

Магнитные фазовые диаграммы манганитов в области их электронного легирования (Обзор)

© С.М. Дунаевский

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

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

(Поступил в Редакцию 2 июня 2003 г.)

Обзор посвящен рассмотрению физических свойств манганитов $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ и др., $A = \text{Ca, Sr, Ba}$) в области их электронного легирования, когда концентрация двухвалентных атомов x в соединении находится в интервале $0.5 < x < 1$. Представлены экспериментальные магнитные фазовые диаграммы наиболее изученных соединений и результаты теоретических расчетов этих диаграмм, выполненных в рамках вырожденной модели двойного обмена методом сильной связи при $T = 0\text{ K}$. В экспериментальном разделе основное внимание уделено данным нейтронографических исследований магнитных и кристаллических структур манганитов, а в теоретическом — взаимосвязи их магнитной и орбитальной структур. Дано подробное описание метода расчета энергетического спектра $\epsilon(\mathbf{k})$ и полной энергии носителей заряда для всевозможных магнитных и орбитальных конфигураций системы, отвечающих трансляционной симметрии решетки. Теоретическое рассмотрение выполнено отдельно для двух моделей кристаллической структуры с двумя и четырьмя атомами марганца в элементарной ячейке. Все равновесные магнитные и орбитальные конфигурации четырехподрешеточной модели манганитов были определены в результате минимизации полной энергии системы по направлениям локальных магнитных моментов марганца и орбитальным состояниям e_g электронов.

Показано, что использование эффективного гамильтониана вырожденной модели двойного обмена e_g электронов, учитывающей расщепление e_g уровня, и гамильтониана Гейзенберга локализованных t_{2g} электронов позволяет описать многообразие магнитных фаз, порядок их чередования с ростом x и корреляцию спиновых и орбитальных степеней свободы, которые наблюдаются в эксперименте в большинстве легированных электронами манганитов.

Работа выполнена при поддержке российско-белорусского проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 02-02-81012 Бел2002-а.

Содержание

1. Введение.
2. Кристаллическая и магнитная структуры манганитов.
3. Экспериментальные фазовые диаграммы манганитов $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ и др., $A = \text{Ca, Sr, Ba, ...}$).
 - 3.1. Фазовые диаграммы манганитов лантана $\text{La}_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba, ...}$).
 - 3.2. Фазовые диаграммы манганитов празеодима $\text{Pr}_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca, Sr, ...}$).
 - 3.3. Фазовые диаграммы манганитов неодима $\text{Nd}_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca, Sr, ...}$).
 - 3.4. Фазовые диаграммы манганитов самария $\text{Sm}_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca, Sr, ...}$).
 - 3.5. Фазовые диаграммы манганитов гадолиния и гольмия.
4. Теоретическая модель манганитов.
 - 4.1. Эффективный гамильтониан вырожденной DE модели.
 - 4.2. Фазовые диаграммы двухподрешеточной модели манганитов в методе сильной связи.
 - 4.3. Фазовые диаграммы четырехподрешеточной модели манганитов в методе сильной связи.
5. Заключение.

1. Введение

Легированные двухвалентными элементами окислы переходных металлов типа $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ и др., $A = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$ и др.) (манганиты) в последнее время являются объектами интенсивных экспериментальных и теоретических исследований. При изменении концентрации x двухвалентного элемента A от нуля до единицы физические свойства манганитов существенно меняются и система проходит целую цепочку фазовых переходов с разнообразными типами структурного, магнитного, зарядового и орбитального упорядочения. В настоящее время известен целый ряд экспериментальных [1–3] и теоретических [4–6] обзоров, в которых представлены основные физические свойства манганитов и изложены существующие подходы к их теоретическому описанию. Эти обзоры посвящены главным образом описанию свойств манганитов в области значений легирующей добавки $0 < x < 0.5$, где свободными носителями являются дырки в расщепленной e_g зоне марганца. В этой области манганиты проявляют уникальное свойство отрицательного колоссального магнитосопротивления (КМС), когда удельное сопротивление образца при приложении к нему внешнего магнитного поля уменьшается в несколько раз. Эффект

КМС максимален при температурах, близких к температуре перехода системы из состояния парамагнитного диэлектрика в ферромагнитное металлическое состояние. Такое аномальное поведение электропроводности манганитов вблизи температуры Кюри T_C было обнаружено еще в 1950 г. [7]. Тогда же [8], при помощи дифракции нейтронов впервые были определены кристаллическая и магнитная структуры системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ во всем диапазоне изменения концентрации двухвалентных ионов кальция ($x = 0-1$). В 90-х годах эффект КМС нашел интересное применение при создании магнитно-резистивных считывающих магнитных головок для современной компьютерной техники, что вызвало новый всплеск исследований физических свойств этих и родственных им (кобальтитов, никелатов и др.) соединений во всем мире. В настоящее время повышенное внимание экспериментаторов и теоретиков к исследованию манганитов обусловлено еще и тем, что их электропроводность и эффект КМС тесно связаны с определенным типом магнитного, зарядового и орбитального упорядочения в системе.

В основе теоретического рассмотрения магнитных и транспортных свойств легированных манганитов типа $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-1$) лежит модель двойного обмена — *DE*-model (double-exchange model) [9,10] Зинера–Андерсона–Хасегавы. Эта *DE*-модель рассматривает только марганцевую подрешетку реальной кристаллической структуры перовскита, в которой интеграл перескока e_g электрона между ближайшими ионами марганца зависит от взаимного упорядочения их локальных магнитных моментов, образованных тремя t_{2g} электронами. Ширина зоны проводимости, которая пропорциональна интегралу перескока, в рамках *DE*-модели оказывается максимальной для ферромагнитного (ФМ) упорядочения и обращается в нуль при антиферромагнитном (АФМ) упорядочении соседних спинов. При легировании антиферромагнитного LaMnO_3 атомами двухвалентного элемента (Ca, Sr, Ba, Pb и др.), которые замещают трехвалентные атомы лантана, в заполненной e_g зоне марганца возникают дырки. Поскольку их энергия минимальна при ФМ упорядочении локальных спинов, при определенной концентрации дырок ФМ состояние становится основным, а диэлектрический характер проводимости парамагнитной фазы при понижении температуры вблизи температуры Кюри меняется на металлический. Таким образом, *DE*-модель позволяет качественно объяснить как переход металл–изолятор, так и эффект КМС вблизи точки Кюри манганитов. Оба эффекта наблюдаются в области значений концентраций дырок $0.15 < x < 0.5$.

В первоначальном варианте *DE*-модели [10] предполагалось, что e_g зона образована из одной атомной e_g орбитали марганца. В рамках этой невырожденной *DE*-модели поведение системы должно быть одинаковым как при $x \sim 0$, когда свободными носителями являются дырки в наполовину заполненной e_g зоне, так и при $x \sim 1$, когда в e_g зоне находится малое число электронов проводимости.

Последняя ситуация отвечает случаю легирования антиферромагнитного CaMnO_3 атомами лантана и других трехвалентных элементов. В эксперименте, однако, подобной симметрии фазовых диаграмм относительно значения $x = 0.5$ не наблюдается [11,12]. В области электронного легирования ферромагнитное состояние системы наблюдается крайне редко, тогда как в „дырочной“ области ферромагнитное состояние занимает большую часть фазовой диаграммы.

В действительности e_g зона манганитов в приближении сильной связи образуется не из одной, а из двух вырожденных атомных e_g орбиталей марганца типа $|z^2\rangle$ и $|x^2 - y^2\rangle$, каждая из которых в свою очередь двукратно вырождена по спину. Из-за сильного внутриаомного (хундовского) взаимодействия e_g и t_{2g} электронов спиновые e_g подзоны оказываются расщепленными. Именно поэтому в LaMnO_3 e_g зона заполнена на четверть, а в CaMnO_3 носители в зоне отсутствуют. Очевидно, что для объяснения наблюдаемой асимметрии свойств манганитов необходимо рассмотрение именно орбитально вырожденной *DE*-модели с одновременным учетом эффектов, приводящих к расщеплению нижней спиновой e_g подзоны марганца.

Строго говоря, симметрию свойств следует искать не при переходе от LaMnO_3 к CaMnO_3 в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, а при замене двухвалентной легирующей добавки (Ca и др.) в LaMnO_3 четырехвалентной (Ce и др.) той же концентрации x . Поскольку в LaMnO_3 e_g зона заполнена на четверть и расщеплена, при легировании этого соединения атомами четырехвалентных элементов в верхней незаполненной зоне появятся свободные электроны. Именно о такой симметрии идет речь в работе [13], где сообщается, что как $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, так и $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ являются металлическими ферромагнетиками с одной и той же температурой Кюри $T_C = 250$ К. Однако „симметричное“ с точки зрения числа свободных носителей в нижней отщепленной зоне соединение $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ при понижении температуры становится АФ диэлектриком, а не ФМ металлом.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению физических свойств манганитов $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ и др., $A = \text{Ca, Sr, Ba}$) в области их электронного легирования, когда концентрация двухвалентных атомов в соединении превышает значение $x = 0.5$. В обзоре представлены экспериментальные магнитные фазовые диаграммы наиболее изученных соединений и рассмотрены основные модели их теоретического описания. В области электронного легирования подвижными носителями заряда являются *d*-электроны, которые по мере увеличения их концентрации $y = 1 - x$ заполняют вырожденную e_g зону манганитов не более, чем на одну восьмую. Малое число носителей в зоне проводимости позволяет в первом приближении не рассматривать межатомное и внутриаомное кулоновское отталкивание, что несколько упрощает вид гамильтониана изучаемых соединений.

2. Кристаллическая и магнитная структуры манганитов

Легированные манганиты $R_{1-x}A_xMnO_3$ при малых x чаще всего кристаллизуются в орторомбической (фазы O' и O^*) и ромбоэдрической структурах (фаза R) [14]. Подробный кристаллохимический анализ этих структур выполнен в [15]. В этом обзоре показано, что степень орторомбичности фазы O^* на порядок меньше степени орторомбичности фазы O' . Поэтому фазу O^* в литературе часто называют псевдокубической. В формировании структуры этой фазы участвуют главным образом повороты кислородных октаэдров (тилтинговые моды), а доля ян-теллеровских искажений решетки чрезвычайно мала. Обе орторомбические фазы имеют одну и ту же несимморфную пространственную группу $Pnma$ (или $Pbnm$), а топологическое различие между ними заключается в разном типе касаний ионов. На рис. 1 изображена подрешетка марганца орторомбической ячейки, вложенной в исходную кубическую перовскитную структуру ABO_3 . Орторомбическая ячейка содержит четыре неэквивалентных в трансляционном отношении атома марганца. В области электронного легирования кроме орторомбической структуры $Pnma$ достаточно часто встречаются также моноклинная $P2_1/m$, тетрагональная $I4/mcm$ и кубическая $Pm3m$ кристаллические структуры. В предельном случае $x = 0$ при нормальных условиях синтеза искаженной орторомбической структурой перовскита обладают $LaMnO_3$ и $RMnO_3$, где R — редкоземельный элемент от Ce до Dy [16]. Монокристаллы $SrMnO_3$ и $RMnO_3$ с тяжелыми редкоземельными элементами от Ho до Lu при атмосферном давлении кристаллизуются в гексагональной структуре $P6_3cm$ [17]. Все эти соединения в результате отжига при $T = 900^\circ C$ и повышенном атмосферном давлении могут быть переведены в орторомбическую фазу [18].

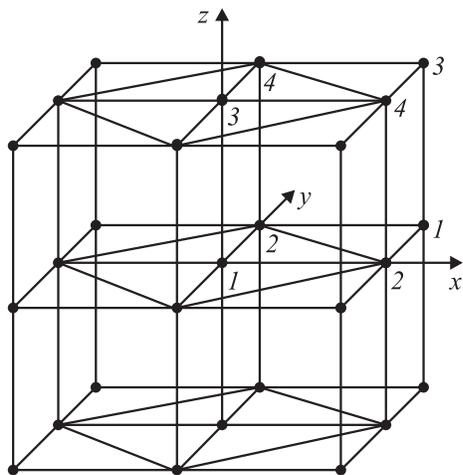


Рис. 1. Подрешетка марганца орторомбической ячейки, вложенной в исходную кубическую структуру перовскита. Цифрами отмечены четыре неэквивалентных в трансляционном отношении атома марганца.

Соединение $CaMnO_3$ ($x = 1$) имеет кубическую структуру перовскита ABO_3 .

Четыре атома марганца, отмеченные цифрами на рис. 1, связаны между собой преобразованиями симметрии пространственной группы $Pnma$. Это накладывает определенные ограничения на возможные магнитные структуры, принимая во внимание тот факт, что локальный магнитный момент ионов марганца является аксиальным вектором. Основными типами магнитных структур в системе с симметрией $Pnma$ являются:

1) ферромагнитное (F) упорядочение всех локальных магнитных моментов марганца вдоль одной из осей x , y или z (F_x , F_y или F_z);

2) АФМ структура типа A , которая представляет собой антиферромагнитное чередование ферромагнитных плоскостей типа (010) ;

3) АФМ структура типа C , состоящая из ферромагнитных цепочек спинов вдоль одной из осей x , y или z , упорядоченных антиферромагнитно;

4) АФМ структура типа G с обычным антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов ближайших соседей.

Кроме этих „чистых“ магнитных структур, которые, как правило, и наблюдаются в эксперименте, орторомбическая структура допускает возможность наблюдения более сложных магнитных структур (типа C_xA_z , $G_zA_yF_x$ и др.), принадлежащих к одному из неприводимых представлений гамильтониана системы. Таких неприводимых представлений для магнитных моментов марганца в $Pnma$ всего четыре, а для магнитных моментов редкоземельных ионов — восемь. Некомпланарная структура $G_zA_yF_x$ соответствует ферромагнитному упорядочению компоненты S_x спинового магнитного момента ионов марганца, упорядочению типа A для S_y и типа G для S_z . Для магнитных структур редкоземельных ионов возможны только парные произведения C_xA_y и др. Все возможные типы магнитного упорядочения как атомов марганца, так и редкоземельных ионов в орторомбической структуре $Pnma$ (при другом выборе системы координат — $Pbnm$) приведены в [19]. Магнитные структуры, соответствующие моноклинной, тетраэдрической, гексагональной и кубической кристаллическим структурам, приведены в [20].

Кроме рассмотренных магнитных структур в манганитах вблизи $x = 0.5$ в ряде случаев наблюдается АФМ структура CE (charge-exchange) с шахматным зарядовым упорядочением, состоящая из зигзагообразных ферромагнитных цепочек ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , лежащих в плоскости (110) орторомбической структуры перовскита. Магнитные моменты ближайших цепочек в плоскости и в соседних плоскостях вдоль направления (001) упорядочены между собой антиферромагнитно, что приводит к удвоению соответствующих периодов решетки и появлению новых рефлексов в спектрах рентгеновской и нейтронной дифракции. Подробное описание свойств манганитов, связанных с зарядовым упорядочением, требует отдельного обзора.

Основным экспериментальным методом определения магнитных и кристаллических структур в настоящее время является нейтронная дифракция. Современная нейтронография позволяет не только определить кристаллическую и магнитную структуру манганитов, но и получить исчерпывающую информацию о длинах связей и искажениях кислородных октаэдров, в которых находятся ионы марганца. Как правило, для этого используются две общепринятые программы обработки экспериментальных данных рентгеновской и нейтронной дифракции по методу Рьетвельда — FULLPROF [21] и RIETAN [22]. По характеру искажений кислородных октаэдров можно судить и о типе орбитального упорядочения манганитов.

3. Экспериментальные фазовые диаграммы манганитов $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ и др., $A = \text{Ca, Sr, Ba...}$)

Свойства соединений $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ зависят как от типа двухвалентных ионов A , так и от типа трехвалентных ионов R . Замена немагнитного лантана трехвалентными магнитными ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) приводит к существенному изменению транспортных и магнитных свойств манганитов. В области дырочного легирования заметно снижаются температура магнитного упорядочения и величина эффекта КМС, вплоть до его исчезновения в $\text{Gd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [23]. Одновременно возникает много новых свойств, связанных с появлением еще одной магнитной подрешетки РЗЭ. Замещение трехвалентных элементов различными двухвалентными элементами также ведет к существенному изменению структурных и транспортных свойств манганитов. Наблюдаемые структурные изменения коррелируют с изменением фактора толерантности $t = (\langle r_A \rangle + r_O) / [\sqrt{2}(r_{\text{Mn}} + r_O)]$, где $\langle r_A \rangle$ — средний радиус ионов, находящихся в позиции A кубической структуры перовскита ABO_3 . Установлено [24,25], что чем больше параметр t конкретного соединения отличается от единицы, тем сильнее структурные искажения, наблюдаемые в системе. С уменьшением параметра t ширина зоны проводимости обычно уменьшается, что в конечном итоге приводит к смене металлического типа проводимости на диэлектрический или прыжковый.

Таким образом, существующие экспериментальные фазовые диаграммы манганитов можно классифицировать как по типу лантаноида, так и по типу двухвалентных атомов. В настоящем обзоре выбран традиционный способ классификации данных эксперимента по типу лантаноида, входящего в состав манганитов.

3.1. Фазовые диаграммы манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba...}$). Первой экспериментальной работой, где отчетливо видна „асимметрия“ магнитных свойств $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-1$), была уже упоминавшаяся классическая работа Воллана и Келера [8]. В этой работе с ростом x наблюдалось чередование кристаллических и магнитных структур: орто-

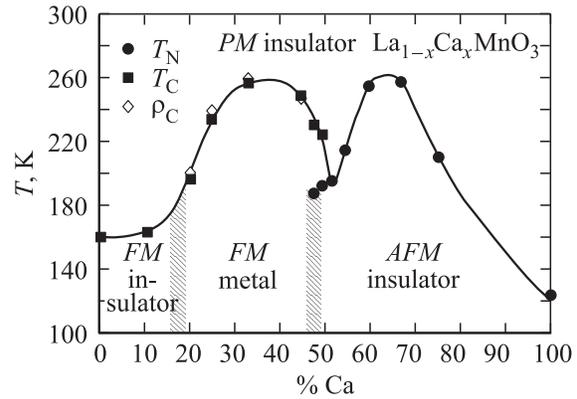


Рис. 2. Фазовая диаграмма керамики $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [26], построенная на основе измерений намагниченности (точки T_C, T_N) и удельного сопротивления (точки ρ_C).

ромбическая структура A ($x = 0$), орторомбическая или моноклинная ($x < 0.25$), кубическая ферромагнитная ($0.25 < x < 0.5$), кубическая CE ($x = 0.5$), кубическая C ($x = 0.8$), кубическая G ($x = 1$). Более полная фазовая диаграмма той же самой системы с указанием типов проводимости, но без указания конкретных типов АФМ структур, была опубликована совсем недавно в [26]. Эта диаграмма, представленная на рис. 2, построена в результате измерений намагниченности и удельного сопротивления керамических образцов в широкой области магнитных полей и температур. Наиболее важным здесь является отсутствие в „электронной“ части диаграммы ($x > 0.5$) ферромагнитных областей с металлическим типом проводимости, которые занимают значительное место в „дырочной“ части фазовой диаграммы ($0.17 \leq x \leq 0.5$). Вместо этого в области $x > 0.5$ при понижении температуры в манганитах наблюдается переход из парамагнитной диэлектрической фазы в АФМ диэлектрическую фазу. Дальнейшие экспериментальные исследования манганитов подтвердили „асимметрию“ свойств относительно значения $x = 0.5$. В ходе этих исследований было обнаружено, что транспортные свойства монокристаллов, поликристаллов и керамики одного и того же состава в „электронной“ части диаграммы ($x > 0.5$) могут заметно отличаться. В монокристаллах при низких температурах АФМ состояния определенного типа могут иметь металлический тип проводимости, тогда как поликристаллы и керамика в аналогичных АФМ состояниях являются изоляторами [27,28]. В области электронного легирования при определенных значениях концентрации кальция ($x = 2/3, 0.75$ и др. концентраций, соответствующих стехиометрическим составам) могут наблюдаться кристаллические и магнитные структуры, обусловленные, как и структура CE , эффектами зарядового упорядочения ионов марганца (Wigner-crystal and bi-stripe structures) [29,30]. Эти структуры, возникающие ниже температуры Нееля $T_N = 140$ К в магнитной фазе типа C , сопровождаются утроением параметра a и удвоением параметра c усредненной орторомбической решетки (в установке $Pnma$) [29].

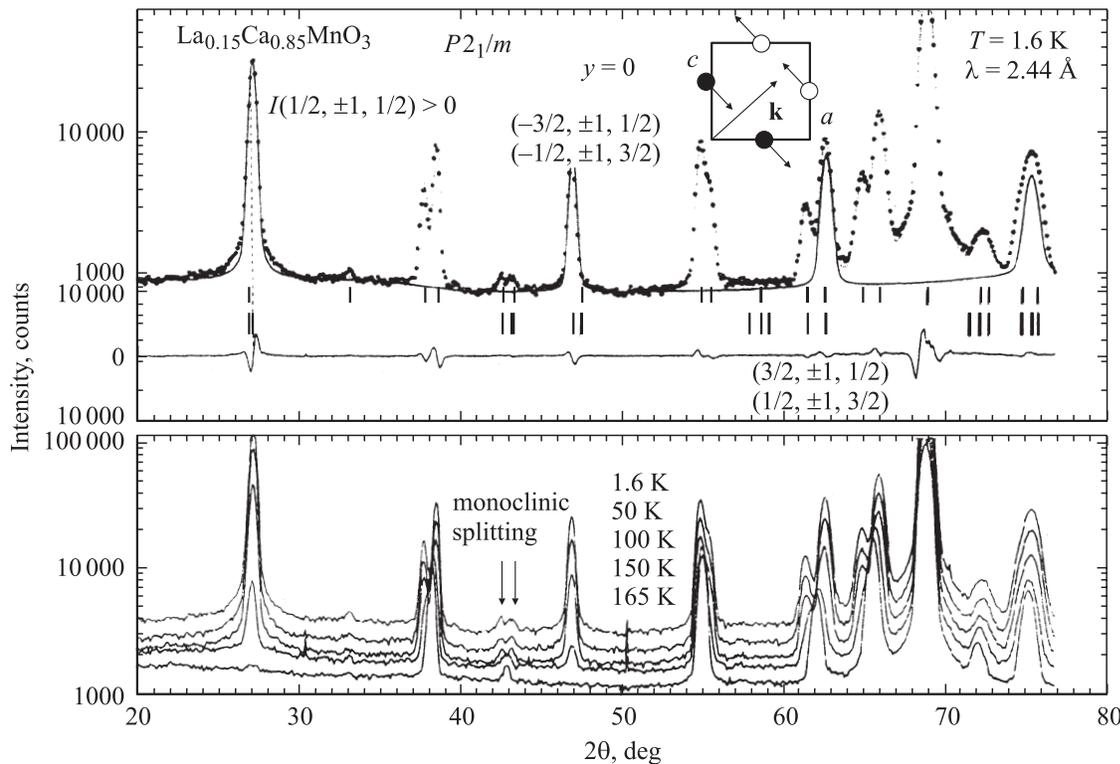


Рис. 3. Экспериментальный (точки) и теоретический (сплошные линии) спектры нейтронной дифракции при 1.6 К и экспериментальные спектры при 50, 100, 150 и 165 К керамики $\text{La}_{0.15}\text{Ca}_{0.85}\text{MnO}_3$ [31]. Стрелками показано расщепление рефлекса (111), вызванное моноклинными искажениями решетки.

В [31] кристаллическая структура $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ была уточнена для керамики с $x = 0.8$ и 0.85 . С помощью нейтронной дифракции было обнаружено, что ниже $T_N = 150$ К в системе наблюдается структурный переход из орторомбической $Pnma$ фазы в моноклинную $P2_1/m$ АФМ фазу C типа (рис. 3). Кроме того, в этой работе впервые экспериментально был обнаружен статический эффект Яна–Теллера (ЯТ). Ранее считалось [32], что для таких больших x (малого числа ионов Mn^{3+}) статический эффект ЯТ в оксидах переходных металлов не наблюдается.

Наиболее полной из существующих фазовых диаграмм манганитов лантана является фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [33], показанная на рис. 4, которая качественно согласуется с предыдущей фазовой диаграммой. При ее построении использовались данные структурных (рентгеновских), магнитных и транспортных исследований, выполненных на монокристаллах для концентраций стронция в диапазоне $0 < x < 0.85$. Вблизи значения $x = 1$ при построении фазовой диаграммы были использованы результаты измерений свойств гексагонального соединения SrMnO_3 . При понижении температуры в системе наблюдается магнитное упорядочение, причем тип магнитного порядка зависит от конкретного значения концентрации легирующей добавки x . В диапазоне $0.16 < x < 0.5$ происходит переход из парамагнитной в ферромагнитную металлическую фазу, что находится в качественном соответствии с теорией двойного обмена. Однако при значениях $0.5 < x < 0.6$ в области

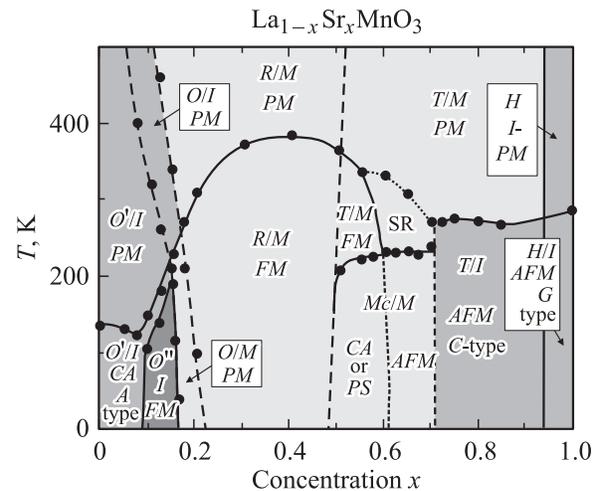


Рис. 4. Фазовая диаграмма монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [33]. Кристаллические структуры: O, O', O'' — орторомбические; T — тетрагональная, Mc — моноклинная, H — гексагональная, R — ромбоэдрическая. Магнитные структуры: PM — парамагнитная, FM — ферромагнитная, AFM — антиферромагнитная, CA — скошенная антиферромагнитная (canted). Электронные состояния: PS — неоднородное (phase separated), I — диэлектрическое (изоляционное), M — металлическое.

низких температур $T < 200$ К основным состоянием является не ферромагнитное состояние, а либо скошенное („canted“ CA) металлическое АФМ состояние, либо неоднородное PS (phase separated) состояние. В области $0.6 < x < 0.7$ и низких температур $T < 200$ К основным состоянием является металлическое коллинеарное АФМ состояние (вероятнее всего, A типа). С ростом x это состояние сменяется диэлектрическим АФМ состоянием типа C , а при $x > 0.9$ — состоянием типа G . Выбор того или иного типа АФМ порядка в работе [33] основывался на результатах нейтронографических исследований магнитной структуры манганитов аналогичных составов, выполненных ранее другими экспериментальными группами. Сам же факт существования АФМ порядка следовал из результатов измерений температурных и полевых зависимостей намагниченности и магнитной восприимчивости исследованных соединений. Таким образом, в системе $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ в области ее электронного легирования с ростом концентрации электронов $y = 1 - x$ вплоть до значения $x = 0.5$ наблюдается то же чередование типов антиферромагнитного упорядочения $G-C-A$, что и в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, но только с более высокими значениями температур Кюри и Нееля. При переходе в область „дырочного“ легирования металлическое АФМ состояние сменяется металлическим ФМ состоянием.

Система $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ сегодня изучена гораздо слабее, поэтому ее достаточно полной фазовой диаграммы пока не существует. Среди существующих работ следует, однако, выделить работу [34], посвященную исследованию керамики $La_{1/3}B_{2/3}MnO_3$ ($B = Ca, Sr, Ba$). В этой работе было обнаружено, что только в орторомбической бариевой системе при температурах $T_p \sim 230$ К происходит переход в металлическое состояние, тогда как кальциевая и стронциевая системы в области электронного легирования при всех температурах остаются диэлектриками. Интересно, что отрицательное КМС возникает в слабых магнитных полях 0.17 Т несколько выше T_p и растет вплоть до температуры жидкого гелия. Магнитная структура $La_{1/3}Ba_{2/3}MnO_3$ в [34] не определялась и не обсуждалась.

3.2. Фазовые диаграммы манганитов празеодима $Pr_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Ca, Sr, \dots$). Замена лантана празеодимом приводит к очень сильному изменению свойств манганитов. Кристаллическая и магнитная структуры керамики $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ при всех значениях x были достаточно подробно изучены около двадцати лет тому назад [35] с помощью дифракции нейтронов. Результаты этих исследований представлены на рис. 5. При комнатной температуре все соединения имеют орторомбическую $Pbnm$ структуру. В области низких температур для $0.3 < x < 0.75$ кристаллическая структура становится псевдотетрагональной, в которой кислородные октаэдры сжаты вдоль направления $[001]$. В диапазоне $0.75 < x < 0.9$ структура остается псевдотетрагональной, в которой кислородные октаэдры растянуты вдоль $[001]$, что свидетельствует об изменении орбитального порядка. Наконец, для $x > 0.9$ структура становится псевдокубической.

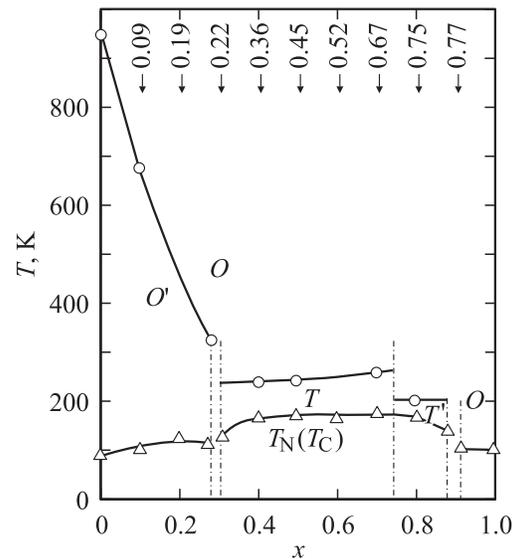


Рис. 5. Кристаллическая и магнитная структуры керамики $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ [35]. Точками обозначены температуры структурных переходов, треугольниками — температуры Нееля T_N . Кристаллические структуры: T и T' — псевдотетрагональные, O и O' — орторомбические.

Манганит празеодима $PrMnO_3$, как и манганит лантана, это АФМ типа A с температурой Нееля $T_N = 91$ К. При $x = 0.5$ ($x = 0.6$) ниже 175 К (165 К) возникает CE фаза. При $x = 0.7$ ниже $T_N = 180$ К в соединении возникают две фазы — C и спиральная фаза с волновым вектором в направлении (010) , которая является основной. При $x = 0.8$ ниже $T_N = 170$ К возникает C фаза с магнитными моментами $2.56 \mu_B$ вдоль псевдотетрагональной оси (001) . При $x = 0.8$ ниже $T_N = 140$ К возникает смесь двух фаз — C и G . Соединение $CaMnO_3$ ниже $T_N = 110$ К представляет собой псевдокубический ($a = b = c/\sqrt{2}$) АФМ типа G . Магнитной A фазы в области $0.5 < x < 0.7$ в данной работе обнаружено не было. Таким образом, здесь наблюдается иная, чем в рассмотренных выше системах, последовательность АФМ фаз — $G-C-CE$.

На рис. 6 изображена более полная фазовая диаграмма $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ с указанием областей существования эффекта КМС при дырочном и электронном легировании [36]. Следует обратить внимание на существование в системе для $0.85 < x < 0.95$ макроскопических ФМ образований со спонтанным магнитным моментом порядка одного магнетона Бора на атом марганца. В указанном диапазоне основным состоянием является неоднородная смесь G и F фаз ($G_z + F_z$), которую авторы называют „кластерным стеклом“. Результаты измерений температурных зависимостей $\rho(T)$ [37] указывают на металлический тип проводимости этих ферромагнитных образований.

Соединение $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ по своим свойствам в области дырочного легирования напоминает соединение $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Магнитная фазовая диаграмма

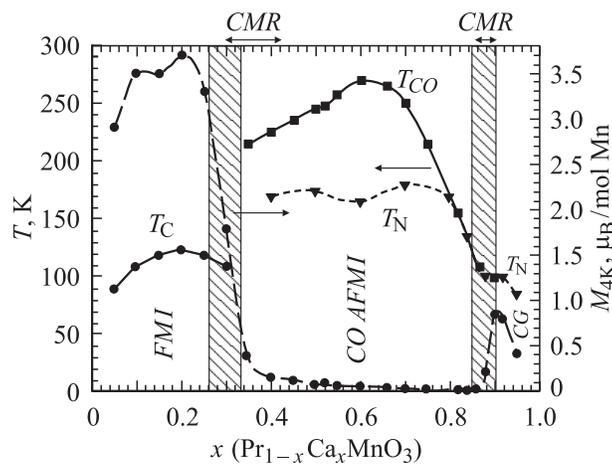


Рис. 6. Фазовая диаграмма керамики $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [36] с указанием областей существования ферромагнетизма и эффекта КМС (CMR). *FMI* — ферромагнитный изолятор, *AFMI* — антиферромагнитный изолятор, T_{CO} — температура зарядового упорядочения (charge-ordering, *CO*), T_C — температура Кюри, T_N — температура Нееля, *CG* — состояние кластерного стекла (cluster glass).

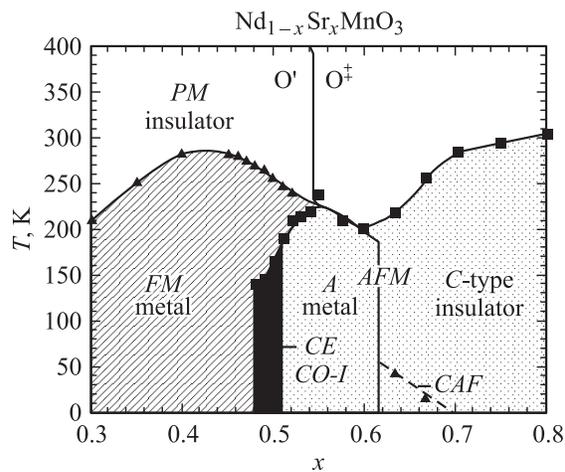


Рис. 8. Фазовая диаграмма поликристаллов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [40], построенная на основе результатов нейтронных исследований кристаллической и магнитной структур. Кристаллические структуры: O' — орторомбическая структура $Ibmm$, O^+ — тетрагональная фаза $I4/mcm$, *CE* — структура, связанная с зарядовым упорядочением (*CO*). *CAF* — скошенная АФМ структура.

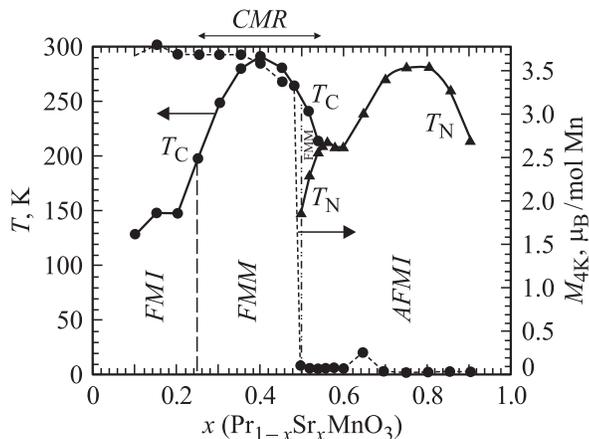


Рис. 7. Фазовая диаграмма керамики $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [36]. Все обозначения, как на рис. 6.

$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (без указания кристаллической структуры) представлена на рис. 7 [36]. В области электронного легирования нейтронографические исследования кристаллической и магнитной структур керамических образцов этой системы выполнены лишь для диапазона $x = 0.8-0.95$ [38,39], где в области низких температур при $x = 0.8$ наблюдалась *C* фаза, при $x = 0.9$ — *G* фаза, а в промежуточной области $x = 0.85$ — сосуществование *G* и *C* фаз. Авторы [36], ссылаясь на свои неопубликованные данные, полагают, что для значений $0.50 < x < 0.60$ основным состоянием является *A* структура. Таким образом, для $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ снова наблюдается чередование магнитных фаз *G*—*C*—*A*.

3.3. Фазовые диаграммы манганитов неодима $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr} \dots$). Манганиты неодима по своим свойствам гораздо ближе к манганитам лан-

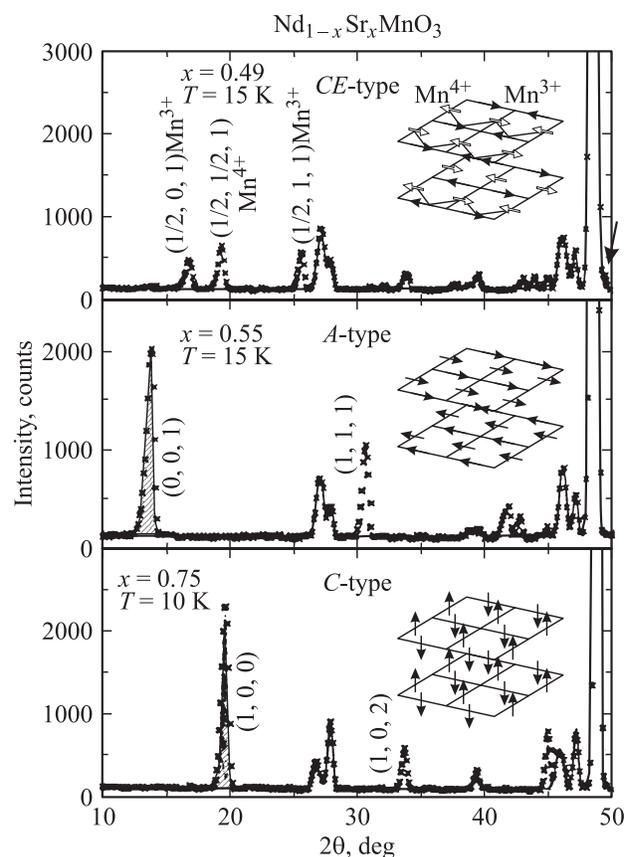


Рис. 9. Дифрактограммы $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [40]. Крестиками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией — результаты теоретического расчета интенсивностей ядерного рассеяния методом Рьетвельда. АФМ брегговские рефлексы, возникающие в области низких температур, заштрихованы. На вставках показаны спиновые конфигурации соответствующих АФМ структур (*CE*, *A* и *C*).

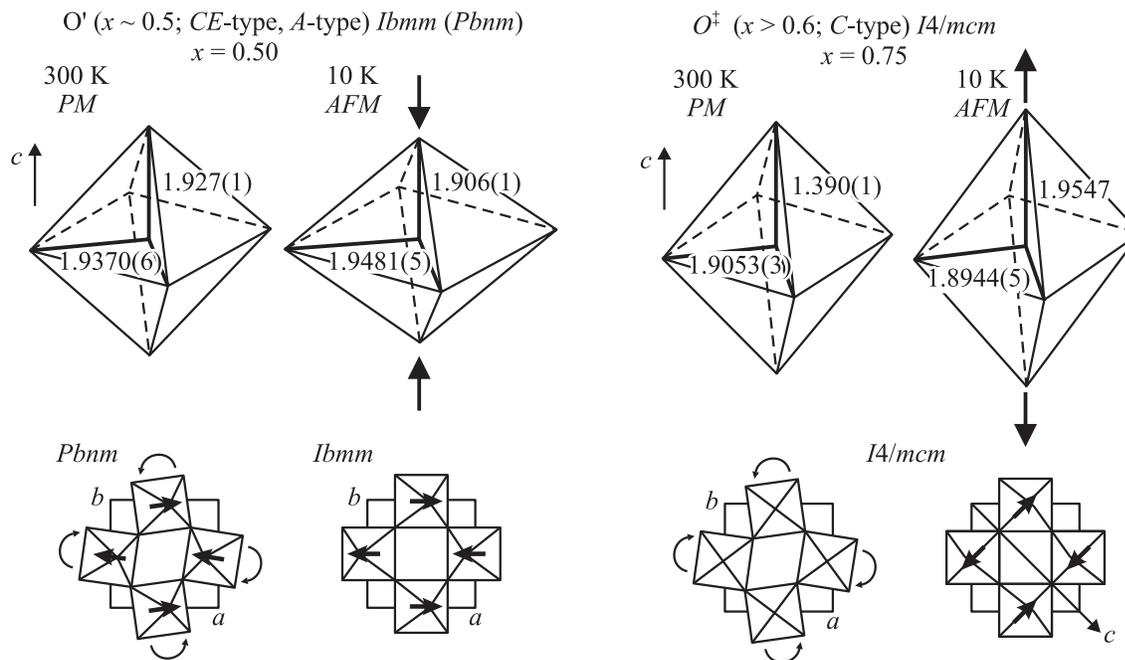


Рис. 10. Основные типы искажений кислородных октаэдров в поликристаллах $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [40] для $x = 0.5, 0.75$ и $T = 330, 10 \text{ K}$, позволяющие судить о типе орбитального упорядочения, соответствующего определенному типу АФМ порядка.

тана, чем к манганитам празеодима, во всем диапазоне изменения x для основных типов двухвалентных ионов. Имеющиеся различия свойств этих соединений носят количественный, а не качественный характер. В электронной области наиболее подробно исследована стронциевая система $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.8$) [40]. На рис. 8 показана подробная фазовая диаграмма этой поликристаллической системы, построенная на основе результатов нейтронных исследований. Вблизи значения $x = 0.5$ при низких температурах наблюдается диэлектрическая АФМ *CE* фаза, которая с ростом x переходит сначала в металлическую АФМ *A* фазу, а затем в изоляторную АФМ фазу *C* типа. Сами дифрактограммы вместе с результатами их обработки методом Риевельда представлены на рис. 9. На этом рисунке крестиками изображены данные измерений интенсивности различных рефлексов, а сплошной линией — результаты соответствующего теоретического расчета для ядерного рассеяния. Антиферромагнитные брэгговские рефлексы, возникающие в области низких температур, заштрихованы. На рисунке показаны и соответствующие антиферромагнитные структуры, описанные выше. В предельном случае $x = 1$, когда свободные носители в e_g -зоне отсутствуют, в манганитах наблюдается АФМ структура *G* типа. Как уже отмечалось, нейтронография дает возможность определить локальные искажения кислородных октаэдров. Для $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ оказалось, что при $x > 0.6$ эти октаэдры вытянуты вдоль оси z . Такое искажение говорит о том, что у иона Mn^{3+} заполненная d -орбиталь имеет $|z^2\rangle$ -характер. Для *A* структуры кислородные октаэдры сплюснуты вдоль z , поэтому заполненная орбиталь имеет $|x^2 - y^2\rangle$ -характер. Схематическое

изображение основных типов искажений кислородных октаэдров показано на рис. 10. Таким образом, и в этой системе с увеличением числа носителей $y = 1 - x$ наблюдается чередование магнитных структур $G-C-A$.

Манганиты неодима, легированные кальцием $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, для $x > 0.5$ практически не исследованы. Здесь следует, однако, обратить внимание на работу [41], в которой выполнены нейтронные исследования керамик с $x = 0.4-0.6$. В этой области составов при $T_{CO} \approx 250 \text{ K}$ наблюдается переход из парамагнитной фазы сначала в (парамагнитную) фазу с зарядовым упорядочением, а затем при $T_N \approx 160 \text{ K}$ — в АФМ *CE* фазу. При $x = 0.6$ последний переход в АФМ состояние может отсутствовать.

3.4. Фазовые диаграммы манганитов самария $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr} \dots$). Несмотря на то, что магнитные и транспортные свойства манганитов самария $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ изучены достаточно давно [42,43], первые нейтронные исследования кристаллической и магнитной структур этих соединений были выполнены всего несколько лет тому назад. Последнее обстоятельство связано с невозможностью проведения нейтронных исследований образцов на основе природного самария ввиду очень сильного поглощения нейтронов. Поэтому первые прецизионные измерения кристаллической и магнитной структур были получены только после синтеза керамических образцов на основе изотопов ^{154}Sm [44,45].

Магнитная фазовая диаграмма $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ впервые была построена в [36] на основе результатов измерений магнитных и транспортных свойств этой системы. Первые нейтронографические исследования

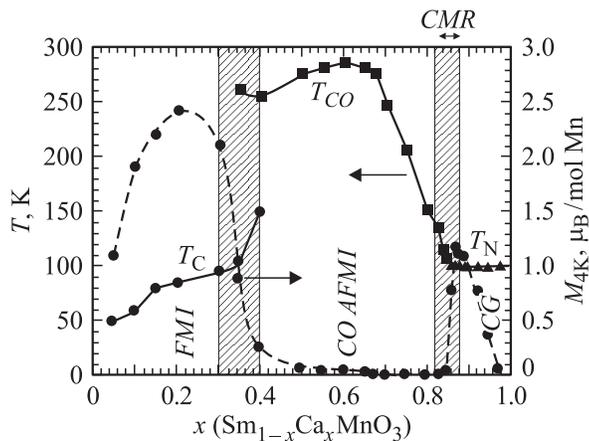


Рис. 11. Фазовая диаграмма керамики $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [36]. Все обозначения, как на рис. 6.

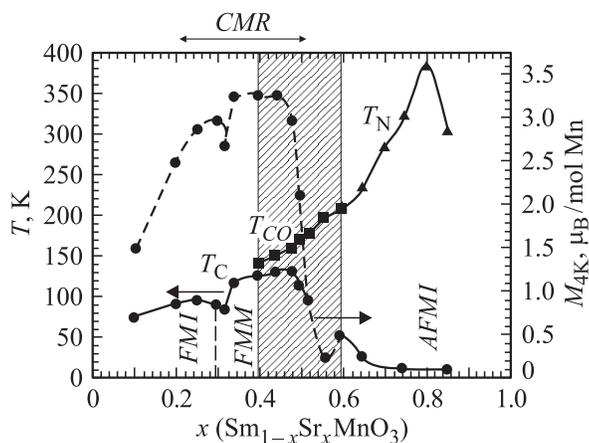


Рис. 12. Фазовая диаграмма керамики $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [36]. Все обозначения, как на рис. 6.

структуры данного соединения (с использованием изотопов ^{152}Sm) выполнены пока только для составов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ и $\text{Sm}_{0.15}\text{Ca}_{0.85}\text{MnO}_3$ [38,39]. Фазовая диаграмма $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, представленная на рис. 11, в общих чертах напоминает диаграмму системы $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с чередованием магнитных структур $G-C-CO$. Конкретный тип АФМ структуры с зарядовым упорядочением CO (charge-ordering) в данной работе не указан. Необычные свойства самариевой системы, легированной кальцием и свидетельствующие о фазовом разделении при $x = 0.8-0.95$, были затем еще раз подтверждены для $\text{Sm}_{0.15}\text{Ca}_{0.85}\text{MnO}_3$ [46], в котором, кроме того, наблюдается и явление КМС. Эта работа интересна тем, что в ней сообщается о сосуществовании ферромагнитной и основной антиферромагнитной фазы G типа. Подобная магнитная структура может трактоваться либо как проявление фазового разделения в системе $(G_z + F_z)$, либо как возникновение некопланарного магнитного упорядочения типа $C_xF_yA_z$, которое было обнаружено в $\text{Ho}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ [47].

На рис. 12 показана фазовая диаграмма $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [36], которая для $x > 0.5$ коренным образом отличается от диаграммы соединения $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Во-первых, исчезает область кластерного стекла, а во-вторых, для $x > 0.6$ основным состоянием является состояние АФМ диэлектрика. CO структуры могут существовать только в диапазоне $x = 0.4-0.6$, о чем свидетельствуют данные электронной дифракции. Поэтому возможно, что и здесь наблюдается универсальное чередование магнитных структур $G-C-A$. Свойство КМС у $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ наблюдается только в области дырочного легирования $0.3 < x < 0.5$.

3.5. Фазовые диаграммы манганитов гадолиния и гольмия. Манганиты остальных РЗЭ изучены гораздо слабее. Тем не менее следует обратить особое внимание на две уже упоминавшиеся выше работы, посвященные изучению манганитов гадолиния [23] и гольмия [47].

В первой из этих работ обнаружено, что в керамике, поликристаллах и монокристаллах $\text{Gd}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ переход металл-изолятор и КМС не наблюдаются, а сами образцы становятся ферромагнетиками ниже $50 < T_N < 80$ К. Кроме того, по данным синхротронных исследований (XAFS, x -ray absorption fine-structure), никаких изменений орторомбической структуры в области магнитного перехода с точностью до 0.005 \AA не происходит. Существование при низких температурах состояния ферромагнитного изолятора для таких высоких уровней дырочного легирования достаточно трудно объяснить с точки зрения современной теории.

Нейтронные исследования манганита гольмия $\text{Ho}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ интересны, во-первых, тем, что в них для манганитов был обнаружен некопланарный скошенный антиферромагнитный порядок $C_xF_yA_z$, допускаемый пространственной структурой $Pnma$ (рис. 13). Во-вторых, для магнитоупорядоченной фазы в области

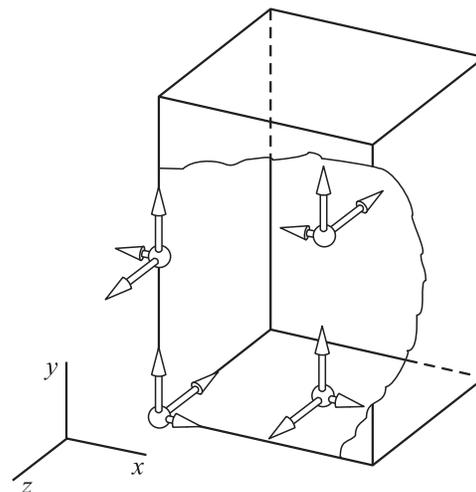


Рис. 13. Некопланарная антиферромагнитная структура $C_xF_yA_z$ манганита гольмия $\text{Ho}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ [47]. Изображены только атомы марганца.

достаточно малого электронного легирования был обнаружен статический эффект ЯТ. Вблизи $T_N = 106$ К на температурной зависимости удельного сопротивления наблюдается аномалия (участок с металлическим типом проводимости), типичная для КМС соединений. С дальнейшим ростом концентрации гольмия скошенность АФМ структуры уменьшается, а при концентрации $\approx 17.5\%$ Но исчезает. Одновременно с этим кристаллическая структура из орторомбической $Pnma$ переходит в моноклинную $P2_1/m$.

Таким образом, из анализа экспериментальных фазовых диаграмм манганитов следует, что при достаточно низких температурах с ростом концентрации электронов в зоне проводимости $y = 1 - x$ от 0 до 0.5 в большинстве манганитов с различным сочетанием трех- и двухвалентных элементов наблюдается одно и то же чередование антиферромагнитных фаз $G-C-A$. При этом ферромагнитная фаза, как правило, не возникает, а если и возникает, то только в узком диапазоне концентраций и при достаточно высоких температурах. Наблюдаемая картина в корне отличается от той, что имеет место в области дырочного легирования, где при $x \geq 0.17$ вплоть до значения $x \approx 0.5$ основной фазой является металлическая ферромагнитная фаза. Вблизи $x \approx 0.5$ в ряде соединений наблюдается антиферромагнитная диэлектрическая CE фаза. Интересно, что антиферромагнитные фазы G и A в монокристаллах обладают металлическим типом проводимости, тогда как C фаза является изолятором. Диэлектрические свойства C фазы обычно объясняют разрушением примесями ее квазиодномерной магнитной структуры. При этом двойной обмен запрещает перескок электронов между соседними цепочками ионов, упорядоченных АФМ, а когерентное движение носителей внутри ФМ цепочки нарушено наличием примесей (Ca, Sr и др.).

4. Теоретическая модель манганитов

4.1. Эффективный гамильтониан вырожденной DE модели. Возникновение того или иного состояния системы определяется ее полной энергией, которая складывается из кинетической (зонной) энергии носителей заряда и магнитной энергии локализованных спинов. В рамках DE -модели кинетическая энергия носителей зависит от типа магнитного упорядочения системы. Поэтому для определения энергии основного состояния и построения фазовой диаграммы необходимо уметь рассчитывать спектр носителей заряда $\varepsilon(\mathbf{k})$ для всех возможных магнитных конфигураций системы, отвечающих трансляционной симметрии решетки.

Первым шагом определения полной энергии является выбор гамильтониана рассматриваемой системы и задание ее кристаллической структуры. В качестве эффективного гамильтониана, описывающего свойства манганитов в области их электронного легирования, обычно используется модельный гамильтониан выро-

жденной DE -модели [48–50], который в локальном атомном базисе имеет вид

$$\begin{aligned}
 H &= H_{DE} + H_H, \\
 H_{DE} &= \sum_{i\alpha\sigma} \varepsilon_{i\alpha} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma} - J_{HS} \sum_{i\alpha\sigma} \sigma d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma} \\
 &+ \sum_{ij\alpha\beta\sigma'\sigma} t_{ij\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{j\beta\sigma'}, \\
 H_H &= \sum J_{AF} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \\
 t_{ij\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} &= \begin{cases} t_{ij\alpha\beta} \cos(\theta_{ij}/2) (\sigma = \sigma'), \\ \pm t_{ij\alpha\beta} \sin(\theta_{ij}/2) (\sigma \neq \sigma'). \end{cases} \quad (1)
 \end{aligned}$$

Данный гамильтониан рассматривает лишь марганцевую подрешетку реальной кристаллической структуры манганитов. Он состоит из гамильтониана двойного обмена (double exchange) H_{DE} для вырожденного e_g уровня марганца и конечного значения внутриатомного (хундовского) параметра J_H и гамильтониана Гейзенберга локализованных t_{2g} электронов. Подробный вывод этого модельного гамильтониана для случая бесконечно большого J_H приведен в [5].

Гамильтониан (1) включает в себя только сильное внутриатомное кулоновское взаимодействие между e_g и t_{2g} электронами, подчиняющееся правилу Хунда. Все остальные межэлектронные кулоновские взаимодействия здесь не учитываются, что в первом приближении оправдано для малого числа e_g электронов в зоне проводимости.

Индексы α и β в (1) нумеруют вырожденные атомные e_g орбитали $|1\rangle = |z^2\rangle$ и $|2\rangle = |x^2 - y^2\rangle$, а индексы i и j нумеруют атомы. Операторы $d_{i\alpha\sigma}^\dagger$ и $d_{j\beta\sigma'}$ представляют собой операторы рождения и уничтожения электронов на узле i со спином, направленным либо вдоль, либо против спина локализованных t_{2g} электронов \mathbf{S}_i ($\sigma = \uparrow, \downarrow$).

Кроме того, в (1) $\varepsilon_{i\alpha}$ — энергия атомной орбитали типа α ; J_H — внутриатомный хундовский интеграл, значение которого для e_g электронов в Mn^{3+} равно $\sim 0.25 - 0.3$ эВ (см. [49]); J_{AF} — обменный интеграл модели Гейзенберга для локализованных t_{2g} электронов (для CaMnO_3 $T_N = 141$ К, а $J_{AF} = 1.5$ меВ); $t_{ij\alpha\beta}$ — эффективные интегралы перескока между локальными компонентами спиновых состояний ближайших ионов марганца. В модели двойного обмена перескок e_g электронов осуществляется без переворота его спина, поэтому интеграл перескока $t_{ij\alpha\beta}$ зависит от взаимной ориентации (угла θ_{ij}) соседних \mathbf{S}_i и \mathbf{S}_j , а его значение для манганитов лежит в интервале 0.10–0.3 эВ [51]. Роль ионов кислорода, которые в структуре перовскита расположены между ионами марганца сводится к тому, что эффективный интеграл перескока $t_{ij\alpha\beta}$ выражается через интеграл перескока между e_g орбиталью марганца и p орбиталью ближайшего иона кислорода (параметр Костера–Слетера — $V_{pd\sigma}$) во втором порядке теории

возмущений. Интеграл перескока $t_{ija\beta}$ анизотропен в реальном пространстве, поэтому его записывают в виде матрицы по индексам α, β для направлений x, y и z

$$t_{ija\beta} \equiv t_{ij}^{\alpha\beta} = -t \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{-\sqrt{3}}{4} \\ \frac{-\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{4} \end{pmatrix} \text{ вдоль оси } x,$$

$$-t \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{4} \end{pmatrix} \text{ вдоль оси } y, \quad -t \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ вдоль оси } z,$$

$$t = \frac{V_{pd\sigma}^2}{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_p}. \quad (2)$$

Из вида гамильтониана (1) следует, что при наличии свободных носителей заряда в системе всегда присутствует конкуренция между ферромагнитным и антиферромагнитным типами упорядочения. Ферромагнетизму способствует кинетическая энергия двойного обмена, тогда как антиферромагнитному упорядочению — гейзенберговская часть гамильтониана. В простейшем случае (без учета орбитального вырождения) существуют по крайней мере две возможности достижения компромисса между этими тенденциями. Первая — однородное состояние скошенного (canted) антиферромагнетизма де Жена [52], когда угол θ_{ij} между спинами ближайших ионов марганца отличается от π . Вторая возможность состоит в возникновении электронного фазового разделения, когда носители (дырки или электроны) распределяются в пространстве неоднородно, образуя обогащенные ФМ области на АФМ фоне [53].

Гамильтониан H_{DE} допускает диагонализацию в рамках метода сильной связи, что позволяет определить спектр носителей заряда $\varepsilon(\mathbf{k})$. Очевидно, что этот спектр зависит от того, какая магнитная структура рассматривается. В простейшем случае ФМ структуры манганита (с одним атомом в кубической элементарной ячейке) в пределе бесконечно большого внутриатомного хундовского взаимодействия $J_H \rightarrow \infty$ задача определения $\varepsilon(\mathbf{k})$ сводится к решению секулярного уравнения второго порядка

$$\det[H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - \varepsilon\delta_{\alpha\beta}] = 0. \quad (3)$$

В [54] были получены аналитические выражения двух ветвей спектра (для электронов со спином „вверх“)

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \varepsilon_0(\mathbf{k}) \pm \sqrt{\varepsilon_1^2(\mathbf{k}) + \varepsilon_2^2(\mathbf{k})},$$

$$\varepsilon_0(\mathbf{k}) = -t(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z),$$

$$\varepsilon_1(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}t(\cos k_x + \cos k_y - 2\cos k_z),$$

$$\varepsilon_2(\mathbf{k}) = -\frac{\sqrt{3}}{2}t(\cos k_x - \cos k_y). \quad (4)$$

Входящие в выражение (4) постоянные решетки a, b и c полагались равными единице. Для конечного значения J_H размерность секулярного уравнения удваивается. В [49] параметр J_H был определен из соотношения

$J_H(2S+1) = E_{\text{tot}}[\text{Mn}^{3+}(S=2)] - E_{\text{tot}}[\text{Mn}^{3+}(S=1)]$, где E_{tot} — полная энергия иона Mn^{3+} в соответствующем спиновом состоянии, в результате проведения хартри-фоковских расчетов электронной структуры иона Mn^{3+} с использованием известного комплекса программ RAINE. Для $S = 3/2$ этот параметр оказался равным ≈ 0.97 eV, а параметр $J_H \approx 0.25$ eV.

Кроме ФМ (F) структуры в манганитах наблюдаются различные АФМ структуры, описанные выше, элементарная ячейка которых содержит как минимум два неэквивалентных атома. Это коллинеарные: A структура, наблюдаемая в LaMnO_3 ($\theta_{ij} = \theta_z = \pi$), G структура CaMnO_3 , ($\theta_{ij} = \pi$) и C структура ($\theta_{ij} = \theta_{xy} = \pi$), а также скошенные („canted“) магнитные структуры, допускаемые симметрией кристаллической решетки, для которых $\theta_{ij} \neq \pi$.

Впервые фазовая диаграмма манганитов с использованием гамильтониана (1) теоретически была рассчитана в [48] с использованием модифицированного закона дисперсии (4). Модификация состояла в том, что в выражения для $\varepsilon(\mathbf{k})$ вводились два интеграла перескока $t_{xy} = t \cos(\theta_{xy}/2)$ и $t_z = t \cos(\theta_z/2)$, зависящие от углов между соседними спинами ионов марганца, находящихся либо в одной плоскости (θ_{xy}), либо в соседних плоскостях (θ_z).

Построенная в результате минимизации полной энергии по двум углам θ_{xy} и θ_z фазовая диаграмма [48] недостаточно точно описывала эксперимент. Во-первых, на диаграмме отсутствовала G фаза, во-вторых, большую часть диаграммы (для $y \geq 0.2$) занимала F фаза, которая в эксперименте не наблюдается. Тем не менее эта работа вызвала большой научный интерес и стимулировала появление целого цикла теоретических исследований фазовых диаграмм легированных электронами манганитов.

Наиболее полное и строгое рассмотрение магнитной фазовой диаграммы манганитов в модели с двумя углами θ_{xy} и θ_z было выполнено в работе [55]. Спектр носителей $\varepsilon(\mathbf{k})$ вычислялся в рамках зонного формализма функционала спиновой плотности в пределе $J_H \rightarrow \infty$,

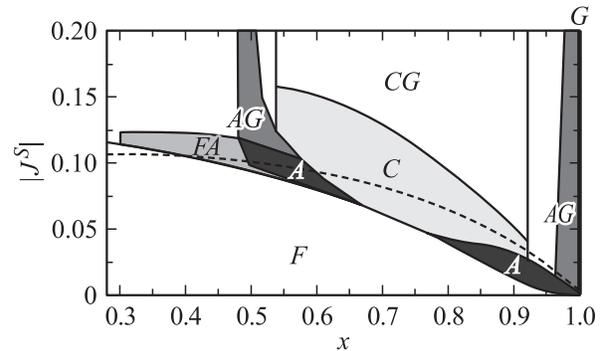


Рис. 14. Фазовая диаграмма манганитов с допустимыми магнитными конфигурациями типа (θ_{xy}, θ_z) [55]. J^s — межатомный обменный интеграл (J_{AF} , в единицах t), $x = 1 - y$ — концентрация дырок. Фазы F, C и A (зачерненная область) — коллинеарные, $FA(0, \theta_z)$, $AG(\theta_{xy}, \pi)$ и $CG(\pi, \theta_z)$ — скошенные с $\theta_{xy} \neq \pi$ и $\theta_z \neq \pi$.

а для нахождения изменения полной энергии при варьировании углов использовалась формула Ллойда теории многократного рассеяния. Результирующая фазовая диаграмма изображена на рис. 14. Диаграмма построена в координатах (J^s, x) , где J^s — гейзенберговский обменный интеграл (J_{AF} в единицах t), а $x = 1 - y$ — концентрация дырок. Фазы F , C и A (зачерненная область) — коллинеарные. Остальные фазы $FA(0, \theta_z)$, $AG(\theta_{xy}, \pi)$ и $CG(\pi, \theta_z)$ скошенные, т.е. углы θ_{xy} и θ_z не равны π . Штриховой кривой показана зависимость перенормированного межатомного обменного взаимодействия. Оставшиеся области отвечают скошенным структурам самого общего типа. Орбитальная структура манганитов при вариации магнитной структуры в [55] считалась неизменной. В области электронного легирования для значения $J^s = 0.1$, которое представляется несколько завышенным, имеет место чередование магнитных фаз типа $G-C-A$.

4.2. Фазовые диаграммы двухподрешеточной модели манганитов в методе сильной связи. В методе сильной связи для расчета спектра при конечном значении J_H размер матрицы гамильтониана равен удвоенному произведению числа атомов в элементарной ячейке на число независимых атомных функций. Поэтому минимальный размер мат-

рицы гамильтониана для расчета спектра коллинеарных и скошенных A , C и G структур с двумя неэквивалентными в трансляционном отношении атомами марганца в тетрагональной (орторомбической) элементарной ячейке равен восьми. В рамках такой двухподрешеточной модели манганитов матрицу гамильтониана скошенных антиферромагнитных структур можно представить в виде

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} H_{11}(\mathbf{k}) & H_{12}(\mathbf{k}) \\ \tilde{H}_{12}^*(\mathbf{k}) & H_{22}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где матрицы H_{11} , H_{22} описывают взаимодействие между орбиталями одного типа с $\sigma = \uparrow, \downarrow$, а матрица H_{12} — между орбиталями разного типа. Аналогичное представление использовалось для расчета спектра носителей в слоистых (двумерных) манганитах в [50], где, однако, матрицы H_{11} , H_{22} описывали взаимодействия между орбиталями внутри подрешетки, а H_{12} — между орбиталями соседних атомов, принадлежащих различным подрешеткам.

Явный вид матриц $H_{\alpha\beta}$ для различных магнитных структур приведен в [49]. Так, для G типа матрица $H_{\alpha\alpha}$ имеет вид

$$H_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_\alpha - J_H S & 0 & t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) \cos \frac{\theta}{2} & t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) \sin \frac{\theta}{2} \\ 0 & \varepsilon_\alpha + J_H(S+1) & -t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) \sin \frac{\theta}{2} & t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) \cos \frac{\theta}{2} \\ t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) \cos \frac{\theta}{2} & -t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) \sin \frac{\theta}{2} & \varepsilon_\alpha - J_H S & 0 \\ t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) \sin \frac{\theta}{2} & t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) \cos \frac{\theta}{2} & 0 & \varepsilon_\alpha + J_H(S+1) \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где

$$t_{11}(\mathbf{k}) = -\frac{1}{2}t(\cos k_x + \cos k_y) - 2t \cos k_z,$$

$$t_{22}(\mathbf{k}) = -\frac{3}{2}t(\cos k_x + \cos k_y), \quad t = \frac{V_{pd\sigma}^2}{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_p}.$$

Здесь ε_α — энергия e_g уровней иона марганца, ε_p — энергия p уровня кислорода, t — эффективный интеграл перескока между e_g орбиталями ближайших ионов марганца, записанный во втором порядке теории воз-

мущений по интегралу Костера–Слетера $V_{pd\sigma}$ между e_g орбиталью марганца и p орбиталью ближайшего иона кислорода. Параметр t в манганитах положителен, так как в соответствии с результатами численных кластерных расчетов [56] уровень ε_p лежит ниже уровней ε_α . Матрица $H_{12}(\mathbf{k})$ из-за того, что вдоль оси z переход возможен лишь между орбиталями типа $|z^2\rangle$, зависит только от перпендикулярной составляющей волнового вектора \mathbf{k}_\perp и имеет вид

$$H_{12}(\mathbf{k}_\perp) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & t_{12}(\mathbf{k}_\perp) \cos \frac{\theta}{2} & t_{12}(\mathbf{k}_\perp) \sin \frac{\theta}{2} \\ 0 & 0 & -t_{12}(\mathbf{k}_\perp) \sin \frac{\theta}{2} & t_{12}(\mathbf{k}_\perp) \cos \frac{\theta}{2} \\ t_{12}(\mathbf{k}_\perp) \cos \frac{\theta}{2} & -t_{12}(\mathbf{k}_\perp) \sin \frac{\theta}{2} & 0 & 0 \\ t_{12}(\mathbf{k}_\perp) \sin \frac{\theta}{2} & t_{12}(\mathbf{k}_\perp) \sin \frac{\theta}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$t_{12}(\mathbf{k}_\perp) = \frac{\sqrt{3}}{2}t(\cos k_x - \cos k_y).$$

Для A типа имеем

$$H_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\alpha} + t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_{\perp}) - J_H S & 0 & t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_z) \cos \frac{\theta}{2} & t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_z) \sin \frac{\theta}{2} \\ 0 & \varepsilon_{\alpha} + t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_{\perp}) + J_H(S+1) & -t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_z) \sin \frac{\theta}{2} & t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_z) \cos \frac{\theta}{2} \\ t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_z) \cos \frac{\theta}{2} & -t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_z) \sin \frac{\theta}{2} & \varepsilon_{\alpha} + t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_{\perp}) - J_H S & 0 \\ t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_z) \sin \frac{\theta}{2} & t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_z) \cos \frac{\theta}{2} & 0 & \varepsilon_{\alpha} + t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_{\perp}) + J_H(S+1) \end{pmatrix}, \quad (8)$$

где

$$t_{11}(\mathbf{k}_{\perp}) = -\frac{1}{2}t(\cos k_x + \cos k_y), \quad t_{22}(\mathbf{k}_{\perp}) = -\frac{3}{2}t(\cos k_x + \cos k_y), \quad t_{11}(\mathbf{k}_z) = -2t \cos k_z, \quad t_{22}(\mathbf{k}_z) \equiv 0.$$

Формулы (5)–(8) записаны в предположении, что индекс 1 соответствует d орбитали типа $|z^2\rangle$, а индекс 2 — орбитали $|x^2 - y^2\rangle$. Из (8) следует, что $H_{22}(\mathbf{k})$ для A типа

имеет диагональный вид. Очевидно, что в этом случае и матрица $H_{12}(\mathbf{k})$ будет иметь диагональный вид

$$H_{mn}(\mathbf{k}_{\perp}) = t_{12}(\mathbf{k}_{\perp})\delta_{mn} \quad (m, n = 1, 2, 3, 4).$$

Для C типа

$$H_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\alpha} + t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_z) - J_H S & 0 & t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_{\perp}) \cos \frac{\theta}{2} & t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_{\perp}) \sin \frac{\theta}{2} \\ 0 & \varepsilon_{\alpha} + t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_z) + J_H(S+1) & -t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_{\perp}) \sin \frac{\theta}{2} & t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_{\perp}) \cos \frac{\theta}{2} \\ t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_{\perp}) \cos \frac{\theta}{2} & -t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_{\perp}) \sin \frac{\theta}{2} & \varepsilon_{\alpha} + t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_z) - J_H S & 0 \\ t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_{\perp}) \sin \frac{\theta}{2} & t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_{\perp}) \cos \frac{\theta}{2} & 0 & \varepsilon_{\alpha} + t_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}_z) + J_H(S+1) \end{pmatrix}, \quad (9)$$

а матрица $H_{12}(\mathbf{k}) = H_{12}(\mathbf{k}_{\perp})$ совпадает с аналогичной матрицей типа G .

На основе полученных выражений (5)–(9) в [49] были рассчитаны дисперсионные кривые для различных скошенных АФМ структур как без, так и с учетом статических искажений ЯТ идеальной кубической структуры решетки перовскита. Эти искажения приводят к появлению различных значений интеграла переноса вдоль различных направлений и расщепляют уровни $\varepsilon_{\alpha} \neq \varepsilon_{\beta}$. Зависимость интегралов переноса (параметра $V_{p\sigma}$) от расстояния, которая определялась по Харрисону [57], фактически не влияет на результаты расчета дисперсионных кривых. Наиболее важным результатом ЯТ искажений является расщепление e_g уровня марганца. При достижении определенного критического значения этого расщепления в нижней вырожденной зоне магнитной структуры A типа (LaMnO_3) возникает диэлектрическая щель. Без учета эффекта ЯТ вырождение e_g уровня приводит к тому, что A структура (даже без легирования) всегда является металлом, что противоречит многочисленным экспериментальным данным. Для G структуры щель возникает при любом значении ЯТ искажений. Для коллинеарных структур ($\theta = \pi$) все зоны оказываются двукратно вырожденными. В этом случае для отдельных точек и направлений в зоне Бриллюэна (ЗБ) можно получить аналитические выражения дисперсионных кривых $\varepsilon(\mathbf{k})$. Проще, однако, выполнить численную диагонализацию секулярного уравнения восьмого порядка для произвольных значений угла θ и волнового вектора \mathbf{k} в ЗБ рассматриваемой кристаллической структуры.

В [58,59] были проведены численные расчеты полных энергий (в единицах t), приходящихся на один атом

марганца, всех коллинеарных и скошенных магнитных конфигураций двухподрешеточной модели манганитов в области их электронного легирования. Расчеты полных энергий проводились для различных значений концентрации электронов $y = 1 - x$ и наборов параметров J_H/t и J_{AF}/t , где J_{AF} — параметр обменного взаимодействия для G структуры, которой обладает рассматриваемая система в отсутствие легирования — CaMnO_3 ($J_{AF} = 1.5 \text{ meV}$, $T_N = 141 \text{ K}$). Полученные результаты не распространялись на область $y = 0.5$. Полные энергии всех антиферромагнитных конфигураций минимизировались по углу θ , в результате чего для каждого $y < 0.5$ находилась равновесная магнитная конфигурация.

Энергия, приходящаяся на один атом марганца G фазы, вычислялась как

$$E_G \left(x, \frac{\theta}{2} \right) = -3J_{AF}S^2 \cos(\theta) + \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \varepsilon n_G \left(\varepsilon, \cos \frac{\theta}{2} \right) d\varepsilon, \quad (10)$$

где $S = 3/2$, ε_F — уровень Ферми, а $n_G(\varepsilon, \cos \theta/2)$ — нормированная плотность состояний G фазы, J_{AF} — обменный параметр модели Гейзенберга для ближайших соседей. Плотность состояний находилась суммированием по соответствующей ЗБ спектра $\varepsilon(\mathbf{k}, \cos \theta/2)$, вычисленного путем диагонализации матрицы гамильтониана G структуры. Аналогичным образом вычислялись полные энергии всех остальных магнитных структур. При этом в (10) первое слагаемое равнялось $-J_{AF}S^2(1 + 2 \cos(\theta))$ для C , $+J_{AF}S^2(2 + \cos(\theta))$ для A и $+3J_{AF}S^2$ для F фазы.

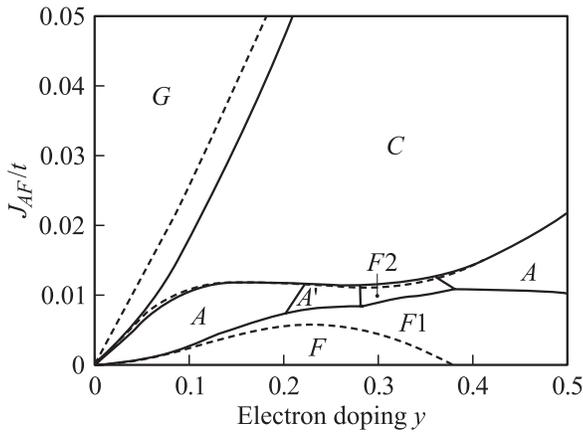


Рис. 15. Фазовая диаграмма манганитов в координатах $(y, J_{AF}/t)$, построенная с учетом расщепления e_g уровня для $J_H = 1.7t$. В узкой области $y = 0.21-0.28$ равновесной магнитной конфигурацией является скошенная A -фаза, обозначенная на рисунке как A' . Ферромагнитная фаза $F2$ возникает из расщепленной фазы C , ферромагнитная фаза $F1$ — из расщепленной фазы A . Фазы C и A коллинеарные, фаза G скошенная. Чередование фаз $G-C-A$ совпадает с наблюдаемым на эксперименте. Пунктирная линия — коллинеарное приближение.

В отсутствии свободных электронов магнитные фазы в порядке возрастания их магнитных энергий располагаются как G, C, A и F . С ростом y в результате конкуренции между кинетической и магнитной энергиями системы реализуется одно из возможных магнитных состояний. Без учета расщепления e_g уровня коллинеарная фаза A существует только в узкой области электронной концентрации вблизи $y = 0.2$ при очень большом значении параметра J_H/t . В широкой области значений J_{AF} и y равновесной магнитной структурой является ферромагнитная фаза. В этом приближении, которое воспроизводит результаты работы [60], „правильное“ чередование фаз $G-C-A$ с ростом y может наблюдаться лишь в довольно узком интервале $0.033 < J_{AF}/t < 0.043$ при очень больших значениях J_{AF} . Скашивание магнитных подрешеток только ухудшает ситуацию, так как на фазовой диаграмме остаются только G, F и A фазы (см. [58]).

На рис. 15 в координатах $(y, J_{AF}/t)$ представлена фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$ в области $y = 0-0.5$ с расщеплением e_g уровня $2\Delta = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ для $J_H/t = 1.7$, характерного для CaMnO_3 при $t = 0.15 \text{ eV}$. Расщепление полагалось пропорциональным электронной концентрации и таким, чтобы при $y = 1$ оно равнялось величине, типичной для расщепления ЯТ в LaMnO_3 : $\varepsilon_{d\alpha} = \pm 1.5ty$ для A структуры и $\varepsilon_{d\alpha} = -(\pm 1.5ty)$ для C структуры. Верхний знак соответствовал $|z^2\rangle$ -орбитали, а нижний — $|x^2 - y^2\rangle$ -орбитали. Таким образом, в A фазе преимущественно заполняется $|x^2 - y^2\rangle$ -орбиталь, а в C фазе — $|z^2\rangle$ -орбиталь e_g уровня.

Штриховыми линиями на рисунке показаны границы фаз в коллинеарном приближении. Минимизация по углу θ впервые приводит к тому, что при малых значениях $0.006 < J_{AF}/t < 0.01$ в узкой области $y = 0.21-0.28$ равновесной магнитной конфигурацией является скошенная A фаза, обозначенная на рисунке как A' . С ростом y эта фаза переходит в ферромагнитную фазу $F2$, возникшую из расщепленной C фазы. Чуть ниже $F2$ существует ферромагнитная фаза $F1$, возникшая из расщепленной A фазы. В этой области параметров полная энергия нерасщепленной ферромагнитной фазы F оказывается больше полной энергии фаз $F1$ или $F2$.

В области реальных значений $0.012 < J_{AF}/t < 0.02$ чередование магнитных фаз $G-C-A$ и положение межфазных границ хорошо согласуются с экспериментом. Скашивание магнитных подрешеток не меняет качественного вида фазовой диаграммы, а лишь сдвигает границу между G и C фазами.

Возможность частичного снятия вырождения e_g уровня при малом электронном легировании хотя и допускалась рядом авторов, но ранее не рассматривалась ввиду малой концентрации ионов Mn^{3+} . Расчеты [58] показали, однако, качественную перестройку фазовых диаграмм при учете расщепления e_g уровня, обусловленную изменением спектра носителей $\varepsilon(\mathbf{k})$ в тетрагональных G, C и A структурах. Для коллинеарных структур расщепление уровня не приводит к снятию двукратного вырождения энергетических зон в симметричных направлениях ЗБ. Вырождение снимается в результате скашивания соседних спинов, принадлежащих различным подрешеткам. При этом нижние зоны в случае C и A структур наименее чувствительны к скашиванию, что качественно объясняет наблюдаемую на эксперименте коллинеарность этих фаз. Только введение расщепления e_g уровня и задание для каждой АФ структуры определенного типа орбитального упорядочения позволяет с ростом концентрации электронов получить „правильное“ чередование фаз $G-C-A$ для реальных значений параметров J_H/t и J_{AF}/t .

Таким образом, в [58,59] показано, что учет орбитального вырождения не только изменяет спектр носителей $\varepsilon(\mathbf{k})$ при переходе от одной магнитной структуры к другой, но и влияет на условия возникновения либо коллинеарных, либо скошенных (A, G, C и F) магнитных структур, отвечающих минимуму полной энергии. Как уже отмечалось, ранее [48,60,61] для расчета кинетической энергии A, G и C структур использовался модифицированный спектр $\varepsilon(\mathbf{k})$ ферромагнитного (F) упорядочения, что приводило к недостаточно корректному описанию экспериментальной ситуации.

Следующий шаг в изучении двухподрешеточной модели манганитов был сделан в [50,62,63], где тип орбитального упорядочения, зависящий от искажений кислородного октаэдра, не задавался, а находился в результате минимизации полной энергии по углу θ и еще по двум углам орбитального внутриаомного смешивания θ_i^0 . Для этого использовался произвольный

атомный базис $|\alpha\rangle_i$ и $|\beta\rangle_i$, связанный с исходным базисом преобразованием

$$\begin{pmatrix} |\alpha\rangle_i \\ |\beta\rangle_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i^o}{2} & \sin \frac{\theta_i^o}{2} \\ -\sin \frac{\theta_i^o}{2} & \cos \frac{\theta_i^o}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1\rangle_i \\ |2\rangle_i \end{pmatrix}. \quad (11)$$

В данном преобразовании θ_i^o — угол внутриатомного орбитального смешивания на атоме с номером i . После преобразования интеграл перескока $t_{ij\alpha\beta}$ зависит уже от углов θ_{ij} , θ_i^o и θ_j^o . Поскольку в работе рассматривались только антиферромагнитные структуры, состоящие из двух магнитных подрешеток, возможные типы орбитального порядка (ОП) совпадали с типами магнитных конфигураций (A , G , C , F и др.). Орбитальная „ферромагнитная“ F структура соответствовала всего лишь одному углу смешивания θ_i^o на всех узлах рассматриваемой системы. В „антиферромагнитных“ орбитальных A , G и C структурах каждой подрешетке отвечал свой угол орбитального смешивания θ_1^o и θ_2^o , а сами подрешетки определялись так же, как и для магнитных конфигураций.

В случае орбитального смешивания в гамильтониан (1) необходимо добавить слагаемое, отвечающее ЯТ расщеплению e_g уровня

$$H_{JT} = \sum_{i\sigma} \Delta_i \cdot (d_{i\alpha\sigma}^+ d_{i\beta\sigma}^+) \begin{pmatrix} \cos \theta_i^o & \sin \theta_i^o \\ \sin \theta_i^o & -\cos \theta_i^o \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{i\alpha\sigma} \\ d_{i\beta\sigma} \end{pmatrix}. \quad (12)$$

Без этого члена в гамильтониане (1) энергия системы вырождена относительно ФМОП, которому соответствует минимум полной энергии. Однако при учете ЯТ расщепления e_g уровня электронная часть полной энергии системы начинает зависеть от орбитального порядка (значений θ_1^o и θ_2^o) также и в случае $\theta_1^o = \theta_2^o$. Известно, что в соединении $(\text{La-Nd})_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [64] для значений $x = 0.52-0.62$ экспериментально наблюдалась АФМ A структура с преимущественным заполнением орбиталей типа $|2\rangle$. Очевидно [65], что в магнитной A фазе расщепление подзон, определяемое как $2\Delta = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$, будет положительно, а в магнитной C фазе — отрицательно. Поэтому расщепление 2Δ для A и C структур выбиралось пропорциональным y таким образом, чтобы в предельном случае $y = 1(x = 0)$ получить значение $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 0.3-0.5$ eV [56] для A фазы LaMnO_3 .

Численные расчеты полных энергий манганитов в данной модели были проведены аналогично тому, как это было сделано ранее в [58]. Полные энергии всех конфигураций минимизировались по соответствующим углам θ_{ij}^o и θ_i^o , в результате чего для каждого значения электронной концентрации определялись равновесные магнитная и орбитальная структуры.

На рис. 16 показана зависимость спектра $\varepsilon(\mathbf{k})$ магнитных A и C фаз от типа их ОП. Без расщепления e_g уровня зонная структура не зависит от углов орбитального смешивания. При расщеплении этого уровня

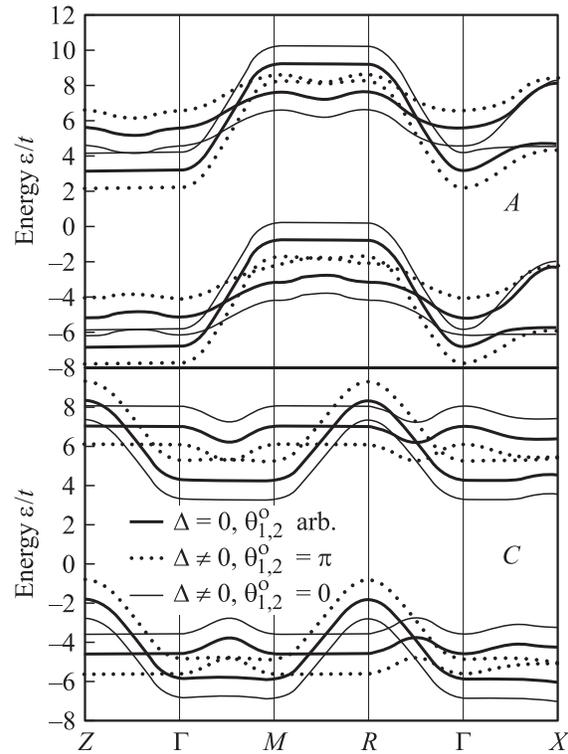


Рис. 16. Зависимость нижних энергетических зон $\varepsilon(\mathbf{k})$ магнитных A и C фаз от типа их ОП. Без расщепления e_g уровня зонная структура (жирная сплошная линия) не зависит от углов орбитального смешивания. Точками и тонкой линией показаны энергетические зоны при расщеплении этого уровня для ОП типа $|x^2 - y^2\rangle$ и $|3z^2 - r^2\rangle$ соответственно. Очевидно, что для магнитной A структуры выгоден ОП типа $|x^2 - y^2\rangle$. Для C структуры ситуация обратная.

для антиферромагнитной A структуры ферромагнитное орбитальное упорядочение типа $|x^2 - y^2\rangle$ выгоднее, чем ферромагнитное орбитальное упорядочение типа $|3z^2 - r^2\rangle$. Для C структуры ситуация обратная.

Результирующие фазовые диаграммы в координатах $(y, J_H/t)$ и $(y, J_{AF}/t)$ с оптимизацией по одному межспиновому и двум орбитальным углам представлены на рис. 17 для значений: $J_H/t = 2.5$ (b), $J_{AF}/t = 0.016$ (a), $\Delta/t = 1.5y$. Все скошенные фазы помечены штрихом. В скошенной фазе G' реализуется ФМ ОП типа $|3z^2 - r^2\rangle$ ($\theta_i^o = 0$), который трехкратно вырожден, так как той же самой энергии соответствуют ОП типа $|3y^2 - r^2\rangle$ ($\theta_i^o = 2\pi/3$) и ОП типа $|3x^2 - r^2\rangle$ ($\theta_i^o = 4\pi/3$). Фаза C коллинеарная за исключением небольшой области C' с ФМ ОП $|3z^2 - r^2\rangle$. Большинству магнитных фаз соответствует ферромагнитный орбитальный порядок. Исключение составляет коллинеарная ФМ фаза с АФМ ОП типа A ($\theta_{1,2}^o = \pm\pi/2$), обозначенная на рисунке, как F_a .

В области значений $0.013 < J_{AF}/t < 0.02$ чередование магнитных фаз и положение межфазных границ хорошо согласуются с экспериментом.

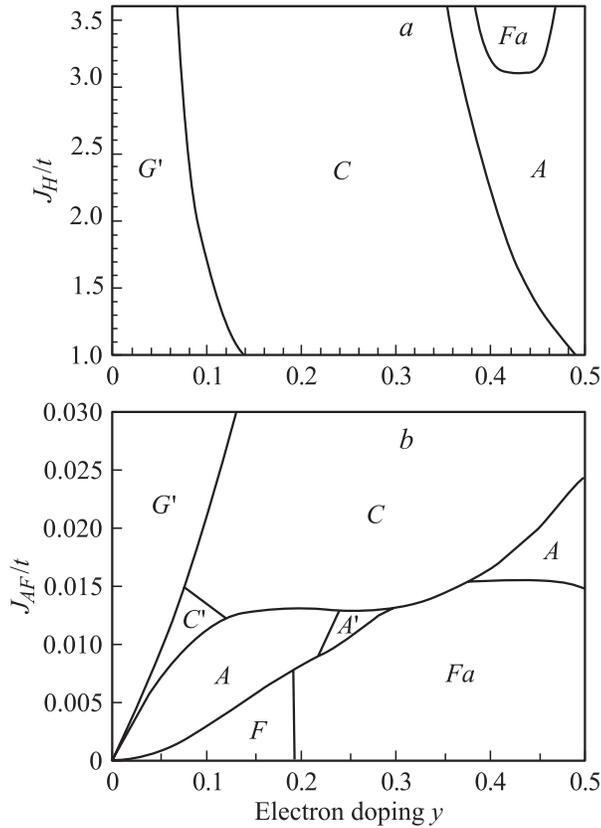


Рис. 17. Фазовые диаграммы в координатах $(y, J_H/t)$ и $(y, J_{AF}/t)$ с оптимизацией по одному межспиновому и двум орбитальным углам, рассчитанные для значений: $J_H/t = 2.5$ (b), $J_{AF}/t = 0.016$ (a), $\Delta/t = 1.5y$.

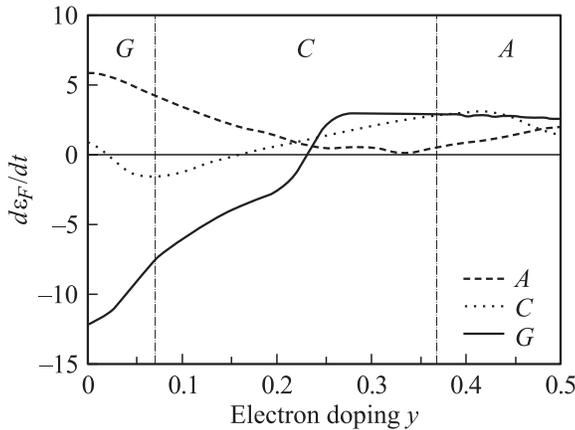


Рис. 18. Зависимости dE_F/dy от y для различных магнитных фаз [63]. Вертикальными линиями разделены области, в которых равновесными магнитными фазами являются G , C и A . $J_{AF} = 0.015t$

Кроме полных энергий в [63] рассчитывалась и обратная сжимаемость $k^{-1} \sim dE_F/dy$, пропорциональная первой производной уровня Ферми по концентрации. Зависимости dE_F/dy от y для различных магнитных фаз показаны на рис. 18. Там же показаны области электронно-

го легирования, в которых основными фазами являются соответственно G , C и A . Известно (см., например, [6]), что отрицательное значение производной свидетельствует о возможности возникновения в системе фазового разделения. Оказалось, что электронное фазовое разделение возможно только в G фазе для $0 < y < 0.07$ и в C фазе для $0.07 < y < 0.15$. При $y > 0.15$ обратная сжимаемость фазы C становится положительной. Для фазы A обратная сжимаемость положительна для всех y . Фазовое разделение в скошенной G структуре, скорее всего, приведет к образованию обогащенных электронами ФМ „кластеров“ на фоне обедненной электронами коллинеарной G фазы. На какие фазы может распасться C структура остается пока неясным. Для ответа на этот вопрос необходимы дополнительные теоретические расчеты. Качественно полученная теоретическая картина соответствует экспериментальным наблюдениям эффектов фазового разделения в манганитах для $0.07 < y < 0.15$ [46,66]. Тем не менее утверждение о возникновении фазового разделения в манганитах при малых концентрациях электронов нельзя считать окончательным из-за целого ряда сделанных приближений. Основным из этих упрощений в рассмотренном теоретическом подходе является пренебрежение межатомным кулоновским отталкиванием, которое должно способствовать возникновению однородного распределения заряда.

4.3. Фазовые диаграммы четырехподрешеточной модели манганитов в методе сильной связи. Как уже неоднократно отмечалось, кристаллическая структура большинства манганитов содержит четыре атома марганца в элементарной ячейке. Поэтому корректный расчет зонной структуры и кинетической энергии носителей в методе сильной связи требует для манганитов рассмотрения в \mathbf{k} -пространстве матриц гамильтониана размером не менее 16×16 для всех вариантов магнитного упорядочения (C_xA_z , $G_zA_yF_x$... в $Pnma$ и др.).

В этом случае матрица гамильтониана системы может быть, как и ранее, задана в виде

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} H_{11}(\mathbf{k}) & H_{12}(\mathbf{k}) & H_{13}(\mathbf{k}) & 0 \\ H_{21}(\mathbf{k}) & H_{22}(\mathbf{k}) & 0 & H_{24}(\mathbf{k}) \\ H_{31}(\mathbf{k}) & 0 & H_{33}(\mathbf{k}) & H_{34}(\mathbf{k}) \\ 0 & H_{42}(\mathbf{k}) & H_{43}(\mathbf{k}) & H_{44}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (13)$$

где матрицы H_{ij} описывают взаимодействие между ближайшими ионами Mn в решетке, показанной на рис. 1.

Если заранее не накладывать никаких ограничений на возможные типы магнитных и орбитальных структур, то для каждого атома марганца в элементарной ячейке необходимо задать три угла θ_i^s , φ_i и θ_i^o , которые определяют направление локального спина и тип орбитального смешивания. Для атома с номером i в качестве локального атомного базиса следует использовать спиноры $|\alpha\rangle'$ и $|\beta\rangle'$, связанные с атомными орбиталями (11)

известным преобразованием

$$\begin{pmatrix} |\gamma\rangle_{i\uparrow}' \\ |\gamma\rangle_{i\downarrow}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i^s}{2} & i \sin \frac{\theta_i^s}{2} \exp(-i\varphi_i) \\ -i \sin \frac{\theta_i^s}{2} \exp(i\varphi_i) & \cos \frac{\theta_i^s}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\gamma\rangle_{i\uparrow} \\ |\gamma\rangle_{i\downarrow} \end{pmatrix}. \quad (14)$$

В (14) штрихами обозначены компоненты спинора в локальной системе координат, стрелками указаны проекции электронного спина на произвольную выделенную ось, $\gamma = \alpha, \beta$. В локальном базисе интеграл перескока между одинаковыми орбиталями соседних атомов марганца будет иметь вид (см. [5])

$$t_{ij\alpha\alpha}^{\uparrow\uparrow} = \langle \alpha_i^{\uparrow} | \alpha_j^{\uparrow} \rangle = t_{ij\alpha\alpha} [\cos(\theta_i/2) \cos(\theta_j/2) + \sin(\theta_i/2) \sin(\theta_j/2) e^{i(\varphi_i - \varphi_j)}]. \quad (15)$$

Аналогичным образом легко получить все остальные интегралы перескока и задать явный вид матрицы гамильтониана (13) для произвольной спиновой и орбитальной структуры четырех марганцевых подрешеток манганитов. Ранее при построении матриц гамильтониана для двух подрешеток фактически использовались выражения типа (15), в котором все азимутальные углы считались одинаковыми, а возможные типы магнитных структур могли быть только коллинеарными или компланарно скошенными.

Спектр носителей и их кинетическая энергия в данном подходе зависят от двенадцати параметров, которые и определяют основное состояние системы. В отсутствие магнитной анизотропии спиновая структура не фиксирована относительно кристаллографических осей. Если задать произвольно направление спина одного из четырех атомов марганца и точку отсчета азимутального угла φ относительно этого атома, то число варьируемых параметров (углов) уменьшается до девяти. Очевидно, что все рассмотренные выше матрицы гамильтониана двухподрешеточной модели можно получить из матрицы общего вида (13). Однако, если ранее все расчеты ограничивались одним лишь ФМ орбитальным порядком, в данной модели тип ОП (A, C и пр.) не задается, а определяется минимумом полной энергии. В отличие от предыдущих моделей в рассматриваемой модели возможны два типа скашивания магнитных моментов. Наряду с обычным межподрешеточным скашиванием теперь может возникать спиновое и орбитальное скашивание внутри каждой подрешетки.

Фазовая диаграмма, рассчитанная в модели с четырьмя атомами марганца в элементарной ячейке [67], показана на рис. 19. Несмотря на существование большого числа близких по энергии локальных минимумов, для всех магнитных фаз удалось определить абсолютные минимумы энергии, которые оказались не вырожденными. В общих чертах полученная диаграмма напоминает фазовую диаграмму двухподрешеточной модели,

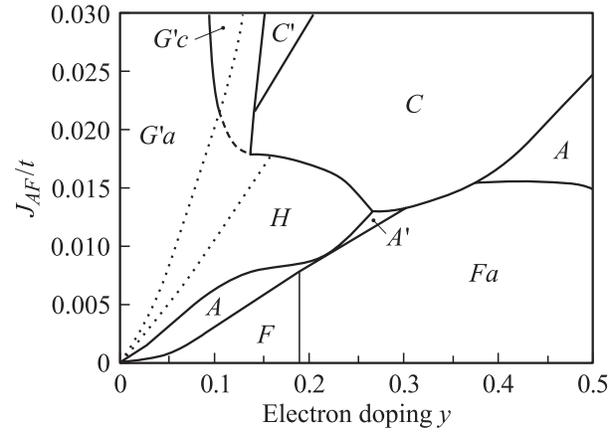


Рис. 19. Фазовая диаграмма модели с четырьмя атомами марганца в элементарной ячейке [68]. Большими буквами обозначены магнитные структуры, маленькими — орбитальные. Все скошенные фазы помечены штрихом. Старые фазы: A и C — коллинеарные АФМ структуры с ФМОП типа $|x^2 - y^2\rangle$ и $|3z^2 - r^2\rangle$ соответственно; A' — A структура с ФМОП и межподрешеточным скашиванием; F — трехкратно вырожденная по ФМОП, а Fa — ФМ с АФМОП типа A ($\pi/2, -\pi/2$). Новые фазы: C' — C структура с ФМОП типа $|3z^2 - r^2\rangle$ с внутривподрешеточным спиновым скашиванием; $G'a$ и $G'c$ — компланарные скошенные по спину G структуры с АФМОП A и C типа соответственно.

несмотря на то, что в расчетах никаких ограничений на возможные типы магнитного и орбитального порядка не существовало. Тем не менее все равновесные магнитные фазы в четырехподрешеточной модели оказываются либо коллинеарными, либо компланарными. Отдельно были выполнены расчеты полных энергий всех возможных в $Pnma$ неприводимых представлений, что является частным случаем модели с четырьмя атомами марганца в элементарной ячейке. Эти расчеты также показали, что минимальной энергией обладают компланарные магнитные структуры данной пространственной группы. Все некопланарные магнитные структуры в $Pnma$ оказываются энергетически невыгодными.

Фазы A и C — это хорошо известные коллинеарные АФМ структуры с ФМОП типа $|x^2 - y^2\rangle$ и $|3z^2 - r^2\rangle$ соответственно. Небольшая центральная область A' — это та же A структура с ФМОП, но с небольшим межподрешеточным скашиванием. Фаза F — как и ранее, ФМ с трехкратно вырожденным ФМОП, а Fa — ФМ с АФМОП типа A ($\pi/2, -\pi/2$). Остальные фазы на диаграмме являются новыми. Фаза C' — спиновая C структура с ФМОП типа $|3z^2 - r^2\rangle$, но с внутривподрешеточным спиновым скашиванием. Фазы $G'a$ и $G'c$ — компланарные скошенные по спину G структуры с АФМОП A и C типа соответственно. Спиновое скашивание в этих фазах можно описать двумя углами $\gamma = \theta_{14}(\theta_{12})$ и $\eta = \theta_{13} = \theta_{24}$, которые являются углами межподрешеточного и внутривподрешеточного скашивания относительно G структуры. По-

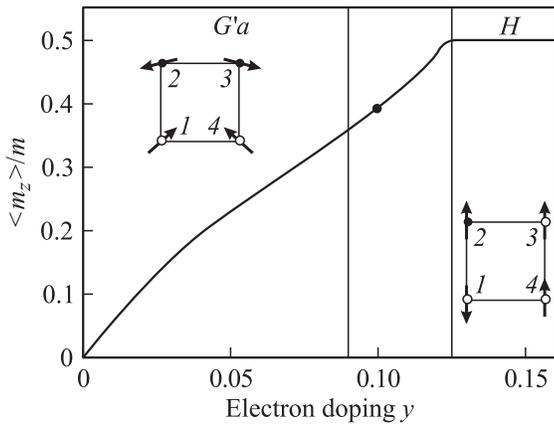


Рис. 20. Зависимость от уровня легирования y среднего по ячейке ферромагнитного момента $\langle m_z \rangle / m$ для значений $J_{AF} = 0.015t$, $J_H = 2.5t$ и $\Delta = 1.5ty$. Здесь $m = 3\mu_B$ — магнитный момент иона Mn^{4+} . Точкой отмечено экспериментальное значение ферромагнитной компоненты в $Ho_{0.1}Ca_{0.9}MnO_3$ [47].

добная спиновая конфигурация не может быть описана углами θ_{xy} и θ_z [48,55], которые описывают только скашивание A ($y = \theta_z = \theta_{12} = \theta_{34}$, $\eta = \theta_{xy} = \theta_{14} = \theta_{23}$) и C ($\eta = \theta_z = \theta_{12} = \theta_{34}$, $\gamma = \theta_{xy} = \theta_{14} = \theta_{23}$) типов. Если ось, вдоль которой в $G'a$ структуре возникает магнитный момент, совпадает с одной из кристаллических осей, то магнитная и орбитальная структуры будут описываться моноклинной пространственной группой $P2_1/b$, являющейся подгруппой $Pbnm$. С увеличением концентрации электронов в фазе $G'a$ возникают триклинные искажения, которые приводят к плавному переходу этой фазы в новую коллинеарную ферромагнитную H фазу (рис. 20), в которой один из спинов направлен противоположно остальным трем. В этой фазе каждый из атомов марганца имеет коллинеарное окружение: G для атома 1, A для атома 2, F для атома 3 и C для атома 4.

На рис. 20 показана зависимость от уровня легирования среднего по ячейке локального ферромагнитного момента $\langle m_z \rangle / m$ для значений $J_{AF} = 0.015t$, $J_H = 2.5t$, и $\Delta = 1.5ty$. Этот магнитный момент, приходящийся на один ион Mn^{4+} , достигает максимального значения $0.5m_{Mn^{4+}} = 1.5\mu_B$ в H фазе, а затем при $y > 0.25$ обращается в нуль. Подобное поведение спонтанной намагниченности наблюдалось и на эксперименте [68], где намагниченность с ростом y сначала росла, а затем вблизи $y = 0.2$ обращалась в нуль. Удивительно, что теоретическое значение $\langle m_z \rangle / m$ при $y = 0.1$ совпадает с экспериментальным значением ферромагнитной компоненты в $Ho_{0.1}Ca_{0.9}MnO_3$ [47], несмотря на то, что магнитная структура этого соединения некомпланарная. Сравнение теоретической кривой с данными по намагниченности манганитов самария и празеодима затруднительно, так как основное состояние этих соединений при малых концентрациях электронов является неоднородным (см. [46,66]).

Таким образом, модель двойного обмена для e_g электронов вместе с моделью Гейзенберга для локализованных t_{2g} электронов в области значений параметров $0.018 < J_{AF}/t < 0.022$ и $J_H = 2.5t$ и $\Delta = 1.5ty$ для кристаллической структуры манганитов с четырьмя атомами марганца в элементарной ячейке также предсказывает чередование магнитных фаз $G-C-A$. Для значений $J_{AF}/t < 0.018$ и $y < 0.28$ рассмотренная модель допускает существование новой коллинеарной фазы H .

5. Заключение

Первоочередной задачей данного обзора являлась демонстрация того, что вырожденная модель двойного обмена, учитывающая расщепление e_g уровня марганца, качественно правильно описывает основное состояние манганитов при $T = 0K$ в области их электронного легирования. Несмотря на ряд упрощений, сделанных при выборе гамильтониана системы, DE -модель позволяет получить наблюдаемое на эксперименте при низких температурах для большинства манганитов многообразие магнитных фаз, их чередование $G-C-A$ с ростом электронного легирования, а также предсказать возможные типы орбитального упорядочения и их связь с магнитной структурой. Вычисленный в методе сильной связи спектр носителей заряда $\epsilon(\mathbf{k})$ в дальнейшем может быть использован для описания оптических и фотоэмиссионных свойств манганитов и моделирования эффектов электронного фазового разделения.

Понятно, каким образом следует обобщать модель с тем, чтобы она позволила проводить не только качественное, но и количественное сравнение с экспериментом для конкретных соединений и при отличных от нуля температурах. Для этого при выборе гамильтониана необходимо учесть кулоновские взаимодействия и перенормировку межатомного обмена между локализованными t_{2g} электронами за счет e_g электронов. Кроме того, при задании кристаллической структуры манганитов наряду с марганцевой подрешеткой необходимо ввести в рассмотрение подрешетку, образованную редкоземельными элементами. В рамках метода сильной связи это не намного усложнит расчет и позволит получить фазовые диаграммы конкретных манганитов редкоземельных элементов.

Автор выражает глубокую признательность В.В. Дериглазову за полезные обсуждения и помощь, оказанную при написании данного обзора.

Список литературы

- [1] Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides / Ed. by C.N.R. Rao, B. Raveau. World Scientific, Singapore (1998).
- [2] J. Coey, M. Viret, S. Molnar. Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
- [3] M.B. Salamon, M. Jaime. Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- [4] К.И. Кутель, Д.И. Хомский. УФН **136**, 4, 621 (1982).

- [5] Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин. УФН **171**, 2, 121 (2001).
- [6] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. УФН **171**, 6, 577 (2001).
- [7] G.H. Jonker, J.H. Van Santen. *Physica* **16**, 337 (1950).
- [8] E.O. Wollan, W.C. Koehler. *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [9] C. Zener. *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [10] P.W. Anderson, H. Hasegawa. *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [11] S. Mori, C.H. Chen, S.W. Cheong. *Nature (London)* **392**, 473 (1998).
- [12] R. Maezono, S. Ishihara, N. Nagaosa. *Phys. Rev.* **B57**, R13993 (1998).
- [13] C. Mitra, P. Raychaudhuri, K. Dörr, K.H. Müller, L. Schultz, P.M. Oppeneer, S. Wirth. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 017 202 (2003).
- [14] H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, H. Yoshizawa. *Phys. Rev.* **B53**, 14 709 (1996).
- [15] В.Е. Найш. ФММ **85**, 6, 5 (1998).
- [16] E.F. Bertaut, F. Forrat. *J. Phys. Radium.* **17**, 129 (1956).
- [17] H.L. Yakel, W.C. Koehler, E.F. Bertaut, E.F. Forrat. *Acta Cryst.* **16**, 957 (1963).
- [18] A. Waintal, J. Chenavas. *Mat. Res. Bull.* **218**, 819 (1967).
- [19] E.F. Bertaut. In: *Magnetism* / Ed. by G.T. Rado, H. Suhl. Academic Press, N.Y. (1963). Vol. III. Ch. 4.
- [20] *International Tables for Crystallography* / Ed. by T. Hahn. Vol. A. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland (1983).
- [21] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica* **B192**, 55 (1993).
- [22] F. Izumi. In: *The Rietveld Method* / Ed. by R.A. Young. Oxford University Press, Oxford (1993). Ch. 13.
- [23] G.J. Snyders, C.H. Booth, F. Briges, R. Hiskes, S. DiCarolis, M.R. Beasley, T.H. Geballe. *Phys. Rev.* **B55**, 6453 (1997).
- [24] H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, B. Battlog. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
- [25] Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3184 (1996).
- [26] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
- [27] Y. Moritomo, T. Akimoto, A. Nakamura, K. Ohoyama, M. Ohashi. *Phys. Rev.* **B58**, 5544 (1998).
- [28] H. Fujishiro, T. Fukase, M. Ikebe. *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2582 (1998).
- [29] P.C. Radaelli, D.E. Cox, L. Capogna, S.W. Cheong, M. Marezio. *Phys. Rev.* **B59**, 14 440 (1999).
- [30] S. Mori, C.H. Chen, S.W. Cheong. *Nature (London)* **392**, 473 (1998).
- [31] M. Pisas, G. Kallias, M. Hoffmann, D.M. Többens. *Phys. Rev.* **B65**, 064 413 (2002).
- [32] С. Крупичка. Физика ферритов. Т. 1. Мир, М. (1976). 351 с.
- [33] J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, A. Loidl. *Phys. Rev.* **B66**, 094 410 (2002).
- [34] S.L. Yuan, Y. Jiang, X.Y. Zeng, W.Y. Zhao, Y.P. Yang, J.P. Qian, G.Q. Zhang, F. Tu, C.Q. Tang. *Phys. Rev.* **B62**, 11 347 (2000).
- [35] Z. Jirák, S. Krupička, Z. Šimša, M. Dlouhás, V. Vratislav. *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1985).
- [36] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. *Phys. Rev.* **B60**, 12 191 (1999).
- [37] A. Maignan, C. Martin, F. Damay, B. Raveau, J. Hejtmanek. *Phys. Rev.* **B58**, 2758 (1998).
- [38] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, Z. Jirak, A. Kurbakov, V. Trounov, G. Andre, F. Bouree. *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 184 (1999).
- [39] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, Z. Jirak, M.M. Savosta, A. Kurbakov, V. Trounov, G. Andre, F. Bouree. *Phys. Rev.* **B62**, 6442 (2000).
- [40] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, M. Ohashi. *Phys. Rev.* **B60**, 9506 (1999).
- [41] F. Millange, S. de Brion, G. Chouteau. *Phys. Rev.* **B62**, 5619 (2000).
- [42] F. Damay, N. Nguyen, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. *Solid Stat. Commun.* **98**, 997 (1996).
- [43] С.М. Дунаевский, А.Л. Малышев, В.В. Попов, В.А. Трунов. ФТТ **39**, 1831 (1997).
- [44] С.М. Дунаевский, А.И. Курбаков, В.А. Трунов, Д.Ю. Чернышов, В.В. Попов, В.В. Чернышев, X. Родригес-Карвахаль. ФТТ **40**, 1271 (1998).
- [45] I.D. Luzyanin, V.A. Ryzhov, D.Yu. Chernyshov, A.I. Kurbakov, V.A. Trounov, A.V. Lazuta, V.P. Khavronin, I. Larionov, S.M. Dunaevsky. *Phys. Rev.* **B64**, 094 432 (2001).
- [46] R. Mahendiran, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau. *Phys. Rev.* **B62**, 11 644 (2000).
- [47] K. Hagborn, D. Hohlwein, J. Ihringer, K. Knorr, W. Prandl, H. Ritter, H. Schmid, Th. Zeiske. *Eur. Phys. J.* **B11**, 243 (1999).
- [48] J. van den Brink, D.I. Khomskii. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1016 (1999).
- [49] С.М. Дунаевский. ФТТ **43**, 2161 (2001).
- [50] T. Ohsawa, J. Inoue. *Phys. Rev.* **B65**, 134 442 (2002).
- [51] S. Satpathy, Z.S. Popović, F.R. Vukajlović. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 960 (1996).
- [52] P.G. de Gennes. *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [53] E.L. Nagaev. *Sov. Phys. JETP* **30**, 693 (1970).
- [54] H. Shiba, R. Shina, A. Takahashi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 9, 41 (1997).
- [55] I.V. Solovyev, K. Terakura. *Phys. Rev.* **B63**, 174 425 (2001).
- [56] J.W. Liu, Z. Zeng, Q.Q. Zheng, H.Q. Lin. *Phys. Rev.* **B60**, 12 968 (1999).
- [57] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 1. Мир, М. (1983). 381 с.
- [58] С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов. ФТТ **44**, 2169 (2002).
- [59] S.M. Dunaevsky, V.V. Deriglazov. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 283 (2003).
- [60] G. Venkateswara Pai. *Phys. Rev.* **B63**, 064 431 (2001).
- [61] Liang-Jian Zou. *Phys. Rev.* **B63**, 155 103 (2001).
- [62] С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов. ФТТ **45**, 714 (2003).
- [63] S.M. Dunaevsky, V.V. Deriglazov. *Phys. Rev.* **B67**, 014 409 (2003).
- [64] T. Akimoto, Y. Maruyama, Y. Moritomo, A. Nakamura, K. Hirota, K. Ohoyama, M. Ohashi. *Phys. Rev.* **B57**, R5594 (1998).
- [65] R. Maezono, S. Ishihara, N. Nagaosa. *Phys. Rev.* **B58**, 11 583 (1998).
- [66] P.A. Algarabel, J.M. De Teresa, B. Garsia-Landa, L. Morellon, M.R. Ibarra, C. Ritter, R. Mahendiran, A. Maignan, M. Hervieu, C. Martin, B. Raveau. *Phys. Rev.* **B65**, 104 437 (2002).
- [67] С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов. ФТТ **46**, 3 (2004)
- [68] J.J. Neumeier, J.L. Cohn. *Phys. Rev.* **B61**, 14 319 (2000).