соединениях $(\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y)_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$, где $y = 0, 0.3, x = 0-0.4$.

2. ВЛИЯНИЕ СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО МАРГАНЦА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $(\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y)_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$

В данной работе система LaMnO_3 была выбрана в качестве базовой структуры. Поскольку свойства манганитов очень чувствительны к условиям синтеза, все образцы были получены по одинаковой технологии, что позволяло сравнивать их свойства. Керамические мишени были получены с использованием двухстадийного (при 900 и 950 °С) двадцатичасового синтезирующего обжига и последующего спекания при 1150 °С на воздухе спрессованных ($P = 0.5$ МПа) образцов. Детальная процедура синтеза и характеристика кристаллической структуры манганитов с избыточным содержанием марганца описаны в [13]. Структурный анализ исследуемых керамических образцов проводили при ком-

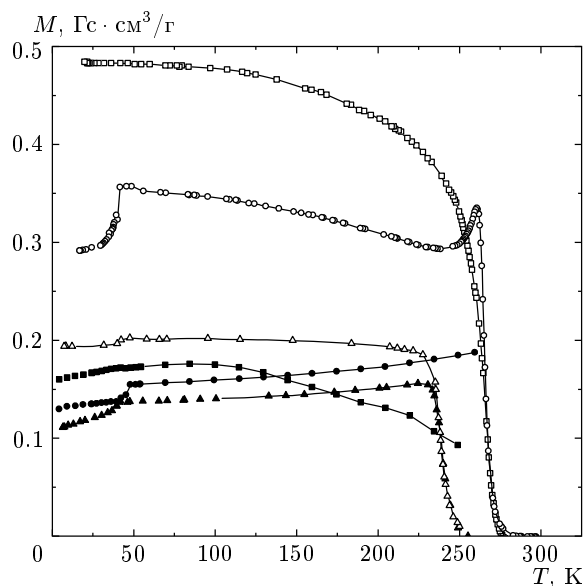


Рис. 1. Температурные зависимости FC- и ZFC-намагниченностей образцов $\text{La}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ (соответственно Δ и \blacktriangle), $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ (\circ и \bullet) и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (\square и \blacksquare) в поле 2 Э

натной температуре на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$. Были определены фазовый состав, тип кристаллической решетки и ее параметры. Согласно рентгеноструктурным данным, образцы были однофазными с орторомбически ($Pnma$) искаженной перовскитовой структурой. С ростом концентрации марганца структурная симметрия не изменялась. Увеличение содержания марганца от $x = 0.1$ до 0.4 ведет к уменьшению параметров решетки и увеличению температуры Кюри T_C , что свидетельствует о полной растворимости избыточного марганца в матричной структуре изучаемых перовскитов и отсутствии в них вторичных фаз. Рентгеноструктурный анализ с учетом диффузного гало показал, что в исследуемых керамических образцах ионы марганца в комбинации с вакансиями формируют кластеры. Как будет показано ниже, некоторые особенности низкотемпературного магнитного поведения изученных образцов связаны с магнетизмом этих кластеров.

Измерения намагниченности $M(T, H)$ при значениях поля от 2 Э до 12 кЭ были проведены на образцах, охлажденных как в нулевом (ZFC), так и в приложенном магнитном (FC) полях в диапазоне температур 4.2–300 К.

На рис. 1 показана температурная зависимость FC- и ZFC-намагниченностей трех образцов: $\text{La}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и

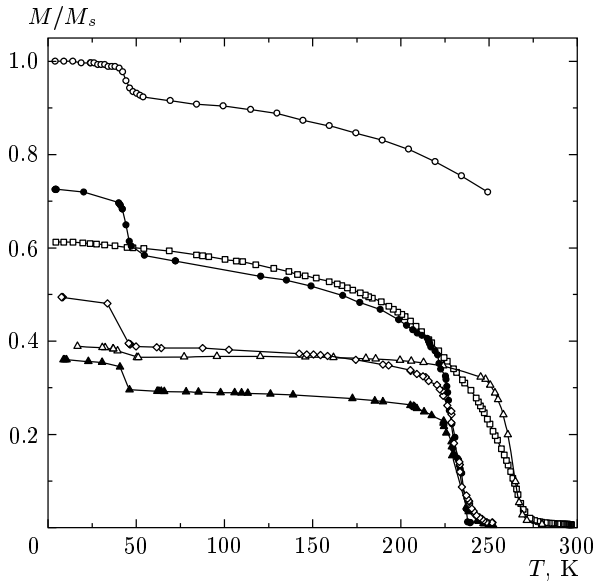


Рис. 2. Температурные зависимости FC-намагниченностей M/M_s образцов $\text{La}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ в магнитных полях $H = 0.5, 1, 10$ кЭ (соответственно $\blacktriangle, \diamond, \bullet$), $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ при $H = 0.5, 10$ кЭ (\triangle, \circ) и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при $H = 1$ кЭ (\square)

$(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ в поле 2 Э. Рисунок 2 представляет температурные зависимости приведенной намагниченности M/M_s этих же образцов для магнитных полей $H = 0.5-10$ кЭ, где M_s — намагниченность насыщения $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ в поле 10 кЭ при температуре $T = 4.2$ К. Все образцы показывают ферромагнитное поведение ниже температуры перехода парамагнетик-ферромагнетик. Магнитный фазовый переход является узким, что характерно для фазового перехода первого рода. Из рис. 1 и 2 видно, что намагниченность остается почти постоянной ниже 220 К. FC-намагниченность в слабых полях (рис. 1) превышает ZFC-намагниченность ниже характеристической температуры «замерзания», которая незначительно меньше T_C . С ростом магнитного поля ($H > 1$ кЭ) различие между намагниченностями M_{FC} и M_{ZFC} практически исчезает.

В полях $H < 100$ Э при низких температурах наблюдается уменьшение намагниченности (рис. 1). В полях $100 \text{ Э} < H < 200 \text{ Э}$ намагниченность не изменяется при уменьшении температуры. В магнитных полях $H > 200$ Э зависимость $M_{FC}(T)$ имеет скачок вверх при $T < 45$ К (рис. 2). С ростом содержания марганца различие между намагниченностями при $T = 4.2$ К и $T > 50$ К увеличивается. Подобное поведение ниже 45 К демонстрирует и зависимость

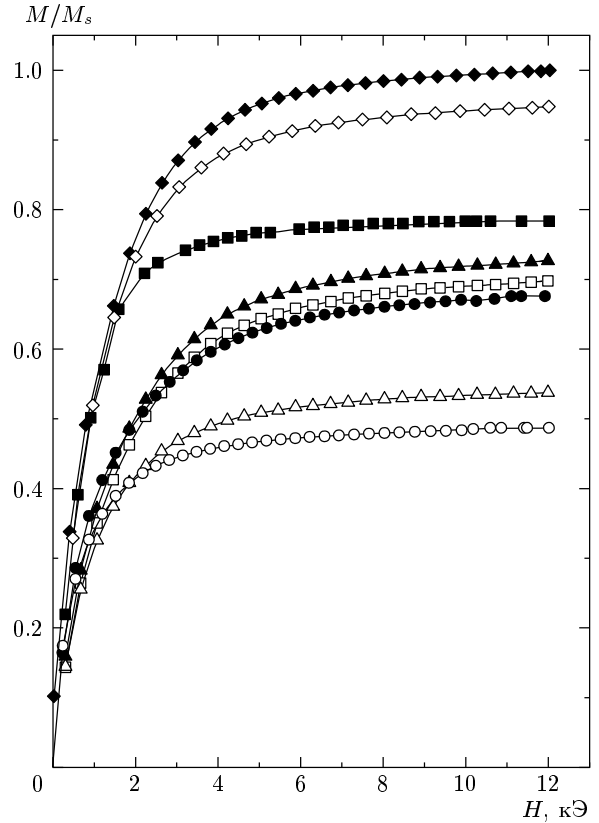


Рис. 3. Полевые зависимости приведенной намагниченности M/M_s образцов $\text{La}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ (\blacktriangle и \triangle), $\text{La}_{0.9}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ (\bullet и \circ), $\text{La}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_3$ (\blacksquare и \square) и $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ (\blacklozenge и \circ) соответственно при температурах 4.2 и 100 К

$M_{ZFC}(T)$. Предполагается, что уменьшение и рост намагниченностей, наблюдаемые при низких температурах, связаны с изменением конфигурации спинов в кластерах разновалентных ионов марганца.

На рис. 3 представлены полевые зависимости приведенной намагниченности M/M_s , измеренные при 4.2 и 100 К в интервале полей $H = 0-12$ кЭ. Намагниченность насыщения достигается уже в полях порядка 4 кЭ при температурах $T < 150$ К. Из рис. 3 видно, что зависимости $M(H)$ имеют типичный ферромагнитный характер. Средние значения магнитных моментов для полностью упорядоченных спинов, вычисленные как $m(\mu_B) = 3\mu_B x_A + 4\mu_B x_B$ (магнитные моменты Mn^{4+} и Mn^{3+} соответственно равны $3\mu_B$ и $4\mu_B$, а их концентрации — x_A и x_B), превышают экспериментальные. Это обусловлено тем, что часть спинов не участвует в установлении дальнего магнитного порядка.

3. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ СЛАБОДОПИРОВАННОЙ ПОДСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ LaMnO_3

Для анализа экспериментальных данных по намагниченности необходимо исследовать магнитную структуру слабодопированного LaMnO_3 при температурах $T \ll T_C$. На основе данных эксперимента считаем, что в соединении $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ образуются кластеры разновалентных ионов марганца, которые по составу очень близки к слабодопированному LaMnO_3 . Как известно, де Жен [3] представил довольно подробное описание магнитного состояния указанного соединения и показал, что при малой концентрации дырок в низкотемпературной области реализуется неколлинеарная структура. Это есть результат искажения А-типа (плоскости ферромагнитны) АФМ-упорядочения, характерного для LaMnO_3 . Однако его исследование было ограничено использованием классических ионных спинов. Ниже мы покажем, что учет квантовых свойств спина может существенно повлиять на конечные результаты при рассмотрении термодинамики, обуславливая ряд таких специфических черт, как изменение рода фазового перехода и магнитную релаксацию. Очень важную роль начинает играть отношение величин параметров внутри- и межплоскостного косвенного обменных взаимодействий.

Проведем теоретическое рассмотрение, полагая, что в существующих кластерах имеются зарядовые состояния ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} . Для того чтобы определить условия, при которых реализуются ферромагнитная (ФМ), АФМ или скошенная фазы, необходимо найти энергии взаимодействий двойного и косвенного обменов. Запишем гамильтониан системы в виде

$$H = H_0 + H_{int}, \quad (1)$$

$$H_0 = - \sum_i J_H S_i \sigma_i - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - \mu \sum_i n_i, \quad (2)$$

$$H_{int} = \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}. \quad (3)$$

Здесь хундовский обмен $J_H > 0$, т.е. взаимодействие спина σ коллективизированного электрона со спином S ионного остова Mn^{4+} является ферромагнитным, J_{ij} — косвенный обмен в плоскостях — положительным, а межплоскостной обмен — отрицательным; μ — химический потенциал, n_i — оператор числа электронов на i -м узле; t_{ij} — интеграл перескока, который предполагается изотропным, $c_{i\sigma}^\dagger$

и $c_{i\sigma}$ — соответственно операторы рождения и уничтожения электрона со спином σ на i -м ионе. Полагаем, что выполнено соотношение $J_H \gg t \gg J_{ij}$, которое допускает использование теории возмущений по H_{int} . К сожалению, непосредственное использование (2) в качестве нулевого гамильтониана затруднено даже после выделения в нем среднеполевой гейзенберговской части, так как входящие в него электронные степени свободы существенно расширяют используемый базис. Однако очевидно, что при бесконечно большой силе хундовской связи совершенно нет смысла учитывать изменение взаимной ориентации спинов электрона и иона. Поэтому можно применить такую же процедуру выделения среднего поля и к хундовской части гамильтониана H_0 . При этом формально операторные члены типа $J_H S \langle \sigma \rangle$ можно сократить с $J_H \langle S \rangle \langle \sigma \rangle$, так как ионные и электронные спины параллельны. Таким образом, теперь нулевой гамильтониан состоит из двух коммутирующих среднеполевых гамильтонианов соответственно для электронов и ионов:

$$H_0^{el} = - \sum_i J_H \{ \langle S_i^x \rangle \sigma_i^x + \langle S_i^z \rangle \sigma_i^z \} - \mu \sum_i n_i, \quad (4)$$

$$H_0^{ion} = - \sum_i \{ C_i S_i^x + D S_i^z \} + H_0^{const}, \quad (5)$$

где

$$D = 2J(0)\langle S \rangle \cos \alpha, \quad C_i = -2J(k_0)\langle S \rangle \sin \alpha \cos(k_0 r_i),$$

$$J(0) = 4J_1 + 2J_2, \quad J(k_0) = 4J_1 - 2J_2$$

— фурье-компоненты косвенного обмена $J(k)$ соответственно для ферромагнитного, $k = 0$, и антиферромагнитного, $k = k_0 = (0, 0, \pi/a)$ (А-тип магнитной структуры), типов упорядочения, a — постоянная решетки. Величины $J_1 > 0$ и $J_2 < 0$ являются соответственно параметрами внутриплоскостного ФМ-взаимодействия и межплоскостного парного сверхобменного АФМ-взаимодействия. В выражении (5) подразумевается существование различных типов магнитного порядка, который в общем случае представим в виде

$$\langle S_i^z \rangle = \langle S \rangle \cos \alpha, \quad \langle S_i^x \rangle = -\langle S \rangle \sin \alpha \cos(k_0 r_i), \quad (6)$$

где $\alpha = 0$ и $\alpha = \pi/2$ соответственно для ФМ- и АФМ-структур, а в случае СС-фазы имеем $0 < \alpha < \pi/2$, где α — угол между средним спином $\langle S \rangle$ и осью z , а k_0 — волновой вектор АФМ-структуры. При этом предполагается, что вдоль оси y нет выделенных направлений, а поле анизотропии, определяющее направление оси z , отсутствует.

В (5) H_0^{const} есть операторная константа гамильтониана H_0 :

$$H_0^{const} = N \langle S \rangle^2 \{ J(\mathbf{k}_0) \sin^2 \alpha + J(0) \cos^2 \alpha \}, \quad (7)$$

где N — число магнитных узлов.

Таким образом, с учетом нулевых гамильтонианов можно отдельно рассматривать электронную и ионную подсистемы, при этом связь между ними осуществляется посредством параметров самосогласованного поля. Теперь необходимо провести диагонализацию гамильтонианов (4) и (5), которая для ионной подсистемы выполняется с помощью унитарного преобразования спиновых операторов,

$$\begin{aligned} S_i^x &= \tilde{S}_i^x \cos \gamma_i - \tilde{S}_i^z \sin \gamma_i, \\ S_i^z &= \tilde{S}_i^x \sin \gamma_i + \tilde{S}_i^z \cos \gamma_i, \end{aligned} \quad (8)$$

и аналогичного преобразования электронных спинов. Легко убедиться, что преобразованный электронный нулевой гамильтониан принимает вид

$$H_0^{el} = -\tilde{h} \sum_i \tilde{\sigma}_i^z - \mu \sum_i n_i, \quad (9)$$

где $\tilde{h} = J_H \langle S \rangle$ и $\tilde{\sigma}_i^z$ — оператор электронного спина в системе, связанной со средним спином $\langle S \rangle$ магнитного иона. Гамильтониан спинов ионов Mn^{4+} в приближении среднего поля становится диагональным:

$$H_0^{ion} = -\tilde{H} \sum_i \tilde{S}_i^z, \quad (10)$$

где эффективное поле

$$\tilde{H} = 2 \sqrt{J^2(0) \cos^2 \alpha + J^2(\mathbf{k}_0) \sin^2 \alpha} \langle S \rangle, \quad (11)$$

а угол γ_i из выражений (8) удовлетворяет уравнению

$$\operatorname{tg} \gamma_i = \frac{4J_1 - 2J_2}{4J_1 + 2J_2} \operatorname{tg} \alpha \cos(k_0 r_i). \quad (12)$$

Теперь выражение для свободной энергии суперобменных взаимодействий можно записать в следующем виде:

$$F_{exch} = -T \ln \left\{ \sum_{m=-S}^S \exp \left(\frac{\tilde{H} m}{T} \right) \right\} + H_0^{const}. \quad (13)$$

Отметим, что в выражении (13) учтена квантовая природа спина, которая игнорировалась в теории де Жена [3]. Необходимо также обратить внимание на то, что для обычных магнетиков аналог уравнения (12) определяет тривиальные углы, соответствующие осям легкого намагничивания. В нашем случае к ионной подсистеме подключена электронная

посредством гамильтониана возмущения H_{int} , определяемого уравнением (3). С учетом электронных перескоков на магнитном узле формируется некоторый средний спин $\langle S \rangle$, величина которого не превышает двойки, а угол α скошенной структуры определяется соотношением вкладов от H_{int} и H_0^{ion} . При низких температурах роль вклада от H_0^{el} сводится в основном к сдвигу химического потенциала.

Рассмотрим теперь вклад в термодинамику системы, связанный с электронной подсистемой. С целью упрощения дальнейших расчетов применим технику операторов Хаббарда, пренебрегая состояниями с двукратным заполнением узла. Тогда для трех электронных состояний на узле, $|+\rangle$, $|0\rangle$ и $|-\rangle$, в случаях спина «вверх», дырки и спина «вниз» мы реализуем базис из девяти операторов Хаббарда $X^{\alpha\beta} = |\alpha\rangle\langle\beta|$, в котором H_{int} принимает вид

$$H_{int} = \sum_{ij} t_{ij} \{ X_i^{+0} X_j^{0+} + X_i^{-0} X_j^{0-} \}. \quad (14)$$

Поскольку нулевой гамильтониан уже преобразован, необходимо преобразовать и H_{int} . Операторы Хаббарда $\tilde{X}_i^{\sigma 0}$ в i -й локальной системе, как и для спинов, имеют следующий вид:

$$\tilde{X}_i^{\sigma 0} = -\sigma X_i^{\bar{\sigma} 0} \sin \frac{\gamma_i}{2} + X_i^{\sigma 0} \cos \frac{\gamma_i}{2}, \quad (15)$$

где $\sigma = -\bar{\sigma} = \pm 1$, а угол γ_i определяется из (12). Подставляя (15) в (14), получаем

$$\begin{aligned} H_{int} = \sum_{(ij)\sigma} t_{ij} \left\{ \cos \frac{\gamma_i - \gamma_j}{2} \tilde{X}_i^{\sigma 0} \tilde{X}_j^{0\sigma} - \right. \\ \left. - \sigma \sin \frac{\gamma_i - \gamma_j}{2} \tilde{X}_i^{\sigma 0} \tilde{X}_j^{0\bar{\sigma}} \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

Из (16) видно, что первый член, описывающий внутрислоистую динамику электронов, совпадает с кинематическим вкладом, полученным Андерсоном и Хасегавой [14]. В случае АФМ-структуры этот вклад обращается в нуль, $\cos(\pi/2) = 0$. Однако электроны перескакивают между плоскостями, так как при $\gamma_i - \gamma_j = \pi$ последний член в (16) не равен нулю. Именно эта часть H_{int} и описывает межслоистую кинематику коллективизированных электронов. Представляет интерес найти фурье-компоненты внутри- и межслоистых интегралов перескоков с учетом коэффициентов преобразования. Для интегралов перескока внутри и между плоскостями они равны соответственно

$$\begin{aligned} t_1(\mathbf{q}) &= 2t [\cos(q_x a) + \cos(q_y a) + \cos \gamma \cos(q_z a)], \\ t_2(\mathbf{q}) &= \frac{2t}{i} \sin(q_z a) \sin \gamma, \end{aligned} \quad (17)$$

где использовано приближение ближайших соседей при перескоках с интегралом t , а γ — абсолютная величина угла γ_i , определяемого из уравнения (12).

Для вычисления поправок к свободной энергии или электронной намагниченности используем диаграммный метод на основе формализма матрицы рассеяния. Применительно к ФМ-, АФМ- и парамагнитному состояниям результаты опубликованы в работах [15, 16]. Используя (16), можно сразу записать в нулевом приближении самосогласованного поля выражение для эффективной линии взаимодействия:

$$B^{\sigma 0, 0\sigma}(\mathbf{q}, i\omega_p) = \frac{t_1(\mathbf{q})(i\omega_p - \varepsilon_\sigma) - [t_1^2(\mathbf{q}) + t_2^2(\mathbf{q})] \langle F^{\sigma 0} \rangle}{(i\omega_p - \omega_{\mathbf{q}+})(i\omega_p - \omega_{\mathbf{q}+})} \times (i\omega_p - \varepsilon_\sigma), \quad (18)$$

где $\omega_p = (2p + 1)\pi T$, p — целые числа, T — температура, $\varepsilon_\sigma = -\hbar\sigma/2 - \mu$ — уровни одноэлектронного гамильтониана (9), средняя комбинированная заселенность $\langle F^{\sigma 0} \rangle = \langle X^{\sigma\sigma} + X^{00} \rangle = 1 - n/2 + \sigma \langle \sigma \rangle$ узла электроном или дыркой. При этом частоты элементарных возбуждений $\omega_{\mathbf{q}\sigma}$, обусловленных межузельными перескоками, определяются выражением

$$\omega_{\mathbf{q}\sigma} = \frac{1}{2} \{ \varepsilon_+ + \varepsilon_- + t_1(\mathbf{q}) (\langle F^{+0} \rangle + \langle F^{0-} \rangle) \} - \sigma \left\{ \left(\frac{\varepsilon_+ - \varepsilon_-}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} t_1^2(\mathbf{q}) [\langle F^{+0} \rangle - \langle F^{0-} \rangle]^2 - t_2^2(\mathbf{q}) \langle F^{+0} \rangle \langle F^{0-} \rangle + \frac{1}{2} t_1(\mathbf{q}) (\varepsilon_+ - \varepsilon_-) (\langle F^{+0} \rangle - \langle F^{0-} \rangle) \right\}^{1/2}. \quad (19)$$

Из (19) видно, что кинематическая часть взаимодействия, связанная с межузельными перескоками, является эффектом более высокого порядка малости, так как она пропорциональна $t_2^2(\mathbf{q})/J_H$. С другой стороны, если $t_1(\mathbf{q}) \sim 0$, что характерно для G -структур (шахматный порядок в АФМ-структуре), вклад, связанный с $t_2(\mathbf{q})$, является основным. Он описывает динамику электронов на АФМ-фоне. Эта проблема достаточно интенсивно развивается в связи с вопросом об основном состоянии ВТСП, и очень много результатов получено в рамках t - J -модели. Нас, однако, в данный момент этот случай не интересует, а главное внимание уделим члену с $t_1(\mathbf{q})$. Пренебрегая $t_2(\mathbf{q})$, из (18) получаем выражение для эффективной линии:

$$\beta B^{\sigma 0, 0\sigma}(\mathbf{q}, i\omega_n) = \beta \frac{t_1(\mathbf{q})(i\omega_n - \varepsilon_\sigma)}{i\omega_n - E_{\mathbf{q}\sigma}}, \quad (20)$$

где $E_{\mathbf{q}\sigma} = \varepsilon_\sigma + t_1(\mathbf{q}) \langle F^{\sigma 0} \rangle$. Эффективное взаимодействие (20) описывает динамику электронов на ФМ-фоне ионных остовов Mn^{4+} . Влияние типа упорядочения ФМ-плоскостей на электронные перескоки регулируется множителем $\cos \gamma$ в выражении (17) для $t_1(\mathbf{q})$. Видно, что в случае $\alpha = \pi/2$, т.е. в случае антиферромагнитно упорядоченных плоскостей, зона уже, чем в случае $\alpha = 0$ для ФМ-структуры. Поскольку зона в A -структуре более узкая, это является причиной выгодности структуры B -типа (полностью ферромагнитного), что лежит в основе механизма двойного обмена, открытого Зинером.

Для более детального изучения магнитной структуры необходимо исследовать основное состояние электронной подсистемы. Так как $t \ll J_H$, мы имеем достаточно хорошее соотношение для применения теории возмущений по параметру t . В первом порядке по обратному эффективному радиусу взаимодействия соответствующее диаграммное разложение для средних комбинированных заселенностей в парамагнитной или ФМ-фазе было представлено в работе [16], аналитически его можно записать в виде

$$\langle F^{\sigma 0} \rangle = \langle F^{\sigma 0} \rangle_1 - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} f(E_{\mathbf{q}\sigma}) + f(\varepsilon_\sigma), \quad (21)$$

где

$$\langle F^{\sigma 0} \rangle_1 = \frac{e^{\beta E_\sigma} + 1}{e^{\beta E_\sigma} + e^{\beta E_{\sigma'}} + 1},$$

$f(\varepsilon) = 1/[\exp(\beta\varepsilon) + 1]$ — фермиевская функция распределения,

$$\beta = \frac{1}{T}, \quad E_\sigma = -\varepsilon_\sigma + \delta\mu_\sigma, \quad \delta\mu_\sigma = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} t_1(\mathbf{q}) f(E_{\mathbf{q}\sigma}).$$

Проанализируем различные предельные случаи системы (21). При $T \ll T_C$, где T_C — температура Кюри, для прямоугольной плотности состояний $\rho = 1/W$, где $W = 4t(2 + \cos \gamma)$ — ширина зоны, имеем решение системы (21) в виде

$$\langle \sigma \rangle = \frac{n}{2}, \quad \frac{\mu}{W} = n - \frac{1}{2} - \frac{\hbar}{2W} \quad (22)$$

при $n > 1/2$ ($\varepsilon_+ < 0$, $\varepsilon_- > 0$). Таким образом, электронная подсистема намагничена до насыщения и химический потенциал больше нуля. В случае малой электронной концентрации, $n < 1/2$, имеем такое же решение (22) с тем лишь отличием, что $\mu < 0$ и $\varepsilon_+ > 0$.

При температуре $T \sim T_C$ и $\alpha = 0$ можно разложить систему уравнений (21) в ряд по малому параметру $\langle \sigma \rangle$ и получить уравнения для химического

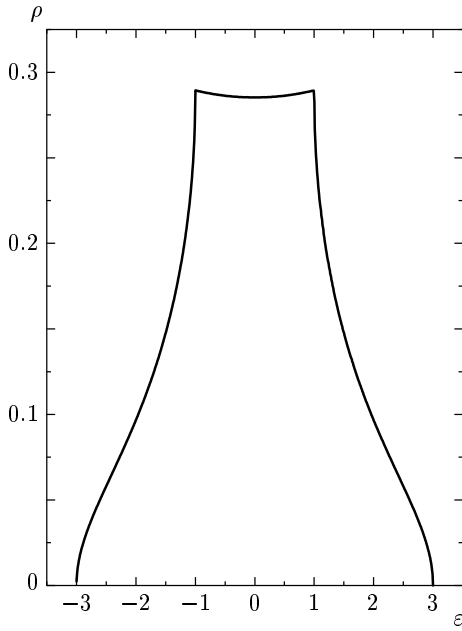


Рис. 4. Плотность состояний коллективизированных электронов в кубической решетке

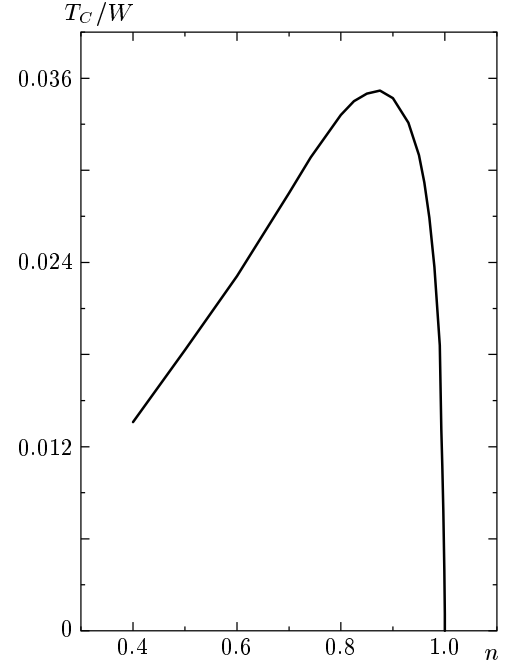


Рис. 5. Концентрационная зависимость температуры T_C (в единицах W) ферромагнитного упорядочения электронной подсистемы

потенциала и температуры T_C фазового перехода в ФМ-состояние:

$$1 - n = \frac{1}{1 + 2e^{\beta(\mu + \delta\mu_0)}} - \frac{2}{N} \sum_q f(E_q) + 2f(-\mu),$$

$$T^2 = \frac{1}{2 + \exp[-\beta(\mu + \delta\mu_0)]} \times$$

$$\times \frac{1}{N} \sum_q t_1^2(q) f(E_q) [1 - f(E_q)] - \frac{T}{N} \sum_q t_1(q) f(E_q) [1 - f(E_q)],$$
(23)

где

$$E_q = -\mu + \left(1 - \frac{n}{2}\right) t_1(q), \quad \delta\mu_0 = \frac{1}{N} \sum_q t_1(q) f(E_q).$$

При решении системы уравнений (23) используем плотность состояний

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \delta\left(\varepsilon - \frac{t_1(\mathbf{q})}{2t}\right),$$

которая для простой кубической решетки изображена на рис. 4, где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака. В частности, если ввести относительный химический

потенциал $\tilde{\mu} = \mu/W$, то можно получить приближенную формулу для T_C при электронных концентрациях $n \sim 1$:

$$\frac{T_C}{W} = \frac{3\tilde{\mu}^2 \rho\left(\frac{6\tilde{\mu}}{1-0.5n}\right)}{(1-0.5n)^3 + 6\tilde{\mu}(1-0.5n)\rho\left(\frac{6\tilde{\mu}}{1-0.5n}\right)}. \quad (24)$$

Поскольку в парамагнитной фазе при $T \sim 0$ имеем $\tilde{\mu} \approx 1/4$ [16], из (24) следует, что $T_C/W \rightarrow 0$ при $n \rightarrow 1$. Также при $n \approx 0.9$ отношение T_C/W максимально и не превышает величину 0.045.

Результат численного решения системы (23) в виде концентрационной зависимости T_C в единицах W представлен на рис. 5. Видно, что максимум отношения T_C/W приходится на электронную концентрацию $n \approx 0.85$ и по величине составляет $(T_C/W)_{max} \approx 0.035$, что на 30% меньше аналогичной величины, получаемой в динамическом методе молекулярного поля (МФ) [17, 18]. Отличие представленной зависимости от полученной методом МФ состоит в том, что максимум T_C сдвинут по концентрации n от половинного заполнения зоны в сторону больших значений $n \approx 0.85$. Если считать, что в перовскитных манганитах ширина зоны $W \sim 1$ эВ, то в нашем случае из величины $(T_C/W)_{max} \approx 0.035$ полу-

чаем грубую оценку $T_C \approx 400$ К. Это ближе к экспериментально наблюдаемому T_C , чем в аналогичном случае приближения MF. Расчет T_C/W проведен в области электронных концентраций от $n = 0.2$ до $n = 0.98$, хотя очевидно, что с понижением электронной концентрации и величины химического потенциала точность теории ухудшается, поскольку нулевой гамильтониан в первом приближении пропорционален μt и в случае малых μ и n может быть того же порядка, что и H_{int} .

Рассмотрим теперь область низких температур, $T \ll W$. Чтобы определить внутреннюю энергию электронной подсистемы, необходимо учесть все одноплетевые вклады в полную функцию Грина $G^{0\sigma, \sigma^0}(i\omega_n, \mathbf{q})$. Осуществляя аналитическое продолжение $G^{0\sigma, \sigma^0}(i\omega_n, \mathbf{q}) \rightarrow G^{0\sigma, \sigma^0}(\omega + i\delta, \mathbf{q})$, легко найти спектральную плотность $\Lambda^\sigma(\mathbf{q}, \omega)$:

$$\Lambda^\sigma(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\beta\pi}{i} \{G^{0\sigma, \sigma^0}(\omega - i\delta, \mathbf{q}) - G^{0\sigma, \sigma^0}(\omega + i\delta, \mathbf{q})\}.$$

Тогда внутренняя энергия электронной подсистемы есть

$$E^{el} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{(\omega - \varepsilon_\sigma) \Lambda^\sigma(\mathbf{q}, \omega)}{e^{\beta\omega} + 1}.$$

В работе [16] исследовалась полная гриновская функция электронной подсистемы. Было показано, что в различных областях по концентрации n ее вклады в электронную энергию различны и достаточно сложны по своей структуре. Однако случай $n \sim 1$ является самым простым, поскольку допускает использование $G^{0\sigma, \sigma^0}(i\omega_n, \mathbf{q})$ в виде выражения

$$G^{0\sigma, \sigma^0}(i\omega_n, \mathbf{q}) = \frac{\langle F^{\sigma^0} \rangle}{\beta(i\omega_n - E_{\mathbf{q}\sigma})},$$

откуда следует, что

$$E^{el} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}\sigma} t_1(\mathbf{q}) f(E_{\mathbf{q}\sigma}) \langle F^{\sigma^0} \rangle^2. \quad (25)$$

Смысл формулы довольно прозрачен: $t_1(\mathbf{q}) \langle F^{\sigma^0} \rangle$ — энергия возбуждения электрон-дырочной пары, $f(E_{\mathbf{q}\sigma})$ — фермиевская функция распределения, а $\langle F^{\sigma^0} \rangle$ — вероятность электронно-дырочного состояния со спином σ . Мы можем записать аналитическое выражение (25) при низких температурах $T \ll W$ в виде

$$E^{el} = W \left\{ \frac{1}{2} n(n-1) + \frac{\pi^2 T^2}{6W^2} \right\}, \quad (26)$$

где предполагается, что $\langle F^{+0} \rangle = 1$, $\langle F^{-0} \rangle = 0$.

Рассмотрим случай нулевой температуры и определим границы существования СС- и ФМ-фаз. Полная внутренняя энергия всей системы складывается из свободной энергии ионной (13) и электронной (26) подсистем при $T = 0$. Легко найти, что

$$E_{exch} = -S\tilde{H} + \{J(\mathbf{k}_0) \sin^2 \alpha + J(0) \cos^2 \alpha\} \langle S \rangle^2, \quad (27)$$

где \tilde{H} определяется выражением (11). Дифференцируя (27) по параметру $\langle S \rangle$, получаем выражение для полного самосогласованного среднего спина:

$$\langle S \rangle = \frac{\sqrt{J^2(0) \cos^2 \alpha + J^2(\mathbf{k}_0) \sin^2 \alpha}}{J(0) \cos^2 \alpha + J(\mathbf{k}_0) \sin^2 \alpha} S. \quad (28)$$

Из (28) следует, что $\langle S \rangle \geq S$. Это вполне возможно, если учитывать электронную динамику. Однако в любом случае величина $\langle S \rangle$ не должна превышать $S + n/2$. Свободная энергия минимальна при

$$\text{tg}^2 \alpha \geq \text{tg}^2 \alpha_{cr} = -\frac{1+d}{1-d}.$$

При $d > -1$ неравенство выполняется автоматически. При $d < -1$ угол подкоса подрешеток $\alpha > \alpha_{cr}$. Далее будем рассматривать область значений параметра $d > -1$. Подставляя (28) в (27) и учитывая выражение для электронной энергии (26), получаем следующую формулу для полной энергии E_{tot} косвенного и двойного обменов:

$$\frac{E_{tot}}{4J_1 S^2} = E = 4b_0 d(2 + \cos \gamma) + \frac{1-d^2}{1-d+2d \cos^2 \alpha}, \quad (29)$$

где

$$b_0 = \frac{tn(1-n)}{4|J_2|S^2}, \quad \cos \gamma = \frac{(1+d) \cos \alpha}{\sqrt{(1-d)^2 + 4d \cos^2 \alpha}}.$$

Из выражения (29) в случае углов α , близких к $\pi/2$, имеем равновесный угол для скошенной структуры, $\cos \alpha = b_0$, полученный де Женом [3] при условии, что $b_0 \ll 1$. На рис. 6 представлены зависимости $E(\alpha)$ для различных значений d при фиксированных величинах параметров $n = 0.9$, $b = 4b_0|d| = 0.2$ и 1.92. Видно, что при малых b с ростом d система постепенно переходит из ФМ- в СС-фазу. При больших b появляется область сосуществования СС- и ФМ-фаз, в которой термодинамический потенциал имеет два минимума. Здесь возможны различные релаксационные явления за счет термически возбуждаемых уровней на противоположных сторонах потенциальных ям. На рис. 7 представлена фазовая

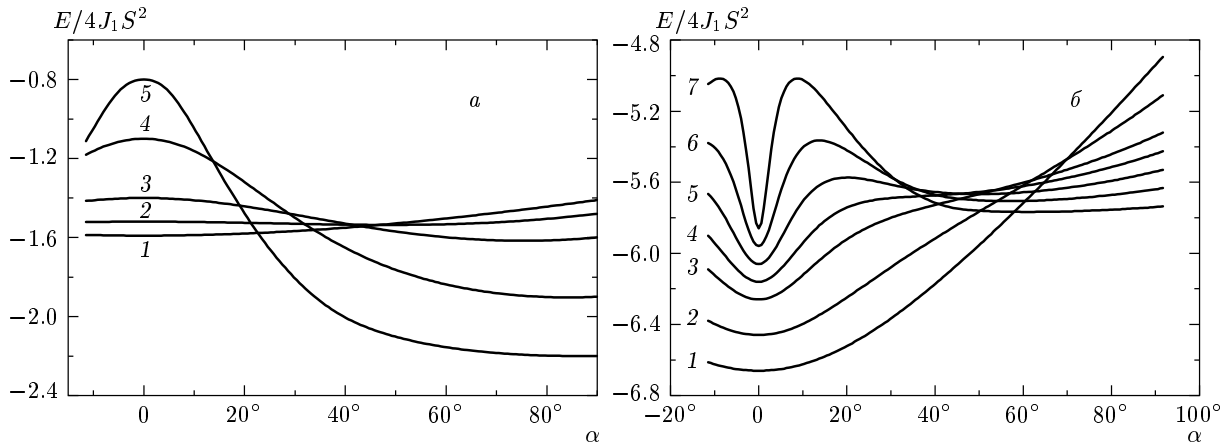


Рис. 6. Угловая зависимость свободной энергии $E/4J_1S^2$ электронной и ионной подсистем при $n = 0.9$, $T = 0$ и значениях параметров: а) $b = 0.2$, $d = -0.01, -0.08, -0.2, -0.5, -0.8$ (соответственно кривые 1–5); б) $b = 1.92$, $d = -0.1, -0.3, -0.5, -0.6, -0.7, -0.8, -0.9$ (соответственно кривые 1–7)

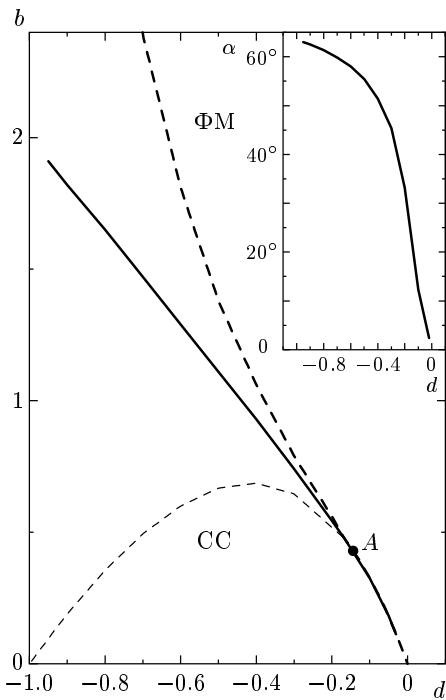


Рис. 7. Фазовая диаграмма магнитных состояний при $T = 0$ слабодопированной системы на основе LaMnO_3 . Сплошная линия — линия фазового перехода, штрихи соответствуют границам устойчивости ФМ- и СС-структур. Координаты бикритической точки A равны $d_{cr} = -1/7$, $b_{cr} = 3/7$. На вставке показана зависимость угла неколлинеарности ионных магнитных моментов от величины параметра d в СС-фазе на линии фазового перехода при $T = 0$

диаграмма в координатах b и d при $n = 0.9$. Сплошная линия фазового перехода определялась из условия равенства энергий в двух минимумах термодинамического потенциала. Область метастабильности ФМ-фазы легко найти, зная вторую производную $d^2E/d\alpha^2$ при условии ее положительности в точке $\alpha = 0$. Легко найти, что решение $\cos\alpha = 1$ существует при $d > -1/7$. Координаты бикритической точки на фазовой диаграмме таковы: $d_{cr} = -1/7$, $b_{cr} = 3/7$. При этом выше и ниже сплошной линии фазового перехода имеется только по одному минимуму соответственно для ФМ- и СС-структур. Эта область характерна для фазового перехода второго рода. При $d < -1/7$ появляются метастабильные фазы. Граница метастабильности ФМ-фазы определяется кривой $b_0 = (1 + d)/(1 - d)$. Граница метастабильности СС-фазы определялась численно из условия исчезновения действительных корней уравнения $d^2E/d(\cos\gamma)^2 = 0$, которые определяют положение максимума и минимума для СС-структуры.

Необходимо обратить внимание, что наличие явлений необратимости в данном случае непосредственно связано с квантовой природой спина. Множитель $(1 + d)/(1 - d)$, фигурирующий в расчетах, есть прямое следствие унитарного преобразования спиновых операторов. В этом заключается главное отличие от теории де Жена, в которой спин предполагается классическим. По нашему мнению, учет квантовых свойств спина приводит к лучшему соответствию теории и эксперимента. В частности, на экспериментальных температурных кривых намагниченности отчетливо наблюдаются явления необра-

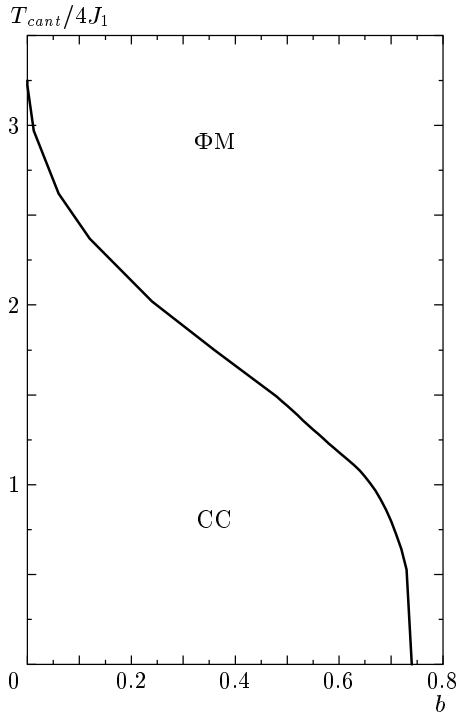


Рис. 8. Зависимость температуры T_{cant} фазового перехода (в единицах $4J_1$) в СС-состояние от величины параметра b при значении $d = -0.3$

тимости, характерные для многоминимумных потенциалов. На вставке к рис. 7 представлена зависимость угла α подкоса подрешеток от величины параметра d на линии фазового перехода из ФМ- в СС-структуру при температуре $T = 0$.

Рассмотрим случай низких температур $T \ll W$, при этом отношение T/J_1 не является малой величиной. Величина среднего узельного спина определяется из уравнения

$$\langle S \rangle = \frac{\sqrt{J^2(0) \cos^2 \alpha + J^2(\mathbf{k}_0) \sin^2 \alpha}}{J(0) \cos^2 \alpha + J(\mathbf{k}_0) \sin^2 \alpha} \times \frac{\sum_{m=-S}^S m \exp\left(-\frac{m\tilde{H}}{T}\right)}{\sum_{m=-S}^S \exp\left(-\frac{m\tilde{H}}{T}\right)}, \quad (30)$$

где \tilde{H} имеет вид (11). На рис. 8 представлена зависимость температуры T_{cant} (в единицах $4J_1$) фазового перехода из ФМ- в СС-структуру от величины параметра b при $d = -0.3$ и $n = 0.9$. Кривая определялась из равенства величин полной свободной энергии в минимумах, соответствующих ФМ- и

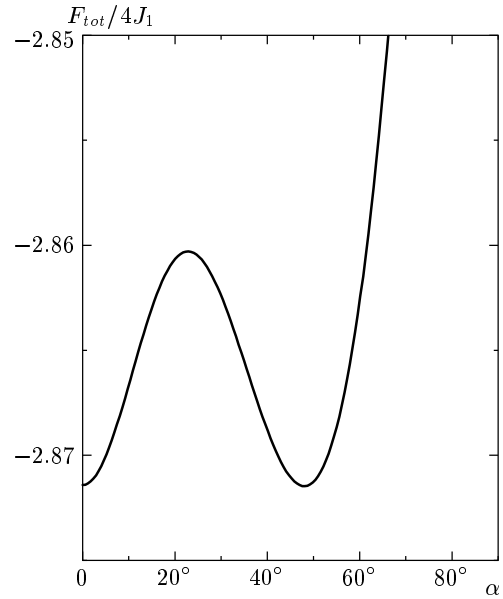


Рис. 9. Угловая зависимость полной свободной энергии при значениях параметров $T/4J_1 = 0.64$, $b = 0.72$ и $d = -0.3$

СС-состояниям. Из рисунка видно, что с уменьшением параметра b температура образования скошенной структуры увеличивается, приближаясь к температуре Кюри для косвенного обмена:

$$\frac{T_{MF}}{4J_1} = \frac{2}{3}S(S+1)(1-d),$$

в приближении молекулярного поля. На рис. 9 изображена угловая зависимость свободной энергии F_{tot} электронной и ионной подсистем для величин $T/4J_1 = 0.64$, $b = 0.72$ и $d = -0.3$, из которой следует, что при данной температуре фазы ФМ ($\alpha = 0$) и СС ($\alpha = 48^\circ$) термодинамически устойчивы. Очевидно, что внешнее магнитное поле может изменить соотношение объемов ФМ- и СС-фаз путем перебора части магнитных ионов через потенциальный барьер. Также в зависимости от условий охлаждения образца могут наблюдаться релаксационные явления, связанные с наличием потенциального барьера между двумя термодинамически устойчивыми состояниями.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рис. 1, ZFC-намагниченность остается почти постоянной между 50 и 230 К, что, по-видимому, обусловлено блокировкой магнитного момента ниже T_C , когда образец охлаждается в ну-

левом или очень слабом магнитном поле. Это усложняет движение доменных стенок в процессе намагничивания и способствует проявлению релаксационных эффектов. Магнитное поле помогает доменам преодолеть «замерзание» («freezing») и поворачиваться по направлению магнитного поля, увеличивая намагниченность. В результате различие между ZFC- и FC-намагниченностями в сильных магнитных полях фактически отсутствует (рис. 2).

Наблюдаемые изменения в ZFC- и FC-намагниченностях при $T < 45$ К, а именно, уменьшение намагниченности в низких магнитных полях ($H < 150$ Э) и рост ее при $H > 200$ Э, указывают на изменение спиновой конфигурации.

Смена знака изменения намагниченностей M_{ZFC} и M_{FC} (рис. 1 и 2) при $T < 45$ К не может быть объяснена в рамках очень популярной в настоящее время модели фазового разделения на АФМ- и ФМ-области в манганитах [7–9], согласно которой СС-структура является неустойчивой относительно образования ферро-антиферромагнитного (Ф-АФ) состояния. Существует также ряд других экспериментальных свидетельств [10–12], которые не укладываются в простую картину разделения фаз. В этой связи важно отметить, что теория Нагаева справедлива для бесконечно малой концентрации дырок, что не позволяет строго перейти к термодинамическому пределу. Волновые функции в [7] описывают динамику одной дырки в матрице ионных остовов с А-типом магнитной структуры.

В данной работе мы использовали статистический метод на основе выделения эффективного поля, не привязываясь к конкретному виду волновой функции движущегося электрона. В первом приближении по обратному эффективному радиусу взаимодействия было получено, что энергия, связанная с электронной динамикой в неколлинеарной фазе при $T = 0$, имеет вид (26). Легко увидеть, что в линейном приближении по концентрации $1 - n$ дырок сжимаемость $k^{-1} = d^2 E_{el} / d(1 - n)^2$ электронного газа положительна. Поэтому однородная СС-структура может быть устойчивой, хотя поляронное состояние также нельзя исключить из рассмотрения. Это связано с тем, что в линейном приближении теории возмущений мы не можем с полной уверенностью говорить о положительности сжимаемости электронного газа, поскольку необходимо корректно учесть все квадратичные по концентрации носителей поправки. Поэтому нельзя ограничиться только линейным порядком теории возмущений. К сожалению, рассмотрение диаграмм второго порядка по обратному эффективному радиусу взаимодействия значитель-

но усложняет задачу и выходит за рамки данной работы.

В этой связи необходимо отметить, что достаточно подробное исследование неоднородных зарядовых состояний и фазовое расслоение в манганитах представлены в работе [8]. В частности, на примере классического деженевского подкоса было показано, что $k^{-1} < 0$. Это обстоятельство трактовалось как тревожный симптом, подвергающий сомнению устойчивость однородного СС-состояния. Не исключено, что на фоне однородной неколлинеарной фазы могут существовать локализованные состояния электронов. Эти состояния приводят к локальным спиновым искажениям однородной магнитной структуры с образованием магнитных поляронов. Впервые на возможность реализации такой сложной структуры для слоистого антиферромагнетика указывал де Жен [3]. Для иллюстрации того, что поляронное состояние внутри АФМ-матрицы и однородное неколлинеарное АФМ-состояние близки по энергиям в определенном температурном интервале, рассмотрим ниже соотношение величин свободных энергий указанных фаз при температуре $T \ll T_C$.

По аналогии с результатами работы [8] при $T = 0$ можно записать выражение для энергии E^{el} с учетом локализации электрона внутри сферического полярона радиуса R :

$$\frac{E_p^{el}}{4J_1 S^2} = 4b_0 d \left(3 - \frac{a^2 \pi^2}{2R^2} \right). \quad (31)$$

Согласно (29), запишем $b_0 = pn(1 - n)$, где $p = t / (4|J_2|S^2)$. Подобным образом можно учесть проигрыш в энергии косвенного обмена за счет образования полярона путем введения эффективного поля H_p :

$$\frac{H_p}{4J_1} = 2 \langle S_p \rangle \left(1 - d + d(1 - n) \frac{4\pi}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^3 \right), \quad (32)$$

где $\langle S_p \rangle$ — средний спин с учетом поляронных состояний, определяемый из уравнения (30), в котором $\alpha = \pi/2$ и $\tilde{H} = H_p$. Выражение для свободной энергии F_p (см. формулу (13)) неоднородного Ф-АФ-состояния запишем в виде

$$\begin{aligned} \frac{F_p}{4J_1 S^2} &= \frac{1}{4J_1 S^2} \times \\ &\times \left\{ E_p^{el} - T \ln \left[\sum_{m=-S}^S \exp \left(-\frac{mH_p}{T} \right) \right] \right\} + \\ &+ \frac{1}{S^2} (1 - d) \langle S \rangle^2. \quad (33) \end{aligned}$$

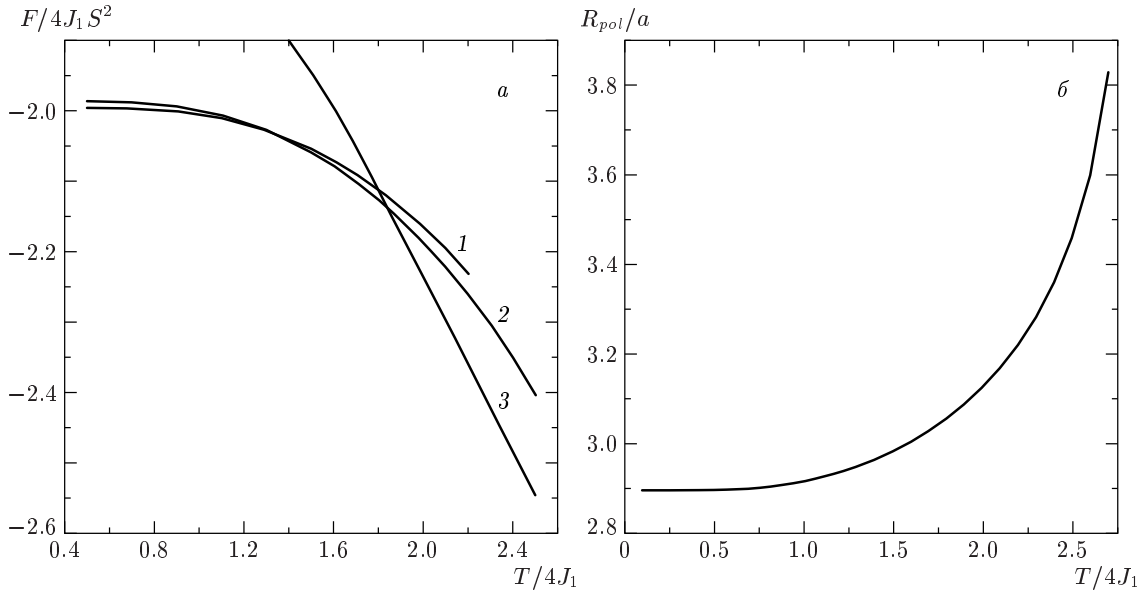


Рис. 10. Температурные зависимости а) свободных энергий СС-, Ф-АФ- и ФМ-фаз (соответственно линии 1-3); б) радиуса сферического полярона в единицах постоянной решетки a при значениях параметров $n = 0.998$, $p = 140$ и $d = -0.3$

Минимизируя (33) по радиусу R , получаем самосогласованное уравнение для определения радиуса полярона R_p :

$$R_p = a \left(\frac{\pi p n S^2}{2 \langle S_p \rangle^2} \right)^{1/5}, \quad (34)$$

которое при $T = 0$ совпадает с аналогичным результатом работы [8]. Сравнивая энергию (29) неколлинеарной фазы в пределе $b_0 \ll 1$ и энергию (33) неоднородной Ф-АФ-фазы при $T = 0$, легко найти, что разделение фаз происходит при

$$p \geq p_0 = \left(\frac{5}{6} \right)^{5/2} \frac{2\pi^4}{n} > 123.5,$$

а при $p < p_0$ устойчива неколлинеарная фаза. Приведенные ниже оценки параметров для магнит-лантановых перовскитов дают величину $p \sim 10$, что на порядок меньше, чем p_0 .

При $T \neq 0$ и $p \sim p_0$ с ростом температуры возможен переход от устойчивой СС-структуры к АФМ-состоянию с поляронами. На рис. 10а представлены температурные зависимости свободной энергии F неколлинеарной неоднородной Ф-АФ-фазы и однородной ФМ-фазы (соответственно кривые 1-3) при $d = -0.3$, $n = 0.998$, $b_0 = 0.279$ и $p = 140$. Точка пересечения кривых 1 и 3 соответствует температуре перехода $T_{cant}/4J_1 = 1.8$ из СС- в ФМ-фазу. Из рис. 10а видно, что при $T/4J_1 < 1.36$ устойчива СС-структура, а при

$1.36 < T/4J_1 < 1.8$ реализуется АФМ-состояние с поляронами, которое затем переходит в однородную ФМ-фазу. Следует отметить, что энергетическое различие СС- и Ф-АФ-фаз очень мало и с учетом величины J_1 (см. ниже) не превышает 0.8 К. На рис. 10б представлена температурная зависимость радиуса сферического полярона в единицах постоянной решетки a , полученная на основе численного решения уравнения (34). Видно, что с ростом температуры радиус полярона возрастает. Отметим, что критическое значение R , при котором поляроны перекрываются, равно $4.92a$.

Приведем некоторые соображения для объяснения наблюдаемых особенностей на температурных зависимостях намагниченностей. При охлаждении в нулевом поле ниже $T_{cant} = 45$ К в кластерах образуется скошенная структура, которая в силу хаотически распределенных кристаллографических осей дает в среднем нулевой вклад в приращение намагниченности в полях $H < 200$ Э. Если при $T > T_{cant}$ кластеры вносят положительный парамагнитный вклад в общую намагниченность, то при $T < T_{cant}$ этот вклад исчезает, так как образующиеся магнитные моменты кластеров хаотически распределены и суммарный вклад нулевой. Можно сказать, что при приложении поля $H \approx 200$ Э разрушается связь магнитного момента скошенной структуры с кристаллографическим направлением кристаллита. Таким

образом, термодинамическое поведение магнитного момента кластера ничем не отличается от обычного парамагнетика. В магнитных полях $H > 200$ Э при $T < 45$ К реализуется фазовый переход в упорядоченное состояние с выделенным направлением вдоль внешнего магнитного поля. Указанные различия в скачках M_{ZFC} и M_{FC} связаны с существованием явлений необратимости, а также с сильным взаимодействием спинов кластера со спиновой системой основной матрицы. Действительно, при $T \sim T_C$ сильные флуктуации в основной матрице обуславливают дальнедействующий характер спиновых корреляций двух подсистем. По-видимому, при охлаждении от температур $T \sim T_C$ в точке фазового перехода $T = T_{cant}$ спины в кластере упорядочиваются ферромагнитно с направлением намагниченности вдоль m основной матрицы, что приводит к положительному приросту намагниченности.

Наблюдаемые экспериментальные зависимости $M(T, H)$ позволяют предположить существование при низких температурах областей с различным магнитным порядком: основная часть образца является ферромагнитно упорядоченной, а малая представляет собой скошенную спиновую структуру с ФМ-взаимодействием между магнитными моментами в кластерах разновалентных ионов марганца.

Для подтверждения указанного предположения приведем некоторые оценки микроскопических параметров взаимодействий на основе представленной выше теории. При этом надо сразу отметить, что хотя они носят приближенный характер в силу отсутствия дополнительных данных эксперимента, тем не менее, на наш взгляд, получено качественное соответствие теории и эксперимента. Действительно, из рис. 5 для T_C/W видно, что оптимальная концентрация n соответствует $T_C/W \approx 0.035$. При $T_C = 240$ К имеем $W \approx 6900$ К и $t = W/12 = 570$ К. Объемная доля кластеров равна 0.2, и скачок намагниченности при $T = 45$ К порядка 15%. Тогда $0.15/0.2 \approx 0.7 = \cos \alpha$. Отсюда $\alpha \approx 45^\circ$. На фазовой диаграмме (рис. 7) угол 45° (см. также вставку к рис. 7) отвечает координатам $b = 0.72$ и $d = -0.3$. Используя экспериментальные значения параметров косвенного обмена $J_1 = 9.6$ К и $J_2 = -6.7$ К для LaMnO_3 [20], имеем величину $d = -0.35$, которая согласуется с величиной 0.3, полученной выше на основе данных по скачку намагниченности и объемной доли кластеров. Тогда при $b = 0.72$ имеем $n(1-n) \approx 0.05$, т.е. концентрация дырок в кластерах мала. Возьмем экспериментальное значение $d = -0.35$. На фазовой диаграмме (рис. 7) этому значению d отвечает величина $b = 0.8$. Тогда имеем от-

ношение $T_{cant}/4J_1 = 0.7$, откуда $T_{cant} \approx 27$ К, что соответствует экспериментальному значению 45 К при таких грубых оценках. С учетом найденных значений параметров высота потенциального барьера составляет величину около 0.9 К. Таким образом, в полях выше 7 кЭ явления необратимости должны исчезать, что подтверждается экспериментом. Используя найденные величины параметров, можно найти ширину фазового перехода по температуре, где существуют ФМ- и СС-структуры. Оценки показывают, что она порядка 10 К, что согласуется с экспериментом (см. рис. 1, 2).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе теоретически и экспериментально исследованы особенности магнитного поведения ряда манганит-лантановых перовскитов с избытком марганца. При увеличении содержания марганца температура магнитного перехода незначительно увеличивается. Для образцов с $x > 0.1$, кроме перехода из парамагнитной фазы в ферромагнитную, при низких температурах наблюдается аномальное поведение намагниченности. В слабых полях ($H < 150$ Э) при $T < 45$ К намагниченность уменьшается, при $H > 200$ Э — увеличивается. Эти особенности магнитного поведения, наиболее вероятно, связаны с переходом из ферромагнитной фазы в скошенную в кластерах разновалентных ионов марганца. Это обусловлено тем, что в этих кластерах, образующихся вблизи вакансий в катионной подрешетке, концентрация носителей зарядов существенно меньше, чем в основной матрице. Теоретическое рассмотрение указывает на принципиальную возможность существования в кластерах конкуренции двойного и суперобменного взаимодействий, что может способствовать формированию состояния со скошенной магнитной подрешеткой в низкотемпературной области. Анализ термодинамического поведения слабодопированной подсистемы на основе LaMnO_3 с учетом квантовомеханических свойств спина показал, что в области фазового перехода в скошенное состояние возможно появление релаксационных явлений, существенно зависящих от соотношения параметров внутри- и межплоскостного косвенного обмена, а также от величины энергии электронного транспорта.

Авторы выражают благодарность В. Н. Кривоушко за ряд важных замечаний, сделанных в процессе обсуждения статьи. Работа выполнена при

частичной финансовой поддержке KBN Poland (проект № 2РОЗВ13918).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. P. Ramirez, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
2. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
3. P.-G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
4. V. P. Pashchenko, A. A. Shemyakov, V. K. Prokopenko, V. N. Derkachenko, O. P. Cherenkov, V. I. Mikhailov, V. N. Varyukhin, V. P. Dyakonov, and H. Szymczak, *J. Magn. Magn. Mat.* **220**, 52 (2000).
5. V. N. Krivoruchko, S. I. Khartsev, A. D. Prokhorov, V. I. Kamenev, R. Szymczak, M. Baran, and M. Berkowski, *J. Magn. Magn. Mat.* **207**, 168 (1999).
6. V. Dyakonov, A. Prokhorov, V. Shapovalov, S. Khartsev, V. Krivoruchko, V. Mikhailov, V. Pashchenko, E. Zubov, P. Aleshkevych, K. Dyakonov, S. Piekhota, and H. Szymczak, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 4049 (2001).
7. E. L. Nagaev, *Phys. Rev. B* **60**, 455 (1999).
8. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, *УФН* **171**, 577 (2001).
9. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
10. К. Н. Михалев, С. А. Лекомцев, А. П. Геращенко, В. Е. Архипов, А. В. Королев, Я. М. Муковский, А. А. Арсенов, *Письма в ЖЭТФ* **72**, 867 (2000).
11. M. Muroi and R. Street, *Australian J. Phys.* **52**, 205 (1999).
12. J. Geck, B. Büchner, M. Hücker et al., *Phys. Rev. B* **14**, 144430 (2001).
13. В. П. Пашенко, А. А. Андреев, А. А. Шемяков, В. К. Прокопенко, Е. Г. Даровских, О. П. Черенков, А. Д. Лойко, *Неорганические материалы* **34**, 62 (1998).
14. P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
15. Э. Е. Зубов, *ФНТ* **19**, 274 (1993).
16. Э. Е. Зубов, *ТМФ* **105**, 311 (1995).
17. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
18. N. Furukawa, in *Proc. Conf. on Physics of Magnetites*, Michigan State University (1998); E-print archives, cond-mat/9812066.
19. F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal et al., *Phys. Rev. B* **54**, 15149 (1996).