

О роли обменного взаимодействия в магнитном упорядочении и проводимости манганатов

© М.В. Красинькова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 6 июля 2001 г.)

Предлагается модель химической связи в манганатах, основанная на представлении об одноэлектронном ковалентном σ -связывании между ионами марганца и кислорода. Одноэлектронное ковалентное связывание приводит к сильно коррелированному состоянию электронов, возникающему в результате обменного взаимодействия между электронами, когда они находятся одновременно на орбиталях катиона и аниона. Проявлением коррелированного состояния является спиновое и пространственное упорядочение электронов, приводящее к образованию спин-упорядоченной электронной решетки. Проводимость манганатов в данной модели определяется смещением электронной решетки (или, точнее, ее части) с одного места локализации на соседнее и зависит от характера спинового упорядочения электронов в электронной решетке и энергии локализации решетки, определяемой энергией одноэлектронной σ -связи. Предлагаемая модель предполагает также сильную поляризацию аниона катионами, которая облегчает $3s2p$ -гибридизацию аниона и переход одной из пар $2p$ -электронов из синглетного состояния в триплетное. $3s2p$ -гибридизация аниона способствует образованию спин-поляризованной электронной решетки (спины электронов параллельны) и ферромагнитному упорядочению ионов марганца. Эффект колоссального магнетосопротивления при сделанных предположениях объясняется изменением механизма проводимости при приложении внешнего магнитного поля, т.е. переходом от механизма проводимости, присущего ионному кристаллу, к проводимости, обеспечиваемой спин-поляризованной электронной решеткой.

Введение

Электрические и магнитные свойства допированных манганатов явились предметом активного исследования в последнее время, поскольку эти соединения считаются перспективными для использования в качестве высокочувствительных детекторов магнитных полей в устройствах резистивной магнитной памяти, в головках, считывающих с магнитных дисков, и в устройствах, основанных на спин-поляризованном транспорте [1].

Особый интерес среди допированных манганатов представляют те составы, где переход к магнитному упорядочению сопровождается переходом изолятор–металл [2]. Такая взаимосвязь между магнитными и транспортными свойствами в манганатах долгое время объяснялась в рамках теории двойного (косвенного) обмена [3], предполагающей обмен электронами между соседними ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} через расположенный между ними ион O^{2-} .

Однако полученные в последнее время экспериментальные данные, такие как эффект увеличения T_c при приложении магнитного поля [4] или эффект колоссального магнетосопротивления [5], сосуществование зарядового упорядочения и ферромагнетизма [6], обнаружение ферромагнитного упорядочения в соединениях $CaCu_3MnO_{12}$ [7] и $Tl_2Mn_2O_7$ [8], где нет ионов Mn^{3+} , поставили под сомнение представление о механизме двойного обмена как основного в манганатах [9].

Важным достижением в исследовании допированных манганатов явилось обнаружение локальных искажений решетки [10], где было показано, что реальная решетка кристалла сильно отличается от той усредненной, которая определяется из дифракции рентгеновских лучей. Эти экспериментальные данные привели к предположению о тесной взаимосвязи между магнитными, транспортными и структурными свойствами. Однако вопрос о том, каким образом локальные решеточные искажения могут влиять на электронную структуру и магнитное упорядочение до сих пор остается нерешенным, впрочем, так же, как и природа самих искажений.

Цель настоящей работы — показать, что взаимосвязь между магнитными, транспортными и структурными свойствами можно понять, если принять во внимание сильную ковалентность связи марганец–кислород и учесть ее как образование одноэлектронных σ -связей между ионами этих элементов. Подобное представление о связи в манганатах уже привлекалось для объяснения антиферромагнитного упорядочения [11]. В данной работе будет показано, что это же представление о связи может быть полезным и для объяснения ферромагнитного упорядочения. Больше того, данная работа ставит более общую задачу — показать на примере манганатов, как через обменное взаимодействие между электронами, образующими одноэлектронные σ -связи, может возникнуть сильно коррелированное состояние электронов, ответственное одновременно и за магнитное упорядочение, и за высокую проводимость.

Представление об одноэлектронном ковалентном σ -связывании в манганатах

С точки зрения характера химической связи манганаты должны занимать промежуточное положение между ионными и ковалентными кристаллами. Об этом свидетельствуют значения электроотрицательностей (1.55 для Mn и 3.44 для O, по Полингу), разность которых равна 1.9, что соответствует примерно 40% ковалентности и 60% ионности связи между этими элементами [12]. Экспериментальным подтверждением сильной ковалентности связи в манганатах можно считать данные, полученные недавно спектроскопией высокого разрешения [13]. Высокий процент ковалентности связи должен проявляться прежде всего в поведении валентных электронов, поскольку ковалентность означает обобществление этих электронов между ближайшими ионами, в то время как ионность требует их локализации на анионах. Возникает вопрос, как можно представить такое состояние валентных электронов в твердом теле, когда они должны быть одновременно локализованы на анионах и обобществлены с катионами. В случае молекул такой характер связи рассматривался как резонансное состояние структур с чисто ковалентной и чисто ионной связью [12]. Однако такое представление о связи вряд ли приемлемо для ионного кристалла, где образование между ионами обычной двухэлектронной σ -связи, рассматриваемой в резонансных структурах, маловероятно, поскольку оно сопряжено со значительной деформацией решетки. Поэтому наиболее подходящим могло бы быть представление об обобществлении каждой парой катион-анион только одного электрона, который при чисто ионной связи был бы локализован на анионе.

Предположим, что основной связью между ионами марганца и кислорода при высоких температурах (выше T_c) является ионная связь, определяющая кристаллическую структуру манганатов. Дополнительное ковалентное одноэлектронное σ -связывание между ионами Mn и O появляется при понижении температуры. Оно сопровождается некоторым искажением кристаллической решетки с понижением симметрии кристалла, поскольку увеличение энергии связи между ионами вызывает уменьшение расстояния между ними. Последнее оказывается меньше суммы ионных радиусов.

Будем рассматривать одноэлектронные ковалентные связи в манганатах как набор локализованных связей между соседними ионами. Из последующего изложения станет ясно, что такое предположение оправдывается наличием взаимодействия между электронами, находящимися на гибридных орбиталях одного и того же иона.

Предположим также, что ионы марганца, находящиеся в октаэдрическом окружении ионов кислорода, используют для ковалентного связывания с ними шесть эквивалентных гибридных $3d^24s4p^3$ -орбиталей. Посколь-

ку энергетический уровень этих гибридных орбиталей выше уровня орбиталей d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , что является результатом как примешивания более высокого по энергии $4p$ -состояния, так и расщепления d -уровней в сильном октаэдрическом кристаллическом поле, можно допустить, что энергетический зазор между гибридными и несмешанными d -орбиталями окажется достаточно большим, чтобы сделать энергетически выгодным переход иона Mn^{3+} из высокоспинового состояния ($t_{2g}^3 e_g^1$) в низкоспиновое (t_{2g}^4). В результате этого все гибридные орбитали иона Mn^{3+} окажутся свободными и доступными для ковалентного связывания. Возможность низкоспинового состояния для иона Mn^{3+} в манганатах обсуждалась также в [14].

Ион O^{2-} в манганатах также находится в октаэдрическом окружении катионов, причем двумя из них являются ионы марганца, расположенные на одной из осей октаэдра. Для одноэлектронного ковалентного σ -связывания с этими катионами ион O^{2-} может использовать свою одну $2p$ -орбиталь или две гибридные $3s2p$ -орбитали, направленные к ионам Mn. Возможность использования $2p$ -орбитали, видимо, не вызывает сомнений, и именно она рассматривалась в [11]. Возможность $3s2p$ -гибридизации требует некоторого пояснения.

Ввиду большой разницы в энергиях между $2p$ - и $3s$ -уровнями для атома кислорода $3s2p$ -гибридизация считается невозможной. Однако для иона O^{2-} , находящегося в решетке ионного кристалла, имеется ряд обстоятельств, которые могли бы сделать такую гибридизацию возможной. Во-первых, энергетический уровень $2p$ -состояний у иона O^{2-} сдвигается в направлении уровня $3s$, что и делает этот ион неустойчивым. Во-вторых, ион O^{2-} , находясь между двумя ионами Mn, имеющими большой положительный заряд и относительно небольшой ионный радиус, будет испытывать сильную поляризацию со стороны этих двух катионов. Энергия поляризации может частично компенсировать затраты энергии на возбуждение двух $2p$ -электронов иона O^{2-} в $3s2p$ -состояние. И наконец, затраты энергии на гибридизацию будут компенсироваться общим выигрышем в энергии при образовании более сильной связи между ионами Mn и O.

Сравним одноэлектронные ковалентные связи с участием $2p$ - и $3s2p$ -орбиталей иона O^{2-} , обозначив их $1e-\sigma$ и $1e-\sigma^*$ соответственно. Поскольку связь $1e-\sigma$ образуется с участием более коротких $2p$ -орбиталей, ее энергия больше, чем энергия $1e-\sigma^*$ -связи, поэтому такая связь является более предпочтительной для стабильного состояния кристалла. Однако $1e-\sigma$ может образоваться, если возможно сближение катиона и аниона на расстояние, позволяющее перекрывание с $2p$ -орбиталью, что зависит от способности ионной решетки к деформации и от состояния электронной оболочки катиона. Несферичность электронной оболочки иона Mn^{3+} , находящегося в низкоспиновом состоянии, затрудняет его сближение с анионом в

плоскости нахождения пары t_{2g} -электронов вследствие сильного отталкивания электрона аниона от этой пары. Поэтому в такой плоскости остается возможным перекрытие с более протяженной $3s2p$ -орбиталью аниона и образование $1e-\sigma^*$ -связи, хотя выигрыш в энергии системы при образовании такой связи меньше.

Другое различие между $1e-\sigma$ и $1e-\sigma^*$ -связями заключается в спиновом состоянии электронной пары аниона, образующей эти связи. В первом случае пара находится в синглетном состоянии, поскольку принадлежит одной p -орбитали (принцип Паули), а во втором — в триплетном, поскольку при гибридизации два p -электрона должны перейти на две гибридные $3s2p$ -орбитали и их спины должны быть параллельными, что соответствует обобщенному правилу Хунда.

Спиновое упорядочение электронов и электронная кристаллизация

При образовании одним анионом двух одноэлектронных σ -связей с двумя соседними катионами спиновое состояние его электронной пары, участвующей в ковалентном связывании, будет определять ориентацию спинов электронов на гибридных орбиталях этих катионов (рис. 1). Но каждый катион при наличии шести свободных гибридных орбиталей может обобществить шесть электронов — по одному с каждым из шести окружающих его анионов. Направление спинов всех этих шести электронов должно быть одинаковым в соответствии с правилом Хунда для гибридных $d^2s p^3$ -орбиталей катиона. Следовательно, если все анионы и все ионы Mn будут связаны между собой одноэлектронными σ -связями, все электроны, участвующие в образовании этих связей, окажутся спин-упорядоченными (рис. 2).

Поскольку правило Хунда отражает зависимость энергии системы электронов от взаимной ориентации спинов, а наличие такой зависимости эквивалентно существованию между электронами дополнительного взаимодействия, известного как обменное взаимодействие, то можно сказать, что спиновое упорядочение электронов, участвующих в ковалентном связывании, возникает в результате двух обменных взаимодействий — между электронами на орбиталях аниона и между теми же электронами, находящимися одновременно и на орбиталях катионов.

В нашем случае одноэлектронного связывания знак обменного взаимодействия на орбиталях катиона всегда положителен, в то время как знак обменного взаимодействия между электронами на орбиталях аниона, как обсуждалось выше, может быть положительным (триплетная пара) или отрицательным (синглетная пара) (рис. 2).

В случае положительного знака обменного взаимодействия на орбиталях аниона и катиона спины всех электронов, участвующих в одноэлектронном σ -связывании, будут параллельны, т.е. будет иметь место 100%-ная

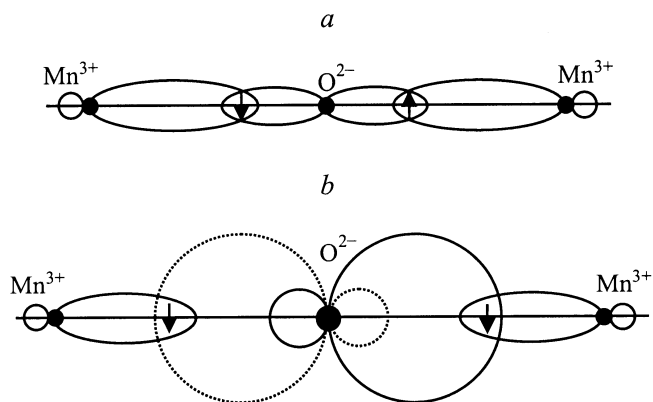


Рис. 1. Образование ковалентного одноэлектронного связывания между ионами Mn^{3+} и O^{2-} : a — $1e-\sigma$ - и b — $1e-\sigma^*$ -связи. Показаны свободные $d^2s p^3$ -гибридные орбитали двух ионов Mn^{3+} и p -орбиталь иона O^{2-} , занятая синглетной электронной парой (a) и две $3s2p$ -гибридные орбитали иона O^{2-} , занятые триплетной электронной парой (b).

спиновая поляризация электронов. В случае разных знаков обменного взаимодействия на орбиталях катиона и аниона электроны оказываются спин-упорядоченными так, что спины электронов на соседних катионах антипараллельны (рис. 2).

Обменное взаимодействие приводит не только к спиновому упорядочению, но и к пространственному упорядочению электронов, участвующих в ковалентном связывании, что можно рассматривать как образование электронной решетки (электронную кристаллизацию). Такое упорядочение напоминает образование вигнеровского кристалла [15]. Но есть существенная разница, заключающаяся в том, что вигнеровский кристалл возникает в результате чисто электростатического отталкивания между электронами в однородном поле положительного заряда. Поэтому он может образоваться только при низких температурах, когда энергия электростатического отталкивания превышает тепловую энергию электронов.

В случае образования электронной решетки, рассматриваемой в данной работе, к энергии чисто электростатического отталкивания добавляется еще энергия, связанная с обменным взаимодействием между электронами, что и обеспечивает возможность электронной кристаллизации при таких высоких температурах, как T_c .

Участие электронов в ковалентном связывании приводит к локализации электронной решетки. Энергия локализации зависит от энергии одноэлектронной σ -связи и может меняться с изменением степени перекрытия гибридных орбиталей катиона и аниона.

Таким образом, электроны, принимающие участие в одноэлектронном ковалентном связывании между ионами, находятся в сильно коррелированном состоянии — они образуют локализованную спин-упорядоченную электронную решетку.

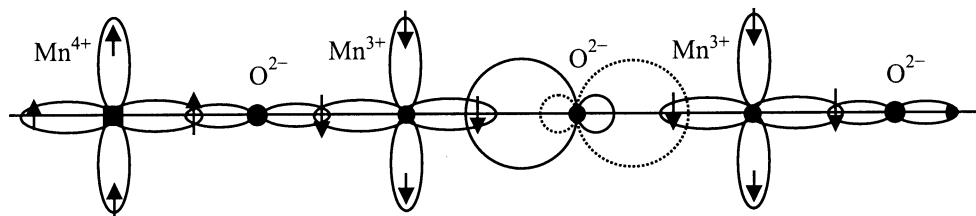


Рис. 2. Упорядочение электронных спинов на гибридных орбиталях ионов Mn^{3+} (●) и ионов Mn^{4+} (■) при образовании $1e-\sigma$ и $1e-\sigma^*$ -связей через промежуточные ионы O^{2-} (синглетные и триплетные пары). Для упрощения показаны только четыре из шести гибридных орбиталей каждого катиона и только три аниона.

Следует отметить, что магнитное упорядочение катионов, имеющих собственный магнитный момент, определяемый неспаренными t_{2g} -электронами, будет устанавливаться уже через чисто магнитное взаимодействие этих магнитных моментов с магнитным моментом спин-упорядоченной электронной решетки, и в случае ее 100%-ной спиновой поляризации (все спины параллельны) все катионы окажутся упорядоченными ферромагнитно.

Возможность проводимости в системе сильно коррелированных электронов

Рассмотрим теперь возможность проводимости в системе сильно коррелированных электронов. Похоже, что при наличии сильного отталкивания между спин-поляризованными электронами (на одной орбитали не может быть двух электронов с параллельными спинами) единственно возможным механизмом проводимости может быть смещение всей электронной решетки как единого целого с одного места локализации на соседнее и далее. Однако такое коллективное смещение окажется возможным, если переход любого электрона на гибридную орбиталь соседнего катиона не запрещается направлением спина на этой орбитали и энергия локализации электронной решетки не слишком велика. Первое условие удовлетворяется, если электронная решетка является спин-поляризованной (спины всех электронов параллельны). Второе условие может быть выполнено при уменьшении степени перекрытия гибридных орбиталей катиона и аниона, т.е. увеличении расстояния между ионами Mn^{3+} и O^{2-} , например, при локальных искажениях кристаллической решетки.

Однако эти два условия плохо совместимы друг с другом, поскольку ослабление ковалентного связывания, обеспечивающего спиновое упорядочение, должно привести к потере этого спинового упорядочения. Тем не менее оба условия могут быть выполнены, если разделить функции проводимости и поддержания спинового порядка между отдельными частями спин-поляризованной решетки. Это может быть достигнуто, если часть спин-поляризованной решетки остается трехмерной и локализованной, в то время как другая часть с

более низкой размерностью будет иметь малую энергию локализации.

Ниже будет показано, как такое разделение функций между частями спин-поляризованной электронной решетки осуществляется в допированных манганатах.

Магнитное упорядочение и проводимость в допированных и недопированных манганатах

Рассмотрим теперь, как в рамках предлагаемой модели объясняется магнитное упорядочение и проводимость допированных и недопированных манганатов. Экспериментально наблюдаемая перовскитная кубическая решетка $CaMnO_3$ с расстоянием между ионами меньшим суммы их ионных радиусов и с антиферромагнитным упорядочением ионов Mn^{4+} [2] хорошо согласуется с представлением об образовании каждым ионом Mn^{4+} шести эквивалентных одноэлектронных σ -связей с участием синглетных электронных пар анионов. Электроны анионов, принимающие участие в ковалентном связывании и находящиеся при этом одновременно и на гибридных орбиталях катионов, оказываются взаимно упорядоченными, и их состояние можно рассматривать как электронную решетку. Электронная решетка в этом случае состоит из электронных октаэдров вокруг ионов Mn^{4+} с параллельным направлением спинов в каждом октаэдре и антипараллельным по отношению к соседнему октаэдру. Разное направление спинов электронов на орбиталях соседних катионов накладывает запрет на обмен электронами между катионами и является причиной отсутствия проводимости, что соответствует экспериментальным данным для $CaMnO_3$ [2] при температурах ниже T_N .

Что касается $LaMnO_3$, то вследствие несферичности электронной оболочки иона Mn^{3+} в низкоспиновом состоянии, как отмечалось выше, в плоскости нахождения пары t_{2g} -электронов возможно образование только $1e-\sigma^*$ -связей, что должно привести к ферромагнитному упорядочению между соседними катионами. В направлении, перпендикулярном этой плоскости, сохраняется возможность образования более прочных $1e-\sigma$ -связей,

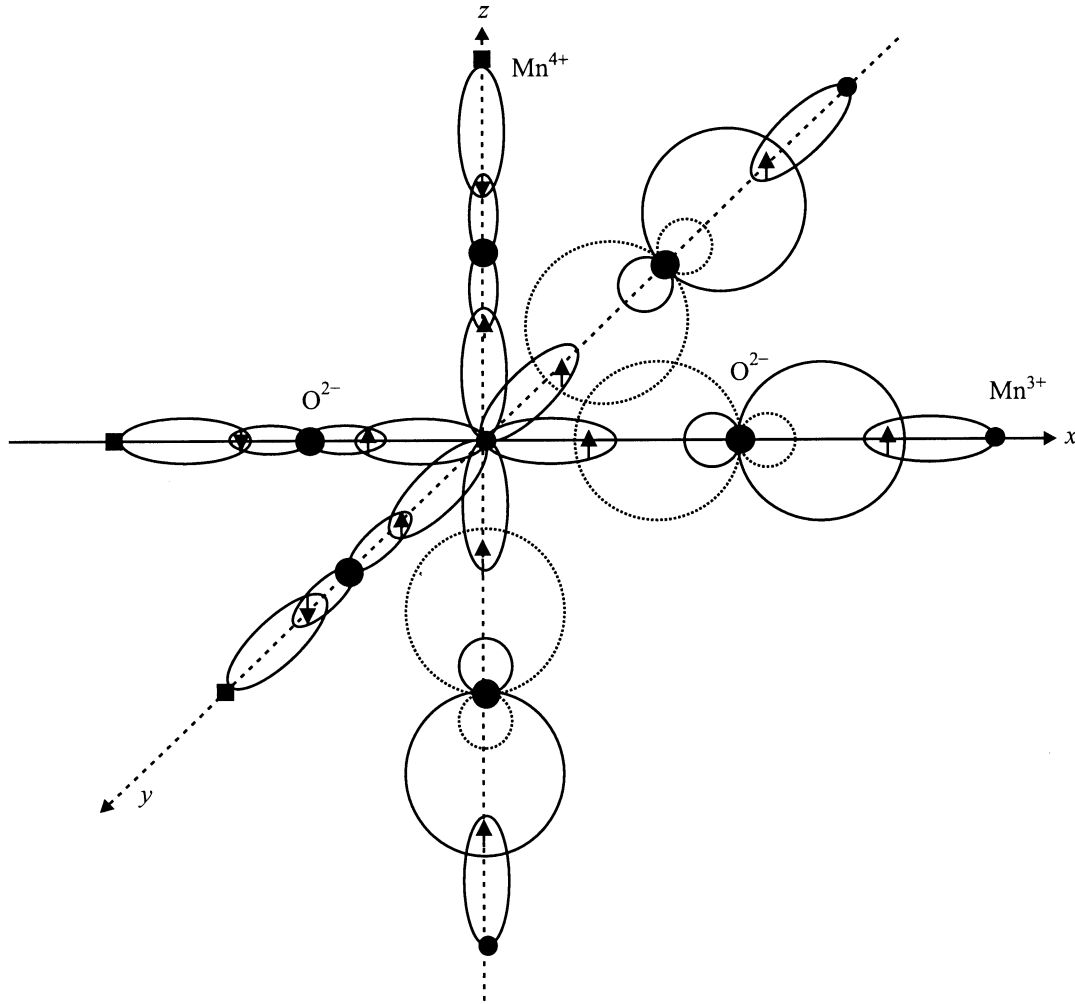


Рис. 3. Координационный полиэдр иона Mn^{3+} в $\text{A}_{0.67}\text{B}_{0.33}\text{MnO}_3$. Показаны три пары $1e-\sigma$ -связей с соседними ионами Mn^{4+} и три пары $1e-\sigma^*$ -связей с соседними ионами Mn^{3+} через промежуточные ионы O^{2-} .

приводящих уже к антиферромагнитному упорядочению между соседними катионами.

Наличие ориентационного упорядочения сферически несимметричных ионов Mn^{3+} обеспечивает ферромагнитное упорядочение всех ионов Mn^{3+} в плоскости нахождения пары t_{2g} -электронов при антиферромагнитном упорядочении между такими плоскостями. Именно такая картина магнитного упорядочения и наблюдается экспериментально [2]. Ориентационное упорядочение ионов Mn^{3+} уменьшает энергию деформации решетки при образовании ковалентных связей разной длины ($1e-\sigma$ и $1e-\sigma^*$) и поэтому является энергетически выгодным.

Спин-упорядоченная электронная решетка в этом случае состоит из электронных октаэдров вокруг ионов Mn^{3+} . Спины электронов параллельны во всех электронных октаэдрах, лежащих в плоскости ориентационного упорядочения ионов Mn^{3+} (плоскости нахождения пары t_{2g} -электронов), и антипараллельны спином электронных октаэдров в соседних плоскостях.

LaMnO_3 является диэлектриком [2] ниже T_N , и связано это, видимо, как с большой энергией локализации электронной решетки в плоскости ферромагнитного упорядочения в отсутствие локальных искажений кристаллической решетки, так и с антиферромагнитным порядком между плоскостями.

В допированных манганатах, где присутствуют оба иона Mn^{3+} и Mn^{4+} , каждый ион в отдельности будет, видимо, стремиться к образованию с анионами таких же связей, что и в недопированных соединениях. Что касается связи между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} через промежуточный анион, то между ними, по-видимому, образуется $1e-\sigma$ -связь, поскольку она является энергетически более выгодной. Результатом образования такой связи будет антиферромагнитное упорядочение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} относительно друг друга. Поскольку ион Mn^{3+} вследствие наличия пары t_{2g} -электронов не может образовать шесть $1e-\sigma$ -связей, связь этого иона с соседними ионами Mn^{3+} через промежуточный анион должна быть $1e-\sigma^*$, что приведет уже

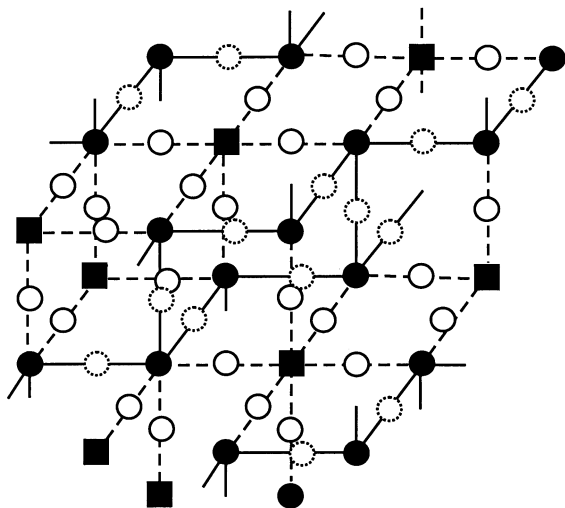


Рис. 4. Упорядочение ионов Mn^{3+} (●), ионов Mn^{4+} (■), а также $1e-\sigma$ -связей, образуемых синглетными парами (штриховые линии), и $1e-\sigma^*$ -связей, образуемых триплетными парами (сплошные линии), в $\text{A}_{0.67}\text{B}_{0.33}\text{MnO}_3$. Пунктирные кружки — ионы O^{2-} в состоянии гибридизации $3s2p$. Локальные искажения решетки не показаны.

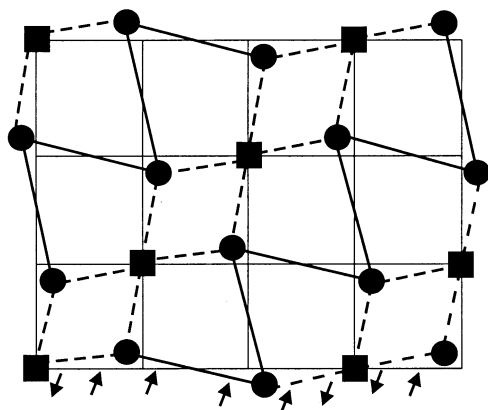


Рис. 5. Проекция искаженной кристаллической решетки на плоскость MnO_2 . Показаны $1e-\sigma$ - и $1e-\sigma^*$ -связи, образуемые синглетными и триплетными электронными парами. Ионы O^{2-} , образующие эти связи, опущены. Обозначения соответствуют рис. 4.

к ферромагнитному упорядочению этих ионов между собой. Состав допированного манганата $\text{A}_{0.67}\text{B}_{0.33}\text{MnO}_3$ является уникальным, поскольку он допускает такое зарядовое упорядочение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , при котором каждый ион Mn^{4+} оказывается окруженным шестью ионами Mn^{3+} , а каждый ион Mn^{3+} — тремя ионами Mn^{4+} и тремя ионами Mn^{3+} . Причем в последнем случае катионы с одинаковым состоянием окисления оказываются ближайшими соседями между собой (рис. 3 и 4). Такое зарядовое упорядочение сопровождается образованием $1e-\sigma^*$ -связей между всеми ионами Mn^{3+}

через промежуточные ионы O^{2-} и $1e-\sigma$ -связей между всеми ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} . На рис. 4 видны две подрешетки, формируемые отдельно ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} при их упорядочении. Электронная решетка в этом случае состоит из двух подрешеток с противоположно направленными спинами. Одна электронная подрешетка включает в себя электронные октаэдры вокруг ионов Mn^{4+} , другая — электронные октаэдры вокруг ионов Mn^{3+} . Такое выделение электронных подрешеток удобно для определения типа магнитного упорядочения собственных магнитных моментов катионов, возникающего в результате магнитного взаимодействия между спинами электронной решетки и спинами неспаренных t_{2g} -электронов. В рассматриваемом составе манганата ионы Mn^{3+} и ионы Mn^{4+} каждые в отдельности упорядочиваются ферромагнитно между собой, но антиферромагнитно относительно друг друга.

Однако с точки зрения объяснения проводимости в образовавшейся электронной решетке было бы полезно выделить подрешетку, образуемую электронами триплетных пар анионов, и подрешетку электронов синглетных пар. Поскольку существует разница в энергии локализации электронов этих пар, зависящая от энергии связей $1e-\sigma^*$ и $1e-\sigma$, такое выделение электронных подрешеток позволяет определить менее локализованную часть спин-поляризованной решетки (спины параллельны). Как видно из рис. 3 и 4, электронная подрешетка триплетных пар является частью спин-поляризованной решетки и является квазиодномерной в каждой плоскости MnO_2 . Она располагается в пространстве между ионами $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ и образует полосы (stripes), идущие параллельно друг другу и разделенные полосами подрешетки синглетных пар между ионами $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ (рис. 5). Так как образование коротких $1e-\sigma$ -связей между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} сопровождается увеличением расстояния между ионами Mn^{3+} (рис. 5), уменьшением степени перекрытия орбиталей ионов Mn^{3+} и O^{2-} и уменьшением энергии $1e-\sigma^*$ -связей, то можно предположить, что в рассматриваемом составе манганата электронная подрешетка триплетных пар оказывается менее локализованной по сравнению с LaMnO_3 . Электронная подрешетка синглетных пар остается неподвижной, не вносящей вклад в проводимость, но поддерживающей спиновое упорядочение, поскольку половина электронов этой подрешетки находится на гибридных орбиталях тех же ионов Mn^{3+} , на орбиталях которых находятся и электроны триплетных пар (рис. 3).

Ферромагнитные флуктуации и влияние внешнего магнитного поля на T_c

Как следует из предыдущего рассмотрения, T_c можно рассматривать как температуру образования спин-упорядоченной электронной решетки, включающей спин-поляризованную подрешетку триплетных пар. Выше

этой температуры электроны не являются спин-упорядоченными и локализованы на анионах. И хотя анионы, поляризуемые ионами Mn, могут находиться в состоянии $3s2p$ -гибридизации, статическое перекрытие этих гибридных орбиталей с гибридными орбиталями катионов отсутствует. Возможно лишь динамическое перекрытие при тепловых колебаниях решетки, которое, однако, не приводит к спиновому упорядочению всех валентных электронов в кристалле, но может проявляться в виде ферромагнитных флуктуаций, наблюдаемых экспериментально [16]. При постепенном понижении температуры и приближении к T_c происходит как бы „подготовка“ к образованию спин-поляризованной подрешетки, которая заключается в постепенном установлении одинаковой ориентации спинов электронов всех триплетных пар по мере образования $1e-\sigma^*$ -связей между ионом Mn^{3+} и окружающими его ионами O^{2-} . Очевидно, что приложение внешнего магнитного поля, ориентирующего спины электронов триплетных пар в одном направлении, может ускорить процесс образования спин-поляризованной электронной подрешетки и тем самым повысить T_c . По этой же причине T_c должно увеличиваться и с увеличением магнитного поля [17].

В рамках предлагаемой модели, эффект колоссального магнетосопротивления будет являться следствием смены механизмов проводимости при образовании в кристалле электронной решетки, т.е. перехода от термически активируемой проводимости, характерной для состояния с преимущественно ионной связью, к металлической проводимости, осуществляемой спин-поляризованной электронной подрешеткой триплетных пар, образование которой облегчается приложением внешнего магнитного поля.

Заключение

Из изложенного следует, что природу сильно коррелированного состояния электронов в манганатах, ответственного за магнитное упорядочение и металлическую проводимость, можно понять, если принять во внимание сильную ковалентность химической связи между ионами марганца и кислорода и учесть ее через образование между этими ионами одноэлектронных σ -связей. Эти связи образуются перекрытием свободных гибридных $d^2s p^3$ -орбиталей ионов марганца с орбиталями анионов. При этом каждый анион образует две одноэлектронных σ -связи с двумя соседними ионами Mn. Предполагается, что ион Mn^{3+} в манганатах находится в низкоспиновом состоянии. Предполагается также, что ионы Mn поляризуют анион, находящийся между ними, облегчая его $3s2p$ -гибридизацию и переход его электронной пары из синглетного состояния в триплетное. В одноэлектронном ковалентном связывании между ионами марганца и кислорода принимают участие как электроны синглетных пар, так и триплетных, что приводит к разному

спиновому упорядочению электронов на гибридных орбиталях соседних катионов. Коррелированное состояние электронов, формирующих одноэлектронные σ -связи, возникает вследствие обменного взаимодействия между электронами, находящимися на гибридных орбиталях катионов и одновременно на p - или гибридных $3s2p$ -орбиталях анионов. Именно это обменное взаимодействие и приводит к спиновому и пространственному упорядочению электронов, что можно рассматривать как образование спин-упорядоченной электронной решетки. Проводимость, обусловленная такой электронной решеткой, зависит от характера спинового упорядочения, размерности решетки и энергии локализации, определяемой энергией одноэлектронной σ -связи.

Модель химической связи, предложенная в данной работе, оказалась полезной и для объяснения высокотемпературной сверхпроводимости в купратах. В [18] была сделана попытка представить связь между ионами Cu и O, степень ковалентности которой выше, чем между ионами Mn и O в манганатах, через резонансное состояние ионных и обычных двухэлектронных σ -связей (по аналогии со связью в молекулах [12]). Несмотря на то, что такое рассмотрение ковалентности привело к представлению о дополнительном π -связывании между ионами Cu и O, которое позволило дать качественное объяснение высокотемпературной сверхпроводимости, многие предположения модели остались спорными.

Использование представления об одноэлектронном σ -связывании для учета ковалентности связи позволило более четко представить картину поведения коррелированных электронов в купратных сверхпроводниках. Можно предположить, что в CuO_2 плоскости также образуются одноэлектронные σ -связи. Анион также подвергается поляризации со стороны катионов. Однако для сверхпроводимости решающую роль играет поляризация аниона в сильно асимметричном кристаллическом поле, перпендикулярном плоскости CuO_2 . Она способствует $3s2p$ -гибридизации аниона и переходу его электронной пары на одну $3s2p$ -орбиталь, обращенную к большему положительному заряду. Синглетные пары, находящиеся на таких $3s2p$ -орбиталях анионов, формируют локализованную электронную решетку. Смещение такой решетки, т.е. коллективное смещение синглетных пар, может происходить при π -перекрытии гибридных $3s2p$ -орбиталей анионов со свободными гибридными орбиталями ионов Cu^{3+} с образованием при этом делокализованных π -орбиталей. Таким образом, в основе механизма спаривания в высокотемпературных сверхпроводниках, как оказалось, лежит обменное взаимодействие между электронами на гибридной орбитали аниона, поляризованной сильно асимметричным кристаллическим полем. В этой модели сверхпроводимость обеспечивается смещением решетки электронных пар по делокализованным π -орбиталям, принадлежащим цепочкам Cu^{3+} и O^{2-} ионов в плоскости CuO_2 .

После написания данной работы появилась статья Кагана М.Ю. и Кугеля М.И. (УФН. 2001. Т. 171. С. 577), где подробно рассматривается проблема мелкомасштабного фазового расслоения в манганатах, но с позиций неустойчивости однородного магнитного или зарядового упорядочения.

Список литературы

- [1] *Prinz G., Hathaway K.* // Phys. Today. 1995. Vol. 48. P. 24–25. *Simonds J.L.* // Phys. Today. 1995. Vol. 48. P. 26–32. *Prinz G.* // Phys. Today. 1995. Vol. 48. P. 58–63.
- [2] *Jonker G.H., Van Santen J.H.* // Physica (Amsterdam). 1950. Vol. 16. P. 337–349. *Wollen E.O., Koehler W.C.* // Phys. Rev. 1995. Vol. 100. P. 545–563. *Heffner R.H., Le L.P., Hundley M.F.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 1869–1872. *Coe J.M.D., Viret M., von Molnar S.* // Adv. Phys. 1999. Vol. 48. P. 167.
- [3] *Zener C.* // Phys. Rev. 1951. Vol. 82. P. 403–405. *Anderson P.W., Hasegawa H.* // Phys. Rev. 1955. Vol. 100. P. 675–681.
- [4] *Fontcuberta J., Martinez B., Seffar A.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. P. 1122–1125.
- [5] *Von Helmolt R., Wecker J., Holzapfel B.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1993. Vol. 71. P. 2331–2333. *Jin S., Tiefel T.H., McCormack M.* et al. // Science. 1994. Vol. 264. P. 413–415. *Chahera K., Ohno T., Kasai M., Kozono Y.* // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 63. P. 1990–1992.
- [6] *Chen C.H., Cheong S.-W.* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. P. 4042–4045. *Radaelli P.G., Cox D.E., Capogno L.* et al. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 14 440–14 450.
- [7] *Zeng Z., Creenblatt M., Subramanian M.A., Croft M.* // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. P. 3164–3167.
- [8] *Shimakawa Y., Kubo Y., Manako T.* // Nature. 1996. Vol. 379. P. 53–55.
- [9] *Millis A.J., Littlewood P.B., Shraiman B.I.* // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74. P. 5144–5147.
- [10] *Louca D., Egami T., Brosha E.L.* et al. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56. P. R8475–R8478. *Billinge S.J.L., DiFrancesco R.G., Kwei G.H.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 715–718. *Louca D., Egami T.* // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 6193–6204.
- [11] *Goodenough J.B.* // Phys. Rev. 1955. Vol. 100. P. 564–573.
- [12] *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. 2nd ed. New York: Cornell Univ. Pres. Ithaca, 1940.
- [13] *Tyson T.A., Qian Q., Kao C.-C.* et al. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. P. 4665–4674.
- [14] *Geballe T.H., Moyzhes B.J.* // J. Electroceramics. 2000. Vol. 4. P. 289–292.
- [15] *Wigner E.* // Phys. Rev. 1934. Vol. 46. P. 1002–1011.
- [16] *Lynn J.W., Erwin R.W., Borchers J.A.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. P. 4046–4049.
- [17] *Urushibara A., Moritomo Y., Arima T.* et al. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. P. 14 103–14 109.
- [18] *Красинькова М.В.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 17. С. 57–63. (Sov. Tech. Phys. Lett. 1997. Vol. 23. N 9. P. 681–683). *Красинькова М.В.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 11. С. 82–84. (Sov. Phys. Tech. Phys. 1998. Vol. 43. N 11. P. 1347–1349).