

ОБ ИЗОТОПИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ В МАНГАНИТАХ (La-Pr-Ca)MnO₃

Н.М.Плакида¹⁾

Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

Поступила в редакцию 18 мая 2000 г.

Предлагается объяснение "гигантского" изотопического эффекта по кислороду для температуры Кюри T_C в соединении $(La_{0.75}Pr_{0.25})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ на основе модели, учитывающей близость ферромагнитного перехода к антиферромагнитной диэлектрической фазе. Для описания экспериментальных данных достаточно предположить лишь слабое электрон-фононное взаимодействие для свободных носителей заряда.

PACS: 75.30.Kz, 71.38.+i

В недавних экспериментах [1] был обнаружен "гигантский" изотопический эффект для температуры Кюри T_C в соединениях $(La_{1-y}Re_y)_{1-\delta}Ca_{\delta}MnO_3$ ($Re=Nd, Pr$). В частности, в соединениях $(La_{0.5}Nd_{0.5})_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ [2] и $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ (LPCM-0.75) [3, 4] изотопическое замещение кислорода ^{16}O на ^{18}O приводило к полному подавлению ферромагнитного (ФМ) перехода и обусловленного им перехода из полупроводниковой в металлическую фазу. Чтобы выяснить природу "гигантского" изотопического эффекта, в работах [5, 6] в соединении LPCM-0.75 было проведено частичное изотопическое замещение, $(^{16}O_{1-x}^{18}O_x)$. Исследование с помощью дифракции нейтронов [5] показало линейное понижение ФМ температуры Кюри T_C с ростом концентрации x изотопа ^{18}O :

$$T_C(x) \simeq T_C^0(1 - ax), \quad x \leq 0.6, \quad T_C^0 \simeq 120 \text{ К}, \quad a \simeq 0.56, \quad (1)$$

а измерение проводимости – линейное же понижение температуры T_{IM} перехода в металлическую фазу [6]:

$$T_{IM}(x) \simeq T_{IM}^0(1 - bx), \quad x \leq 0.4, \quad T_{IM}^0 \simeq 88 \text{ К}, \quad b \simeq 1.1. \quad (2)$$

Отмеченные эксперименты указывают на важную роль электрон-фононного взаимодействия делокализованных e_g электронов, ответственных за переход в ФМ проводящую фазу, с колебаниями ионов кислорода в решетке, среди которых обычно отмечают моды "дыхательного" типа или ян-теллеровские моды (см. обзор [7]). Однако при попытке описать "гигантский" изотопический эффект для T_C в этих соединениях в рамках общепринятой теории двойного обмена (см., например, обзор [8]) с учетом поляронного сужения зоны подвижных носителей [1, 9]:

$$T_C \simeq A\bar{t} = At \exp(-g^2), \quad (3)$$

необходимо предположить очень сильную связь, при которой поляроны должны полностью локализоваться. Здесь t – матричный элемент перескока для подвижных e_g электронов, а константа электрон-фононной связи $g^2 \simeq \lambda E_p / \hbar \omega_0 = \gamma \sqrt{M}$ определяется энергией полярона E_p и частотой соответствующего фонона $\omega_0 \propto 1/\sqrt{M}$

¹⁾ e-mail: plakida@thsun1.jinr.ru

константа $\lambda \leq 1$ зависит от дисперсии электрон-фононного взаимодействия) [10].
 действительно, согласно (3),

$$\Delta T_C / T_C \simeq \Delta \bar{t} / \bar{t} = \exp\{g^2(1 - \sqrt{18/16})\} - 1 \simeq -0.06 g^2, \quad (4)$$

и наблюдаемый сдвиг температуры Кюри в (1), $\Delta T_C / T_C \simeq 0.56$, можно получить лишь при $g^2 \simeq 9.4$.

В связи с этим в работе [4] была высказана гипотеза о близости температуры Кюри к температуре зарядового упорядочения T_{Co} в соединениях с большой концентрацией Pr, как в LPCM-0.75. Действительно, как показали недавние эксперименты [11–13], в соединениях LPCM- y с большим содержанием Pr ($y > 0.6$) при понижении температуры сначала наблюдается переход в зарядово-упорядоченную антиферромагнитную (АФМ) фазу, а затем уже переход первого рода с большим гистерезисом в ФМ фазу. Это указывает на близость АФМ и ФМ фаз.

В настоящей работе, учитывая экспериментально обнаруженную близость ФМ и АФМ переходов, мы предполагаем, что температура Кюри определяется конкуренцией двойного обмена для e_g электронов и косвенного АФМ обмена J_{AF} для t_{2g} электронов:

$$T_C = A(\bar{t} - t_c^F) = A\bar{t}(1 - t_c^F/\bar{t}), \quad (5)$$

где $t_c^F \propto J_{AF}$. В качестве теоретического обоснования этой модели укажем на расчет фазовой диаграммы в рамках модели двойного обмена при учете орбитального вырождения e_g электронов, их кулоновского отталкивания и косвенного АФМ обмена J_{AF} для локализованных t_{2g} электронов с суммарным спином $3/2$ [14]. В этих расчетах было показано, что при больших значениях J_{AF} ($J_{AF}/t \geq 0.04$ для нулевой температуры и концентрации носителей 0,5) происходит фазовый переход первого рода из ФМ в АФМ фазу. Отметим также недавнюю работу [15], где на основе расчетов методом Монте-Карло для конечных кластеров для модели двойного обмена с учетом косвенного АФМ обмена было найдено линейное подавление ФМ перехода с ростом J_{AF} .

В модели (5) три независимых параметра: At , g^2 , t_c^F/t . Два из них можно определить по данным для T_C и ΔT_C :

$$\frac{\Delta T_C}{T_C} = \frac{\Delta \bar{t} / \bar{t}}{1 - t_c^F / \bar{t}} = - \frac{0.06 g^2}{1 - t_c^F / \bar{t}}. \quad (6)$$

Для третьего параметра необходимо использовать некоторые теоретические оценки. В рамках модели двойного обмена для манганитов в формуле (3) $At \simeq z\delta t$, где $t \simeq 0.2$ эВ – матричный элемент перескока, $z = 6$ – число ближайших соседей и $\delta = 1 - n$ концентрация дырочных носителей (см., например, [16]).

Рассмотрим случай LPCM-0.75 при $\delta = 0.3$. Для состава ^{16}O при понижении температуры сначала наблюдается переход в зарядово-упорядоченную фазу при $T_{Co} \simeq 180$ К, затем переход в АФМ фазу при $T_N \simeq 150$ К и при $T_C(x=0) \simeq 120$ К переход в ФМ фазу [12, 13]. Следовательно, из отношения параметров T_C/At получим $\exp(-g^2) - t_c^F/t = T_C/At \simeq 0.03$. Малая величина этого параметра (за счет близости к переходу в АФМ фазу) позволяет естественным образом объяснить существенное понижение T_C по сравнению с его значением $T_C^0 = At \simeq 4000$ К в модели двойного обмена [16]. Для оценки зависимости матричного элемента перескока от концентрации

изотопов $^{18}\text{O}_x$ при частичном изотопическом замещении воспользуемся простейшим приближением среднего поля:

$$\bar{t}(x) = \bar{t}_{16}(1 - x) + \bar{t}_{18}x = \bar{t} + x\Delta\bar{t}, \quad (7)$$

где $\bar{t} = \bar{t}_{16}$, $\Delta\bar{t} = \bar{t}_{18} - \bar{t}_{16}$, $\bar{t}_{16(18)}$ – матричные элементы перескока для связи Mn–O–Mn, содержащей кислород $^{16(18)}\text{O}$. Это приближение (по параметру $1/z$), согласно (5), (7), дает экспериментально наблюдаемую линейную зависимость $T_C(x)$, что подтверждает его адекватность. Сопоставляя ее с выражением (1), находим уравнение для константы поляронной редукции в виде $g^2 \exp(-g^2) \simeq 0.27$, $g^2 \simeq 0.4$. Как видно, действительно “гигантское” изотопическое смещение $\Delta T_C/T_C \simeq -0.56$ (для изотопического показателя имеем $\alpha_O = -(\Delta T_C/T_C)/(\Delta M/M) \simeq 4.5$) можно объяснить в рамках предложенной модели при слабой электрон-фононной связи.

В заключение сделаем несколько общих замечаний. Другое объяснение изотопического эффекта было предложено в [17] на основе динамического эффекта Яна-Теллера, который приводит к двухъямному потенциалу для колебаний ионов кислорода и сильной редукции матричного элемента перескока для делокализованных e_g электронов: $t \simeq t_0 F$, $F = \exp(-\kappa^2)$. В этой модели также возникают определенные трудности при объяснении “гигантского” изотопического эффекта, поскольку параметр κ^2 должен быть аномально велик.

Предложенная модель может быть использована для анализа изотопического эффекта для температуры T_{co} при переходе в зарядово-упорядоченное состояние. Как показано в работе [14], последнее возникает при учете кулоновского отталкивания V для e_g электронов и может происходить как в АФМ, так и ФМ фазах, если отношение V/t превышает некоторое критическое значение. Поэтому учет поляронной перенормировки $\bar{t} = t \exp(-g^2)$ также приведет к изотопическому эффекту для температуры T_{co} (см., например, [9, 18]). В отличие от ФМ перехода, температура зарядового упорядочения падает с ростом ширины зоны (уменьшением отношения V/t) и может быть записана в виде

$$T_{co} = B(t_c^{co} - \bar{t}) = B\bar{t}(t_c^{co}/\bar{t} - 1), \quad (8)$$

где $t_c^{co} \propto V$. Анализ зависимости T_{co} и (положительного) изотопического сдвига $\Delta T_{co}/T_{co}$ может быть проведен аналогично приведенному выше.

В настоящей работе мы не учитываем экспериментально наблюдаемого расслоения на ФМ и АФМ фазы вблизи границы их сосуществования (см., например, [19]), в LPSM-y – при больших концентрациях Pr [5, 6]. Однако, как показывает нейтронная дифракция [13], размеры ФМ и АФМ фаз достаточно велики, чтобы их можно было рассматривать как макроскопические объекты.

Наконец отметим, что в предложенной модели влияние магнитного поля на ФМ переход (и изотопический эффект для T_C и T_{co}) может быть описано при учете стандартной в модели двойного обмена зависимости матричного элемента перескока $t(\cos \frac{1}{2}\theta_{ij})$ от угла θ_{ij} между спинами $S = 3/2$ на соседних узлах решетки (i, j) , который меняется под действием внешнего магнитного поля.

Хотя предложенная модель (5) носит феноменологический характер, в основе её лежит учёт характерного для манганитов взаимодействия двух электронных подсистем, делокализованных, e_g , и локализованных, t_{2g} , электронов. Первые из них являются причиной ФМ упорядочения, а вторые – АФМ порядка, что подтверждается во многих микроскопических расчетах. Более строгое теоретическое обоснование

предложенной модели предполагается провести в отдельной работе, обобщающей расчеты [14] на случай конечной температуры и произвольной концентрации носителей. В настоящее же время трудно предложить какое-либо другое объяснение “гигантского” изотопического эффекта, наблюдавшегося в недавних работах [2–6].

Автор благодарит А.М.Балагурова и Н.А.Бабушкину за ознакомление с результатами их экспериментальных исследований до публикации. Автор также признателен К.И.Кугелю и Д.И.Хомскому за полезные обсуждения. Работа выполнена при частичной поддержке INTAS (гранты # 97-0963, # 97-11066).

-
1. G.M.Zhao, K.Conder, H.Keller et al., *Nature (London)* **381**, 676 (1996).
 2. G.M.Zhao, H.Keller, J.Hoffer et al., *Solid State Comm.* **104**, 57 (1997).
 3. N.A.Babushkina, L.M.Belova, O.Yu.Gordenko et al., *Nature (London)* **391**, 159 (1998).
 4. N.A.Babushkina, L.M.Belova, V.I.Ozhogin et al., *J. Appl. Phys.* **83**, 7369 (1998).
 5. A.M.Balagurov et al. (unpublished).
 6. N.A.Babushkina et al. (unpublished).
 7. A.J.Millis, *Nature (London)* **392**, 147 (1998).
 8. D.I. Khomskii and G.A. Sawatsky, *Solid State Comm.* **102**, 87 (1997).
 9. Unjong Yu, Yu.V.Skrypnik, and B.I.Min, *Phys. Rev.* **B61**, 8936 (2000).
 10. N.S.Alexandrov and N.F.Mott, *Int. J. Mod. Phys.* **B8**, 2075 (1994).
 11. H.Y.Hwang, S-W. Cheong, P.G.Radaelli et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
 12. A.M.Balagurov, V.Yu.Pomyakushin, D.V.Sheptyakov et al., *Phys. Rev.* **B60**, 383 (1999).
 13. A.M.Balagurov, P.Fisher, V.Yu.Pomyakushin et al., *Physica* **B276-278**, 536 (2000).
 14. G.Jackeli, N.B.Perkins, and N.M.Plakida, *Phys. Rev.* **B62**, No 1, (1 July, 2000); arXiv:cond-mat/9910391.
 15. Hongsuk Yi, Jaejun Yu, and Sung-Ik Lee, arXiv:cond-mat/9910152.
 16. K.Kubo and A.Ohata, *J. Phys. Soc. Japn.* **33**, 21 (1972).
 17. V.Z.Kresin and S.A.Wolf, *Philosophical Magazine* **B76**, 241 (1997); *J. Appl. Phys.* **83**, 7357 (1998).
 18. M.Medarde, P.Lacorre, K.Conder et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2397 (1998).
 19. A.Moreo, S.Yunoki, and E.Dagotto, *Science* **283**, 2034 (1999).