

Взаимосвязь магнитной структуры и состояния „зонного“ диэлектрика в легированных манганитах

© С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,
Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: dunaevsk@mail.pnpi.spb.ru

Обсуждается взаимосвязь магнитной структуры и состояния „зонного“ диэлектрика в легированных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. В результате рассмотрения различных ступенчатых (зигзагообразных) цепочек обнаружено, что в одномерном спектре e_g -электронов этих соединений всегда возникает ряд запрещенных зон, которые при определенных значениях концентрации электронов x обеспечивают возникновение в соответствующих трехмерных антиферромагнитных структурах изоляторного состояния. Кроме известных спектров цепочек типа (1×1) (магнитная E -структура) и (2×2) (магнитная CE -структура) нами впервые получен спектр зигзагообразной цепочки (3×3) , трехмерная элементарная ячейка которой содержит 24 атома марганца и качественно правильно описывает экспериментальную магнитную структуру манганита $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. Анализ показал, что одновременно с возникновением магнитной структуры в этом манганите должен возникнуть и спонтанный электрический момент.

1. Одним из замечательных свойств легированных манганитов со структурой перовскита $R_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$; $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) является богатое разнообразие их магнитных структур. В зависимости от химического состава и степени легирования эти соединения могут либо находиться в ферромагнитном (ФМ) состоянии, либо иметь различные типы антиферромагнитного (АФ) порядка. Наряду с простыми АФ-структурами типов G , A и C могут возникать и более сложные структуры. Наиболее известным примером такого рода является структура типа CE [1], обнаруженная в ряде манганитов при $x = 0.5$. В структуре CE магнитные моменты ионов Mn образуют зигзагообразные ФМ-цепочки типа (2×2) со взаимным АФ-упорядочением в плоскости. В перпендикулярном направлении ФМ-цепочки транслируются с АФ-чередованием спинов. Элементарная ячейка структуры CE содержит 16 атомов марганца. Расчеты спектра носителей $E(k)$ показали, что манганиты с CE -структурой являются „зонными“ изоляторами, где две нижние зоны, в которых могут находиться два электрона, отделены от других зон энергетической щелью. Аналогичные расчеты спектра одномерных ступенчатых цепочек типа (1) с двумя атомами в одномерной элементарной ячейке позволили предсказать существование новой изоляторной АФ-структуры типа E [2], которая ранее была обнаружена экспериментально в HoMnO_3 [3].

Хотя механизм возникновения запрещенной зоны в спектре носителей у таких структур до конца не ясен, по-видимому, щель непременно должна появляться в структурах, состоящих из ступенчатых (зигзагообразных) ФМ-цепочек (таких как CE и E). В спектрах e_g -электронов трехмерных АФ-структур типов G , C , A и ФМ-структуры, а также прямых ФМ-цепочек щель отсутствует.

В нашей работе [4] методом сильной связи выполнены расчеты спектра e_g -электронов $E(k)$ и соответствующих плотностей состояний для различных ФМ-ступенчатых цепочек атомов марганца, содержащих от двух до восьми атомов в одномерной элементарной ячейке. В результате вычислений получены значения концентрации носителей, при которых в АФ-структурах, состоящих из рассмотренных цепочек, может возникнуть состояние „зонного“ изолятора. Наибольший интерес представляют результаты расчета магнитной структуры, состоящей из одномерных симметричных ферромагнитных ступенчатых цепочек типа (3×3) .

2. В качестве эффективного гамильтониана в работе был использован гамильтониан модели двойного обмена, который для одномерных ФМ-цепочек в приближении бесконечно большого хундовского взаимодействия сводится к гамильтониану метода сильной связи [4]

$$H = \sum_{i\alpha\sigma} \varepsilon_{i\alpha} d_{i\alpha}^\dagger d_{i\alpha} + \sum_{ij\alpha\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} d_{i\alpha}^\dagger d_{j\beta}. \quad (1)$$

Здесь индексы α и β нумеруют атомные e_g орбитали, а индексы i и j — ионы марганца. Энергия атомной e_g -орбитали со спином „вверх“ была принята за начало отсчета $\varepsilon_{i\alpha} = 0$.

На рис. 1 показана магнитная структура, которую можно построить из ступенчатых ФМ-цепочек (3×3) (штрих) с шестью атомами в одномерной элементарной ячейке. Штрихпунктиром показана 2D-элементарная ячейка, содержащая 12 атомов. Размер соответствующей 3D-элементарной ячейки должен быть равен $(3a \times b \times 2c)$, $a = c = \sqrt{2}a_0$, $b = 2a_0$. Матрица гамильтониана цепочки (3×3) приведена в [4]. Из

соответствующего секулярного уравнения

$$E^{12} - 5E^{10} + 10.5E^8 - E^6(10 + \cos(k_1 a_0)/2) + 9E^4/16 = 0 \quad (2)$$

численно находится спектр $E(k)$, а на его основе — плотность состояний $\rho(E)$. В (2) $k_1 = 3(k_x + k_y)$, $\alpha = \pi/4$, $-\pi/3\sqrt{2}a_0 < k < \pi/3\sqrt{2}a_0$. Ранее спектр таких структур никем не рассчитывался. Две нижние и две верхние зоны двукратно вырождены, поэтому магнитная структура, построенная из цепочек (3×3) , будет диэлектриком при $x = 1/3$ и $2/3$. Именно такая (скошенная) магнитная 2D (3D)-элементарная ячейка размером $(3a \times b \times 2c)$, $a = c = \sqrt{2}a_0$, $b = 2a_0$, состоящая из цепочек (3×3) , наблюдалась в нейтронных исследованиях диэлектрика $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ [5].

3. Наш интерес к коллинеарной магнитной структуре на основе (3×3) -цепочек обусловлен тем, что при одновременном учете двойного обмена и деформации кислородных октаэдров в такой магнитной структуре возможно возникновение спонтанной поляризации P , вызванной дополнительным смещением ионов кислорода. Впервые этот механизм возникновения сегнетоэлектричества в коллинеарных манганитах с E -структурой был предложен в [6]. Для CE -структуры поляризация 2D-элементарной ячейки обращается в нуль, однако для магнитной структуры на основе (3×3) -цепочек вектор спонтанной поляризации P снова отличен от нуля, что проиллюстрировано на рис. 2. В предложении, что смещения ионов кислорода по сравнению с E -структурой не изменились, легко показать, что $P_{(3 \times 3)} = P_{(1 \times 1)}/3 \approx 0.2-4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Таким образом, соединение $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ может оказаться несобственным магнитным сегнетоэлектриком с очень большим

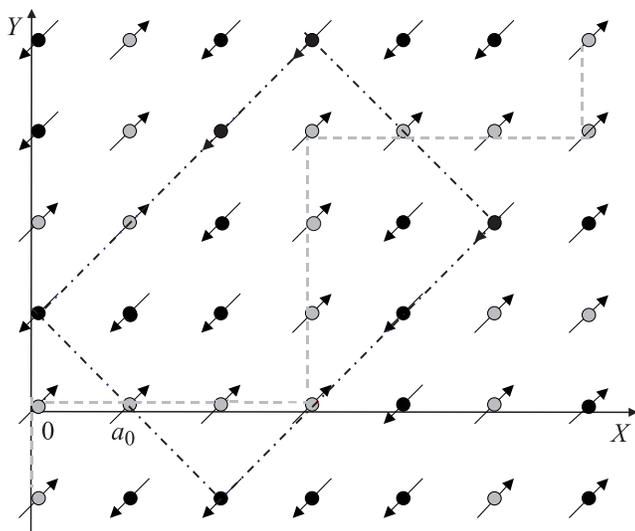


Рис. 1. Магнитная структура, которую можно построить из ступенчатых ферромагнитных цепочек (3×3) (штриховые линии) с шестью атомами в одномерной элементарной ячейке. Штрихпунктирным прямоугольником показана 2D-элементарная ячейка, содержащая 12 атомов. Магнитные моменты марганца отмечены стрелками.

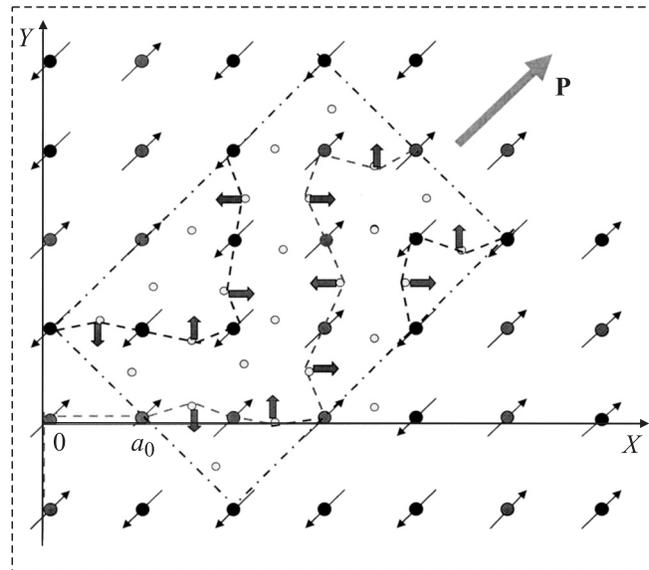


Рис. 2. Возникновение спонтанной поляризации P вследствие смещения атомов кислорода (жирные стрелки), принадлежащих только цепочкам (3×3) , которые обозначены штриховыми линиями. Атомы кислорода показаны только внутри 2D-элементарной ячейки, ограниченной штрихпунктирными линиями.

значением P . Тот факт, что магнитная структура этого манганита является неколлинеарной [7], может лишь несколько уменьшить значение спонтанной поляризации. К сожалению, эксперимент дает для HoMnO_3 [8] значение $P_{\text{exp}} \approx 50 \mu\text{C}/\text{m}^2$, что на три порядка меньше теоретической оценки. Возможно, это связано с тем, что повороты соседних кислородных октаэдров вдоль оси, перпендикулярной магнитным цепочкам, происходят в противоположных направлениях. Теоретического расчета данного эффекта в трехмерном случае на сегодня нет. Для соединения $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, которое гораздо легче синтезировать, чем E -фазу HoMnO_3 , измерений спонтанной поляризации до сих пор не проводилось.

Список литературы

- [1] E.O. Wollan, W.C. Koehler. Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [2] T. Hotta, M. Moraghebi, A. Feiguin, A. Moreo, S. Yunoki, E. Dagotto. Phys. Rev. Lett. **90**, 247 203 (2003).
- [3] A. Munoz, M.T. Casais, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lopez, J.L. Martinez, M.T. Fernandez-Diaz. Inorg. Chem. **40**, 1020 (2001).
- [4] С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов. ФТТ **50**, 98 (2008).
- [5] P.G. Radaelli, D.E. Cox, L. Capogna, S.-W. Cheong, M. Marezio. Phys. Rev. B **59**, 14 440 (1999).
- [6] A. Sergienko, C. Sen, E. Dagotto. Phys. Rev. Lett. **97**, 227 204 (2006).
- [7] M.T. Fernandez-Diaz, J.L. Martinez, J.A. Alonso, E. Herrero. Phys. Rev. B **59**, 1277 (1999).
- [8] B. Lorenz, Ya-Qi Wang, Ching-Wu Chu. Phys. Rev. B **76**, 104 405 (2007).