

## 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  $(1 \times 1)$  (магнитная  $E$ -структура) и  $(2 \times 2)$  (магнитная  $CE$ -структура) нами впервые получен спектр зигзагообразной цепочки  $(3 \times 3)$ , 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  $R_xA_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 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  $\text{Mn}$  образуют зигзагообразные ФМ-цепочки типа  $(2 \times 2)$  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  $\text{HoMnO}_3$  [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  $(3 \times 3)$ .

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  $\alpha$  и  $\beta$  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  $\varepsilon_{i\alpha} = 0$ .

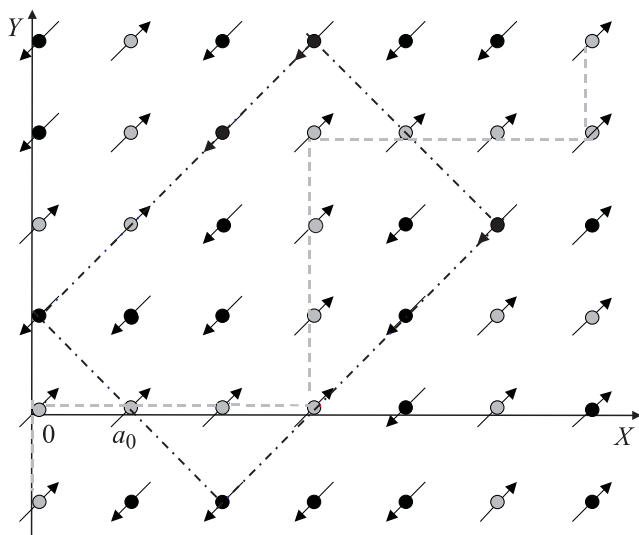
На рис. 1 показана магнитная структура, которую можно построить из ступенчатых ФМ-цепочек  $(3 \times 3)$  (штрих) с шестью атомами в одномерной элементарной ячейке. Штрихпунктиром показана 2D-элементарная ячейка, содержащая 12 атомов. Размер соответствующей 3D-элементарной ячейки должен быть равен 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

соответствующего секулярного уравнения

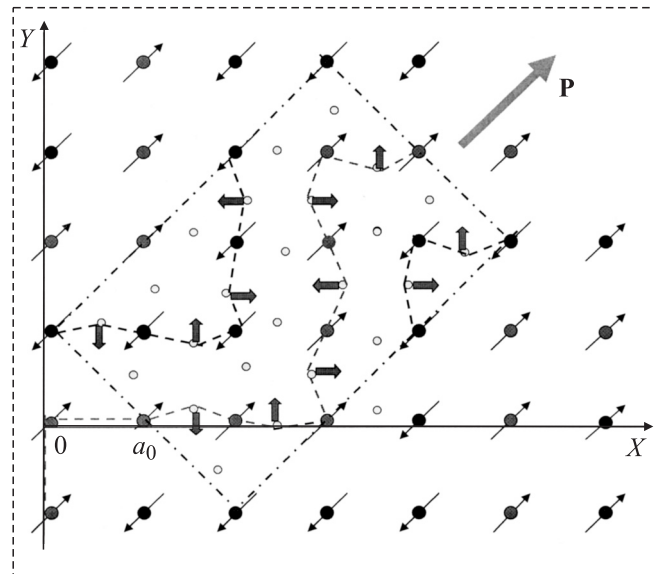
$$E^{12} - 5E^{10} + 10.5E^8 - E^6(10 + \cos(k_1 a_0)/2) + 9E^4/16 = 0 \quad (2)$$

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  $(3 \times 3)$ , 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  $(3 \times 3)$ , 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  $(3 \times 3)$ -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  $(3 \times 3)$ -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  $(3 \times 3)$  (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  $(3 \times 3)$ , 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  $\text{HoMnO}_3$  [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  $\text{HoMnO}_3$ , 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).