

05,11

Существование спиновой и электронно-дырочной квантовых жидкостей в фрустрированных манганитах $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$

© Ф.Н. Буханько, А.Ф. Буханько

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
Донецк, Украина

E-mail: afbuhanko@mail.ru

(Поступила в Редакцию 17 июня 2014 г.

В окончательной редакции 3 декабря 2014 г.)

В системе самодопированных манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\delta \sim 0.1$, $0 \leq y \leq 1$) исследованы структурные, электронные и магнитные фазовые превращения в интервале температур 4.2–300 К, индуцированные изовалентным замещением La^{3+} редкоземельным ионом Sm^{3+} с меньшим радиусом. По данным рентгеноструктурного анализа найдено, что замещение $\text{La} \rightarrow \text{Sm}$ сопровождается сильным ростом искажений кристаллической решетки типа GdFeO_3 и ян-теллеровского типа. При температуре 300 К с ростом y обнаружены концентрационный фазовый переход из псевдокубической O^* -фазы в орторомбическую O' -фазу и s -образная аномалия параметра a кристаллической решетки при концентрациях $y \geq 0.4$, а также аномальный пик концентрационной зависимости электросопротивления $R(y)$ вблизи $y \approx 0.85$. По результатам измерений температурных зависимостей дс-намагниченности $M(T)$ построены магнитные $T-y-(r_A)$ -фазовые диаграммы $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ в интервале температур 4.2–250 К. В образцах с $y \geq 0.8$ обнаружены признаки плавления модулированных антиферромагнитных (АФМ) структур A - и CE -типа в виде аномального падения критической температуры перехода в фрустрированное АФМ-состояние и намагниченности образцов с ростом y . Обнаруженные в системе $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ аномалии температурных зависимостей ас-диэлектрической проницаемости объяснены в рамках существующих представлений о бозе-эйнштейновской конденсации электронно-дырочной жидкости в виде металлических капель в экситонном диэлектрике.

1. Введение

В работах [1–3] было показано, что в основе многих явлений, связанных с образованием различных видов спинового и зарядового упорядочения, лежат процессы формирования и разрушения локальных электронных корреляций. Периодическая структура зарядов и спинов становится стабильной только тогда, когда концентрация электронов удовлетворяет условию соразмерности с кристаллической решеткой. Моттовский изолятор является наиболее ярким примером таких соразмерных структур, в нем концентрация электронов в зоне проводимости $n = 1 - x$ равна простому дробному или целому числу. Авторы исследовали механизм формирования и квантового плавления состояния соразмерного диэлектрика в упорядоченных системах с геометрической фрустрацией в рамках модифицированной хаббардовской $t-t'$ -модели для треугольной кристаллической решетки при половинном заполнении зоны проводимости. На основании проведенного расчета была построена $U/t-t'/t$ -фазовая диаграмма. Получено, что диэлектрическое состояние с соразмерным зарядовым упорядочением стабилизируется при простых дробных значениях $0.5 < n < 1$. В то же время квантовые флуктуации разрушают зарядовое упорядочение для $n < 0.5$ по мере роста концентрации дырок x . Диэлектрическая антиферромагнитная (АФМ) структура в состоянии с зарядовым упорядочением с критической температурой

T_{CO} плавится с ростом геометрической фрустрации, определяемой параметром фрустрации t'/t . При этом вблизи фазового перехода металл–диэлектрик появляются два новых немагнитных состояния: диэлектрическая жидкость спинов и парамагнитный (ПМ) металл (газ свободных носителей). Это предполагает возможность уменьшения локального магнитного момента вплоть до его исчезновения.

В манганитах аналогичное состояние с геометрической фрустрацией обычно реализуется в образцах с почти половинным заполнением зоны проводимости. В области низких температур в этих образцах существует диэлектрическое состояние с зарядовым/орбитальным упорядочением. Это состояние является устойчивым только в узком интервале концентраций электронов, удовлетворяющих условию соразмерности. Основным магнитным состоянием этих систем является антиферромагнитная CE -фаза, состоящая из ферромагнитных (ФМ) зигзагообразных цепочек, связанных антиферромагнитно. По мнению авторов [4], формирование этого состояния обусловлено конкуренцией между кинетической энергией электронов и энергией магнитного обмена. Беспорядок, вызванный орбитальными флуктуациями, может быть заморожен магнитными, решеточными и зарядовыми нестабильностями. Комбинированное действие этих трех нестабильностей приводит к эффективному 1D-диэлектрическому состоянию с зарядовым упорядочением при $T \leq T_{CO}$ и необычными магнитными

свойствами. Это состояние является в действительности зарядово-упорядоченным благодаря хаббардовским корреляциям на узлах кристаллической решетки. В рамках модели двойного обмена электроны могут прыгать только между узлами с ФМ-ориентированными спинами, поэтому в *СЕ*-фазе возможны прыжки электронов только в пределах зигзагообразных цепочек, что приводит к квазиодномерным флуктуациям заряда в этой фазе. Элементарная ячейка зигзагообразной цепочки содержит атомы Mn с геометрией расположения типа фрустрированной треугольной решетки с одним усредненным электроном, прыгающим между двумя неэквивалентными позициями Mn с различной скоростью. При уменьшении концентрации свободных дырок система становится неустойчивой к разделению на диэлектрические и металлические фазы.

Известно, что в недопированных манганитах $R\text{MnO}_3$ ($R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) с относительно большим ионным радиусом в *A*-позиции реализуется орторомбическая структура кристаллической решетки типа перовскита с сильными искажениями. В то же время в манганитах с меньшим ионным радиусом $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ и *Y* наблюдается гексагональная структура решетки. В отличие от манганитов $R\text{MnO}_3$ с решеткой типа перовскита (мультиферроики) гексагональные соединения $R\text{MnO}_3$ ферроэлектромангнетики переходят в ферроэлектрическое состояние при очень высокой температуре и имеют АФМ-переход при значительно более низкой температуре. В YMnO_3 переход в АФМ-состояние происходит при температурах ниже $T_N = 70$ К, тогда как переход в ферроэлектрическое состояние осуществляется вблизи $T_{\text{FE}} \sim 900$ К [5]. Атомы Mn в YMnO_3 формируют в плоскостях *ab* 2D-сетку, разделенную вдоль *c*-оси атомами иттрия. Антиферромагнитная связь между ближайшими соседями формирует треугольную сетку магнитных моментов ионов Mn^{3+} , что приводит к эффектам фрустрирования. Упорядочение спинов не происходит при понижении температуры вплоть до 70 К. Для YMnO_3 были определены температура перехода в упорядоченное АФМ-состояние $T_N = 70$ К и температура Кюри–Вейсса $\Theta_{\text{CW}} = -545$ К. Таким образом, параметр фрустрации АФМ-состояния $|\Theta_{\text{CW}}|/T_N \approx 7.8$ довольно высок.

В работе [5] методом рассеивания нейтронов было найдено существование фазы спиновой жидкости в порошке YMnO_3 при температурах выше критической температуры $T_N = 70$ К, соответствующей появлению в образце четко выраженной волны спиновой плотности (ВСП). Предполагается, что спиновая жидкость в YMnO_3 возникает вследствие существования геометрически фрустрированных магнитных моментов Mn. Причиной геометрически фрустрированного магнетизма является формирование спинами Mn двумерной сетки треугольников, связанных общими вершинами. Главным отличием YMnO_3 от других геометрически фрустрированных 2D-гейзенберговских спиновых систем является

очень малая анизотропия в плоскостях легкого намагничивания. Найдено, что выше T_N существует сильное диффузное рассеивание нейтронов, свидетельствующее о наличии короткодействующих динамических корреляций, характерных для фазы спиновой жидкости. Было установлено, что при температурах выше T_N вклад спиновых корреляций между вторыми соседями в рассеивание нейтронов уменьшается с ростом температуры, но все еще сохраняется при 200 К. Предполагается, что корреляции существуют в ПМ-фазе и при более высоких температурах, что характерно для спиновой жидкости с большим значением параметра фрустрации $|\Theta_{\text{CW}}|/T_N$. Диффузное рассеивание нейтронов на короткодействующих корреляциях наблюдалось также при температурах ниже T_N . Это указывает на то, что упорядоченная АФМ-фаза при температурах ниже T_N сосуществует совместно с фазой жидкости спинов. Было также обнаружено существование псевдощели в спектре возбуждений АФМ-структуры. Таким образом, YMnO_3 является первой геометрической магнитной системой, в которой наблюдаются одновременно фаза спиновой жидкости и упорядоченная АФМ-фаза, которая описывается гейзенберговским гамильтонианом с очень малой магнитной анизотропией в базисных *ab*-плоскостях легкого намагничивания.

Ранее в системах самодопированных манганитов $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \delta \sim 0.1, 0 \leq y \leq 1$) были исследованы структурные, электронные и магнитные фазовые превращения, индуцированные изовалентным замещением La редкоземельными ионами *R* с меньшим радиусом [6,7]. Найдено, что замещение $\text{La} \rightarrow R$ сопровождается ростом искажений кристаллической решетки типа GdFeO_3 и ян-теллеровского (ЯТ) типа. При значениях среднего радиуса *A*-позиции решетки $\langle r_A \rangle \approx 1.19$ Å происходит упорядочение e_g -орбиталей Mn, переход из псевдокубической O^* -фазы в орторомбическую O' -фазу, открытие диэлектрической ЯТ-щели, фрустрация ФМ-состояния, переход от скошенного ФМ- к скошенному АФМ-состоянию спинов Mn. Предполагалось, что в образцах $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($y = 0.9, 1.0$) в области низких температур ($T < 60$ К) существуют фрустрированные АФМ-структуры спинов марганца *A*- и *E*-типа, подобные обнаруженным ранее в $R\text{MnO}_3$ -мультиферроиках. В настоящей работе представлены результаты исследования изменений структурных и магнитных свойств образцов самодопированных манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ с ростом концентрации Sm и напряженности магнитного поля.

2. Методика эксперимента

Серия образцов манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1, \delta \sim 0.1$) была получена из высокочистых оксидов лантана, самария и электролитического марганца, взятых в стехиометрических соотношениях. Синтезированный порошок прессовался под давлением 10 kbar в

диски диаметром 6 mm, толщиной 1.2 mm и спекался на воздухе при температуре 1170°C в течение 20 h с последующим снижением температуры со скоростью 70°C/h. Полученные таблетки представляли собой однофазную по рентгеновским данным керамику. Рентгенографические исследования проводились при 300 K на дифрактометре ДРОН-1.5 в излучении $\text{NiK}_{\alpha 1+\alpha 2}$. Симметрия и параметры кристаллической решетки определялись по положению и характеру расщепления рефлексов псевдокубической решетки типа перовскита. Измерения температурных $M(T)$ и полевых $M(H)$ зависимостей намагниченности образцов производились в основном на вибрационном магнитометре VSM EGG, Princeton Applied Research в интервале температур 4.2–250 K в диапазоне постоянных магнитных полей $70\text{e} \leq H \leq 6\text{kOe}$. Критическая температура Кюри перехода образцов в ферромагнитное состояние T_c определялась по точке перегиба кривых $M(T)$, а критические температуры переходов в фрустрированное АФМ-состояние определялись по положению пиков кривых $M(T)$. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ были измерены при нагреве образцов, предварительно охлажденных до 4.2 K в нулевом поле (ZFC-режим), а также во внешнем поле (FC-режим). Исследование концентрационной зависимости сопротивления самодопированных образцов $R(y)$ проводилось при 300 K с помощью измерителя сопротивления Ш300 с низким рабочим напряжением 0.05 V.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Формирование фрустрированных 2D-антиферромагнитных фаз и квантовой спиновой жидкости в $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. Были исследованы структурные, электронные и магнитные фазовые превращения в системе самодопированных манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\delta \sim 0.1$, $0 \leq y \leq 1$) в интервале температур 4.2–300 K, индуцированные изовалентным замещением La^{3+} редкоземельным ионом Sm^{3+} с меньшим радиусом. Было установлено, что кристаллическая структура исследованной при 300 K серии манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ изменялась с ростом концентрации y примеси Sm от $R3c$ -ромбоэдрической фазы R ($0 \leq y \leq 0.1$) с постоянными решетками $a_H = 5.528 \text{ \AA}$ и $c_H/\sqrt{6} = 5.515 \text{ \AA}$ для $y = 0$ к $Rm3m$ -псевдокубической фазе O^* ($0.1 \leq y \leq 0.4$) с параметрами решетки $c/\sqrt{2} \approx a \approx b \equiv a^*$, где a^* — усредненный параметр псевдокубической фазы (рис. 1). Отсутствие в исходном образце $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ сильного ромбического искажения элементарной ячейки, характерного для стехиометрического LaMnO_3 при 300 K, и довольно высокая температура перехода в ферромагнитное состояние $T_c \sim 160 \text{ K}$ свидетельствуют о наличии отклонения этого образца и соответственно всей исследованной системы от стехиометрии. Нестехиометрия системы $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ связана с образованием вакансий La и Mn. При 300 K ис-

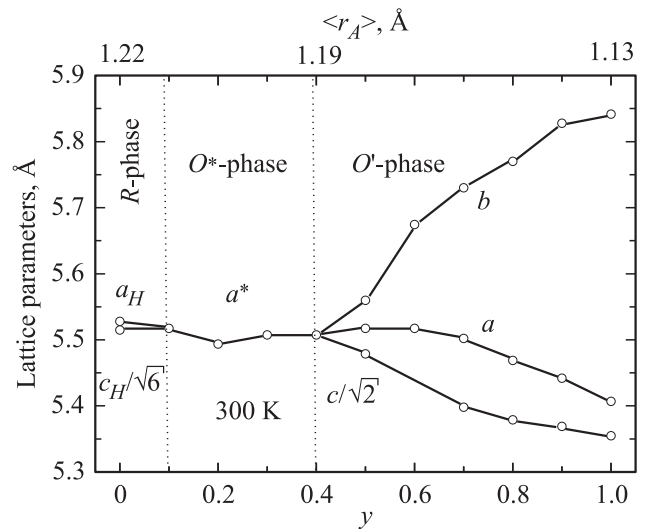


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки системы $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) манганитов в ромбоэдрической R -, псевдокубической O^* - и орторомбической O' -фазах при $T = 300 \text{ K}$.

ходное соединение $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру $R3c$ и расположено вблизи границы между ромбоэдрической R - и орторомбической O^* -фазами, что является следствием самодопирования исследованной системы с уровнем $\delta \sim 0.1$. Эта оценочная величина уровня самодопирования δ была получена путем сравнения результатов настоящей работы с результатами ранее проведенных исследований влияния уровня самодопирования в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ на структурные и магнитные свойства образцов [8]. Как было установлено в результате многочисленных исследований дефектной структуры $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, нестехиометрия вызвана образованием катионных вакансий в процессе синтеза образцов, что приводит к смешанному валентному состоянию $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ионов марганца. Поэтому уместна более общая химическая формула этого соединения $\text{LaMn}_{1-2\delta}^{3+}\text{Mn}_{2\delta}^{4+}\text{O}_{3+\delta}$ [9], из которой следует, что при уровне нестехиометрии $\delta \sim 0.1$ можно ожидать концентрацию ионов Mn^{4+} в образце $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ порядка 20%, а для ионов Mn^{3+} порядка 80%. Поскольку все 11 образцов системы $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ были получены в одинаковых условиях, можно считать, что величина отношения концентраций ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ остается постоянной во всех исследованных в работе образцах. В манганитах с таким соотношением ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ожидается концентрация свободных дырок в e_g -зоне проводимости $x \sim 0.2$, что соответствует металлическому ФМ-основному состоянию исходного образца исследованной системы.

По данным рентгеноструктурного анализа найдено, что замещение $\text{La} \rightarrow \text{Sm}$ сопровождается сильным искажением кристаллической решетки GdFeO_3 - и ЯТ-типа. При температуре 300 K с ростом y были обнаружены концентрационный фазовый переход из

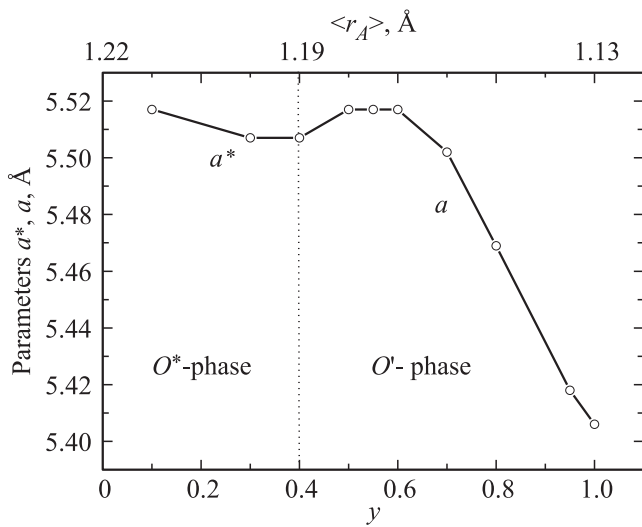


Рис. 2. Аномалия концентрационной зависимости параметра a кристаллической решетки системы $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при температуре 300 К.

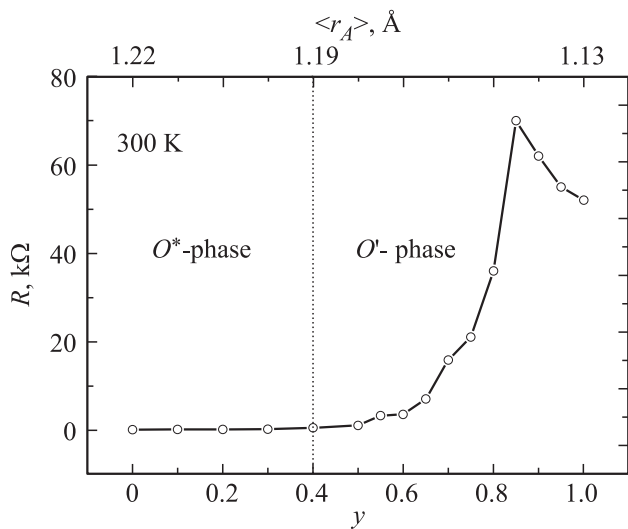


Рис. 3. Концентрационная зависимость электросопротивления образцов $R(y)$ системы $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при температуре 300 К.

псевдокубической O^* -фазы в орторомбическую O' -фазу (рис. 1) и „гигантская“ s -образная аномалия параметра a кристаллической решетки вблизи структурного $O^* - O'$ -фазового перехода (рис. 2), а также аномальный пик концентрационной зависимости электросопротивления $R(y)$ в орторомбической фазе вблизи $y \approx 0.85$ (рис. 3). Было установлено, что в псевдокубической O^* -фазе системы $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при комнатной температуре реализуется металлическое состояние с очень малым сопротивлением образцов. При структурном $O^* - O'$ -фазовом переходе вблизи $y \approx 0.4$ ($\langle r_A \rangle \approx 1.19 \text{ \AA}$) происходит диэлектризация образцов вследствие открытия ЯТ-щели в спектре носителей заряда, что приводит к

росту сопротивления образцов. „Гигантская“ s -образная аномалия параметра a кристаллической решетки вблизи $y \approx 0.4$ совпадает с подобной аномалией, обнаруженной ранее в псевдокубической фазе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ [6]. Как было показано в [6], наличие s -образной аномалии магнитных и структурных свойств в допированных манганитах является следствием нестинга поверхности Ферми и сопровождается открытием щели в спектре носителей заряда и изменением формы их дисперсии, связанным с фазовым переходом носителей заряда от режима „легких“ квазичастиц к режиму „тяжелых“ квазичастиц. Как видно из рис. 2, этот фазовый переход „размазан“ в широком интервале концентраций Sm вблизи $y \approx 0.4$.

При температуре 300 К для концентраций самария $y > 0.85$ наблюдается неожиданное резкое падение электросопротивления. При этом вблизи $y \approx 0.8$ формируется аномальный пик кривой $R(y)$ (рис. 3). Наблюдаемая четко выраженная сингулярность в виде излома концентрационной зависимости электросопротивления $R(y)$ свидетельствует о резком изменении транспортных свойств ЯТ-поляронов в высокотемпературной фазе $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, индуцированном сильным вращением MnO_6 -октаэдров. Можно предположить, что найденная при 300 К сингулярность $R(y)$ связана с плавлением статических корреляций ЯТ-поляронов (кластеров), аналогичных исследованным нами ранее в высокотемпературной фазе, подобной фазе Гриффитса, в манганитах $R_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ вблизи фазового перехода металл–диэлектрик [10]. Наличие наномасштабных флуктуаций плотности заряда в высокотемпературной фазе, подобной фазе Гриффитса, обычно связывают с неоднородностью распределения спинов/зарядов по образцу. Эта неоднородность вызвана электронным фазовым разделением, которое может иметь различную природу и носить как динамический, так и статический характер в зависимости от степени структурного беспорядка в образцах и температуры.

Предположение о существовании сильных динамических флуктуаций локальной плотности заряда в высокотемпературной фазе $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ и связанных с ними нарушений пространственной однородности распределения заряда по образцу для $y \leq 0.8$ в виде наномасштабного фазового разделения нашло подтверждение при исследовании температурных зависимостей намагниченности в низкотемпературных магнитоупорядоченных АФМ-фазах. Температурные зависимости намагниченности образцов $M(T)$ в dc-магнитном поле были исследованы в слабом измерительном поле 7 Ое для концентраций $0 \leq y \leq 1$ при нагреве образцов, предварительно охлажденных до 4.2 К в нулевом поле, а также в ненулевом внешнем поле. Кривые намагниченности $M(T)$ исследованных образцов с псевдокубической кристаллической структурой ($y = 0, 0.2, 0.4$) имеют характерные особенности существования двух магнитных фазовых переходов (ФП): 1) четко выраженного в обоих режимах измерения ФП в упорядоченное ФМ-состояние

с коллинеарной ориентацией спинов марганца с критической температурой Кюри $T_c \approx 158$ К для исходного образца; 2) слабо выраженного перехода в скошенное ФМ-состояние в виде падения намагниченности при критических температурах $T_{CFM} < T_c$. С ростом концентрации Sm происходит практически линейное снижение температуры Кюри от 158 до 97 К и соответственно рост критической температуры T_{CFM} . Подобное поведение температурных зависимостей намагниченности образцов наблюдалось ранее в псевдокубической фазе самодопированных манганитов $La_{1-y}R_yMnO_{3+\delta}$ ($R = Pr, Nd$) [6,7] со значительно бóльшим средним ионным радиусом $\langle r_A \rangle$ в А-позиции и подробно описано и объяснено в рамках модели де Жена скошенных состояний в допированных манганитах. Картина поведения намагниченности образцов резко меняется при их переходе в орторомбическую фазу. Бросается в глаза необычно большая разница в величине намагниченности в FC- и ZFC-режимах измерений. Было найдено, что рост намагниченности в обоих режимах измерений с понижением температуры начинается при температурах ~ 60 К для всех образцов с $0.6 \leq y \leq 1$. Для них характерно наличие узкого высокотемпературного (ВТ) пика намагниченности вблизи температуры $T_A \approx 57$ К перехода в фрустрированную АФМ-фазу А-типа (ZFC-режим) и размазанного в интервале $0 < T \leq 60$ К низкотемпературного (НТ) пика с вершиной вблизи температуры $T_{CE} \approx 10$ К предполагаемого перехода в фрустрированную АФМ-фазу СЕ-типа (FC-режим). С ростом концентрации самария интенсивный НТ-пик намагниченности, измеренный в FC-режиме, плавно смещается от температуры ~ 10 до ~ 20 К. Более наглядная эволюция температурных зависимостей намагниченности образцов с ростом концентрации Sm была получена в ZFC-режиме (рис. 4). Как видно из рисунка, в образцах с $y = 0.6$ и 0.7 кривые $M(T)$ представляют собой суперпозицию широкого НТ-пика намагниченности вблизи нуля температур и узкого ВТ-пика вблизи ~ 57 К. В образцах с $y = 0.9$ и 1.0 наблюдается только один хорошо выраженный НТ-пик намагниченности вблизи 20 К, размазанный в широком интервале температур $0 < T \leq 60$ К. Вблизи ~ 57 К видны только слабо выраженные следы ВТ-пика намагниченности. Это свидетельствует о сильной фрустрации обменного взаимодействия между спинами Mn в АФМ-фазах А- и СЕ-типа с ростом искажений кристаллической решетки.

Таким образом, температурные зависимости намагниченности $M(T)$ в системе $La_{1-y}Sm_yMnO_{3+\delta}$ коренным образом отличаются от кривых намагниченности ранее исследованных образцов системы $La_{1-y}Nd_yMnO_{3+\delta}$ с подобными значениями среднего эффективного радиуса катионов в А-позиции [7]. Характерной новой особенностью кривых $M(T)$ для серии $La_{1-y}Sm_yMnO_{3+\delta}$ ($0.6 \leq y \leq 1$) является наличие во всех образцах широкого интенсивного пика намагниченности вблизи 20 К, размазанного в области температур $0 < T \leq 60$ К. Предполагается, что широкий пик $M(T)$ связан с фрустрированной АФМ-фазой СЕ-типа, отличной по свой-

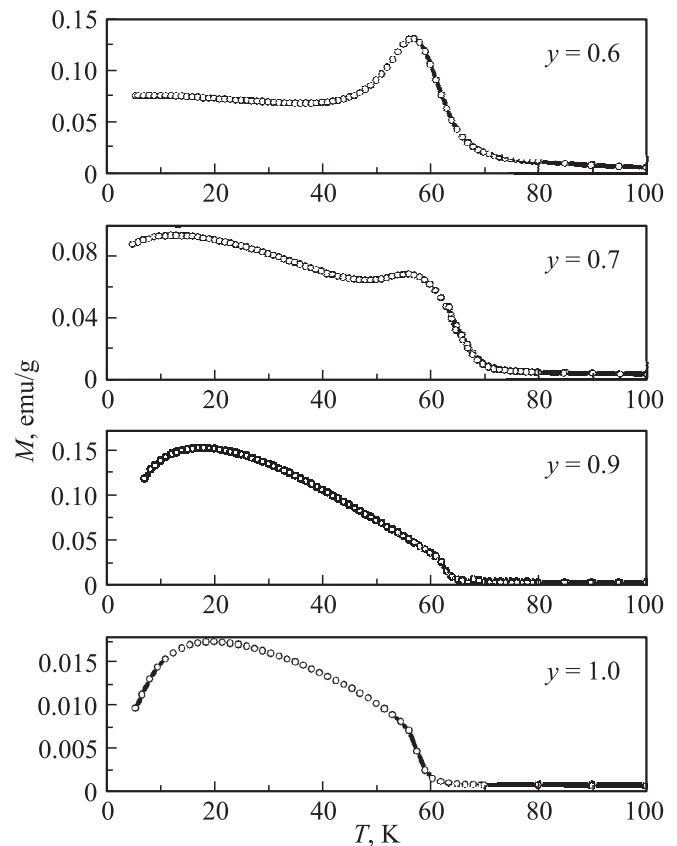


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ образцов системы $La_{1-y}Sm_yMnO_{3+\delta}$ манганитов для концентраций самария $0.6 \leq y \leq 1$, полученные в измерительном поле 7 Ое в ZFC-режиме измерений.

ствам от подобной АФМ-фазы Е-типа. В ранее исследованной системе манганитов $La_{1-y}Nd_yMnO_{3+\delta}$ [7] возникающая с ростом y низкотемпературная АФМ-фаза Е-типа была неустойчивой к изменениям y и проявлялась только в образцах с $\langle r_A \rangle \approx 1.16$ Å в виде слабого узкого пика на кривых $M(T)$ вблизи 12 К. В системе $La_{1-y}Sm_yMnO_{3+\delta}$ картина резко изменилась в образцах с $\langle r_A \rangle \leq 1.17$ Å. При измерениях в поле 7 Ое вместо суперпозиции слабого пика намагниченности вблизи 12 К (АФМ-фаза Е-типа) и интенсивного пика $M(T)$ вблизи 50 К (АФМ-фаза А-типа) наблюдаются размазанный по температуре устойчивый НТ-пик намагниченности (фрустрированная АФМ-фаза СЕ-типа) и неустойчивый к изменениям концентрации Sm высокотемпературный узкий пик намагниченности (фрустрированная АФМ-фаза А-типа). Предполагается, что представленные на рис. 4 два пика кривых $M(T)$ соответствуют двум магнитным фазовым переходам: 1) переходу в фрустрированное АФМ-состояние А-типа с сильными флуктуациями спинов и зарядов разновалентных ионов марганца в ab -плоскостях с критическими температурами упорядочения $T_A \approx T_{CO}$ (высокотемпературный узкий пик намагниченности); 2) переходу в более устойчивое фрустрированное АФМ-состояние СЕ-типа

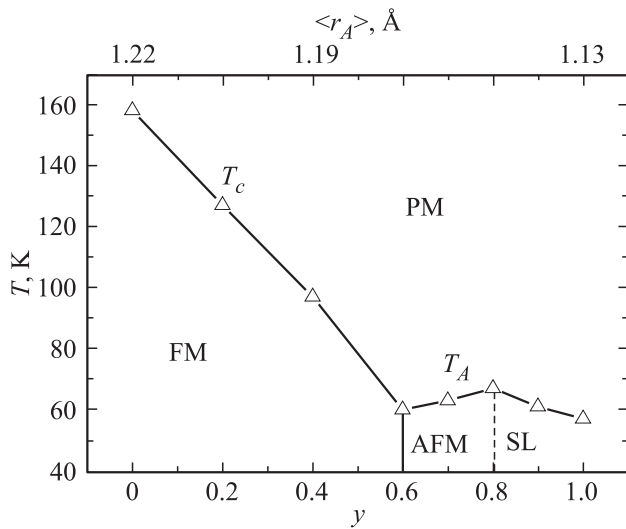


Рис. 5. Магнитная $T-y-\langle r_A \rangle$ -фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, построенная на основе результатов измерений температурных зависимостей намагниченности в магнитном поле $H = 7 \text{ Oe}$ в интервале температур 40–250 К. Режим ZFC. FM — ферромагнитная фаза, AFM — антиферромагнитная, PM — парамагнитная, SL — квантовая жидкость.

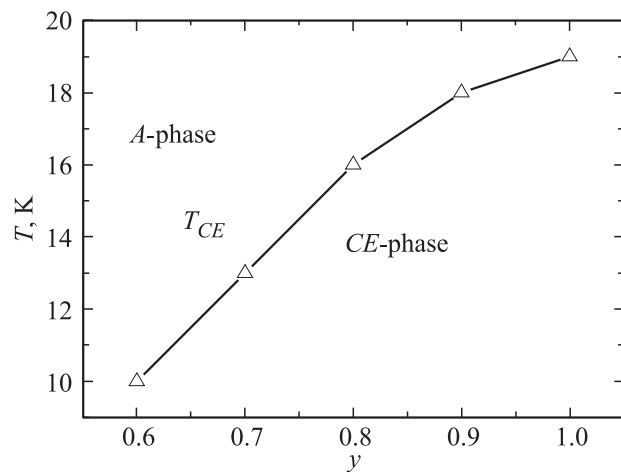


Рис. 6. Магнитная $T-y$ -фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, построенная на основе результатов измерений температурных зависимостей намагниченности в магнитном поле $H = 7 \text{ Oe}$ в интервале температур 4.2–20 К. Режим ZFC.

(низкотемпературный широкий пик намагниченности) с сильными флуктуациями спинов и зарядов в зигзагообразных цепочках $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$, расположенных в ab -плоскостях. По результатам измерений температурных зависимостей намагниченности образцов системы $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$, $\delta \sim 0.1$) в ZFC-режиме в магнитном поле 7 Oe были построены магнитные $T-y-\langle r_A \rangle$ -фазовые диаграммы, которые отражают эволюцию упорядочения спинов марганца при изменениях среднего эффективного радиуса A-позиции в интервале значений $1.13 \leq \langle r_A \rangle \leq 1.22 \text{ \AA}$ (рис. 5, 6). Как видно из

рис. 5, вблизи концентрации $y = 0.6$ при температуре $\sim 60 \text{ K}$ встречаются критические линии магнитного фазового перехода второго рода из неупорядоченного ПМ-в упорядоченное ФМ-состояние для $y < 0.6$ и перехода из ПМ-состояния в фрустрированное АФМ-состояние А-типа с синусоидальной пространственной модуляцией спинов Mn для значений $y > 0.6$. Можно ожидать, что в месте их встречи реализуется мультикритическая точка магнитной $T-y$ -фазовой диаграммы, вблизи которой обычно существуют очень сильные флуктуации спинов и зарядов ионов марганца. Увеличение концентрации Sm приводит к нелинейному росту критической температуры T_{CE} перехода в низкотемпературную АФМ-фазу CE -типа (рис. 6), которая является доминирующей пространственно-модулированной низкотемпературной магнитной фазой в образцах с $0.6 \leq y \leq 1.0$.

Представляет интерес рассмотреть возможные механизмы формирования фрустрированных низкоразмерных АФМ-состояний А- и CE -типа в самодопированных манганитах $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ с $y \geq 0.6$ на основе литературных данных. Как было показано в работе [11], основным состоянием недопированных манганитов RMnO_3 является АФМ-фаза А-типа с упорядочением С-типа орбиталей $(3x^2 - r^2)$ и $(3y^2 - r^2)$. Однако в манганите HoMnO_3 был обнаружен новый тип основного состояния манганитов RMnO_3 , названный фазой Е-типа. Подобные АФМ-фазы CE -типа были обнаружены позднее в допированных манганитах с малой величиной $\langle r_A \rangle$. Новая АФМ-фаза Е-типа имеет такую же зигзагообразную структуру орбиталей $(3x^2 - r^2)$ и $(3y^2 - r^2)$ в ab -плоскостях, как и фаза А-типа. Однако вдоль зигзагообразных цепочек e_g -орбиталей t_{2g} -спинов упорядочены ферромагнитно, тогда как между собой спиновые цепочки связаны антиферромагнитно. Удивительно, что Е-тип упорядочения спинов может возникать и при $\lambda = 0$. Это обстоятельство свидетельствует в пользу того, что связь с ЯТ-фононами не является необходимым условием для стабилизации этой фазы. Было установлено, что спектр электронов, движущихся вдоль зигзагообразных ФМ-цепочек, имеет диэлектрическую щель $\sim t$. Таким образом, Е-фаза устойчива благодаря тому, что существует зигзагообразная геометрия ФМ-цепочек, которая индуцирует диэлектрическую щель $\sim t$. Было также установлено, что вблизи значения $\lambda \sim 1.6$ антиферромагнитная фаза А-типа оказывается в непосредственной близости от фазы Е-типа. Эта область действительно соответствует ситуации, наблюдаемой экспериментально в манганитах вообще и в настоящей работе в частности. При слабой электрон-фононной связи двумерная Е-фаза устойчива в широком интервале значений постоянных АФМ-взаимодействия J_{AF} . В допированных RMnO_3 манганитах основным состоянием может быть АФМ-фаза C_xE_{1-x} -типа. Фаза C_xE_{1-x} -типа сама по себе является микроскопически фазово-разделенным состоянием, так как является смесью структур С- и Е-типа. В C_xE_{1-x} -фазе дырки имеют тенденцию локализоваться в областях С-типа, т.е. на прямых участках зигзаго-

образных ФМ-цепочек. Следствие такой локализации дырок является диэлектрическое полосовое зарядовое упорядочение, индуцированное даже при $\lambda = 0$. Это приводит к появлению пиков несоразмерных корреляций заряда с волновым вектором $\mathbf{q} = (2\pi x, 2\pi x)$.

В работе [12] была исследована вызванная беспорядком фрустрация SE' -фазы в манганитах с половинным заполнением зоны проводимости. Полученная $\lambda - J_{AF}$ -фазовая диаграмма содержит обычные фазы: диэлектрическую SE -фазу и металлическую ФМ-фазу, а также ФМ-фазу с зарядовым/орбитальным упорядочением. SE -фаза очень чувствительна к беспорядку, поэтому ее дальний порядок быстро исчезает, когда вводится структурный беспорядок. Построена $E - J_{AF}/t$ -фазовая диаграмма при $T = 0$, которая содержит три конкурирующие фазы (ФМ, SE и АФМ) для случая $\lambda = 1.8$ и $x = 0.5$. Эти фазы разделены фазовым переходом первого рода. Было получено, что зигзагообразные цепочки, характерные для SE -фазы, возникают не только при больших величинах λ и J_{AF} , но и при малых. Ключевую роль в стабилизации SE -фазы играет зигзагообразная геометрия цепочек. Предполагается возможным существование SE' -фазы. Когда угол между спинами соседних цепочек равен π , мы имеем обычную SE -фазу. SE' -режим возникает, когда этот угол меняется в зависимости от значений λ и J_{AF} . Если же угол между спинами в соседних зигзагах равен нулю, то реализуется обычное АФМ-состояние. Вблизи $T = 0$ ожидается быстрый рост магнитного структурного фактора с понижением температуры, связанный с быстрым ростом размеров спиновых корреляций при $T \rightarrow 0$. Неелевская температура АФМ-упорядочения T_N для SE -фазы самая низкая из характерных для трех возможных фаз, что можно объяснить сильной чувствительностью этого состояния к беспорядку. При больших величинах λ ожидается зарядовое упорядочение при температуре $T_{CO} \geq T_N$. При низких температурах в плотности электронных состояний (DOS) в SE -фазе четко просматривается щель, вызванная упорядочением заряда. Предполагается также существование псевдощели в DOS, связанной с динамическими искажениями кристаллической решетки. Структурный беспорядок сильно влияет на $T - J_{AF}$ -фазовую диаграмму. При отсутствии беспорядка (чистый предел) для значений $J_{AF}/t < 0.15$ существует одно упорядоченное ФМ-состояние с высокой температурой T_c фазового перехода, тогда как для $J_{AF}/t > 0.15$ ожидается фазовый переход первого рода в АФМ-состояние в виде SE -фазы со значительно более низкой температурой T_N упорядочения спинов. Беспорядок вносит небольшую случайную добавку ΔJ_{AF} в каждую связь между спинами, что приводит к сильному искажению фазовой диаграммы. Упорядоченное ФМ-состояние сохраняется, но со значительно пониженной температурой T_c . Вместо упорядоченного состояния спинов в виде SE -фазы возникает неупорядоченная фаза SE -стекла. Столь сильная чувствительность SE -фазы к беспорядку объясняется

хрупкостью зигзагообразных цепочек, формирующих эту структуру.

Большой интерес для дальнейших экспериментальных исследований представляют образцы с $y > 0.8$ ($\langle r_A \rangle \approx 1.13 \text{ \AA}$), в которых обнаружены признаки существования короткодействующих динамических флуктуаций плотности зарядов и спинов ионов Mn типа фазы спиновой жидкости. Фрустрированное АФМ-состояние A-типа с небольшой пространственной модуляцией в виде синусоидальной ВСП для концентраций $y \geq 0.6$, подробно рассмотренное в [7], по-видимому, предполагает не только упорядочение спинов марганца в ab -плоскостях с критической температурой T_A , но и одновременное зарядовое упорядочение с ближним порядком ионов Mn^{3+}/Mn^{4+} ниже критической температуры $T_{CO} \approx T_A$. Как видно из рис. 5, критическая температура $T_A(y)$ перехода из неупорядоченной ПМ-фазы в синусоидально-модулированное АФМ-состояние A-типа имеет аномальный излом в виде острого пика с вершиной вблизи критической концентрации самария $y = 0.8$, что нельзя объяснить в рамках представлений только об АФМ-упорядочении спинов марганца. Естественно считать, что при наличии ЯТ-щели в спектре свободных дырок в орторомбической фазе $La_{1-y}Sm_yMnO_{3+\delta}$ с понижением температуры происходит их локализация в периодически расположенных доменных стенках синусоидально-модулированной АФМ-структуры A-типа. Это соответствует появлению модулированного зарядового/спинового упорядочения в виде ВЗП/ВСП (ВЗП — волна зарядовой плотности) и росту критической температуры $T_{CO} \approx T_A$ перехода в состояние с зарядовым упорядочением. Согласно полученным экспериментальным результатам, при концентрациях $y \geq 0.8$ происходит плавление АФМ-структуры A-типа с короткодействующим зарядовым/спиновым порядком в виде ВЗП/ВСП и соответственно падение критических температур T_{CO} , T_A и намагниченности образцов. Была получена концентрационная зависимость интенсивностей пика намагниченности в ZFC-режиме измерений вблизи критической температуры T_A фазового перехода из ПМ-фазы в 2D-синусоидально-модулированное АФМ-состояние A-типа (рис. 7). Интенсивность VT-пика намагниченности вблизи критической температуры T_A практически линейно уменьшалась с ростом содержания Sm до критической концентрации $y \approx 0.8$, соответствующей ФП спинов марганца в режим спиновой жидкости вследствие плавления АФМ-структуры A-типа. В образцах с концентрацией Sm $0.8 \leq y \leq 1.0$ интенсивность узкого VT-пика намагниченности практически равна нулю. Это свидетельствует о полном разрушении структуры спинов марганца A-типа с дальним АФМ-порядком в этих образцах и стабилизации фазы спиновой жидкости (фаза с ближним флуктуирующим АФМ-порядком) в интервале температур $T_{CE} < T < T_A$. В то же время интенсивность пика намагниченности вблизи перехода в АФМ-состояние SE -типа при $T \sim 20 \text{ K}$ также резко уменьшается с ростом y , но остается конечной. Резкое

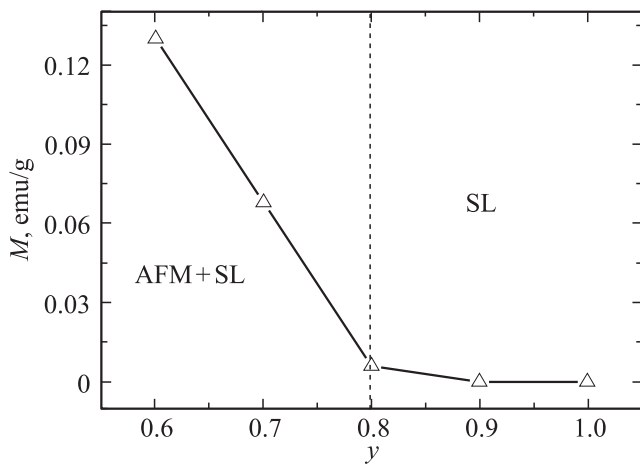


Рис. 7. Аномалия концентрационной зависимости намагниченности образцов в магнитном поле $H = 7$ Oe, соответствующей максимуму кривых $M(T)$ при критической температуре T_A перехода в АФМ-фазу А-типа. Концентрация $y = 0.8$ соответствует точке полного плавления АФМ-структуры спинов. Режим ZFC.

падение намагниченности образцов с концентрацией $y > 0.8$ подтверждает предположение о плавлении двух типов 2D-модулированных АФМ-структур спинов Mn в ab -плоскостях для образцов со средним ионным радиусом $\langle r_A \rangle \approx 1.13 \text{ \AA}$.

Таким образом, аномальное поведение намагниченности $M(T)$ образцов $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ с $y \geq 0.8$ в низкотемпературных АФМ-фазах двух различных видов имеет одинаковую природу и непосредственно связано с плавлением пространственно-модулированных зарядовых/спиновых структур А- и СЕ-типа, имеющих различную размерность и механизм обменного взаимодействия. Доминирующим механизмом в этом комплексном процессе квантового плавления является разрушение зарядового упорядочения дырок, локализованных в доменных стенках, в виде ВЗП. Результатом плавления низкотемпературной АФМ-фазы СЕ-типа является появление фазы спиновой жидкости в интервале температур $0 < T < 60$ К. Такое состояние может возникать в случае наличия конкурирующих взаимодействий между спинами, которые не могут определить путь их магнитного упорядочения. Эта ситуация характерна при особом геометрическом расположении спинов: система спинов не может быть вообще упорядоченной или температура упорядочения оказывается значительно ниже температуры Кюри–Вейсса Θ_{CW} . Эти так называемые геометрически фрустрированные системы включают различные классы материалов [1–5, 13–17]. Известно, что для формирования спиновой жидкости необходимо наличие короткодействующего порядка, геометрической фрустрации, несовместимости взаимодействия между спинами и их структурой. Для спиновой жидкости характерно наличие фазового разделения, отсутствие (ослабление) намагниченности, наличие вырожденных конфигураций

и прыжков носителей заряда на пограничные геометрии. Принято считать, что для формирования этого необычного состояния спинов наиболее важны размерность системы и уровень допирования образцов. Если структура решетки и взаимодействие между спинами несовместимы (например, АФМ-суперобмен в сетке треугольников или тетраэдров), фрустрирование структуры приводит к затруднению формирования АФМ-конфигурации спинов и росту их энтропии при низких температурах. При этом короткодействующие корреляции спинов становятся основным состоянием системы при низких температурах вместо дальнего порядка. Размерность системы спинов очень важна, так как в низкоразмерных структурах существуют низкоэнергетические возбуждения, которые дестабилизируют дальний порядок. Низкая размерность сильно влияет на магнитные свойства и проводимость. В большей степени это относится к 1D-системам, в которых обменное взаимодействие осуществляется только между ближайшими или следующими за ними (вторыми) соседями. В этом случае возбуждения типа доменных стенок приводят к сильным флуктуациям магнитных структур. Магнитная восприимчивость $M(T)$ такой системы имеет широкий максимум, соответствующий области температур, в которой усредненные постоянные связи между спинами и тепловые возбуждения имеют близкие значения. Обнаруженные в настоящей работе необычные температурные зависимости намагниченности с широким пиком вблизи 20 К хорошо согласуются с общепринятыми представлениями о поведении магнитной восприимчивости квантовой спиновой жидкости при температурах вблизи абсолютного нуля.

В работе было также исследовано влияние напряженности внешнего магнитного поля на кривые намагниченности $M(T)$ образцов $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ и $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ с эффективным ионным радиусом в А-позиции $\langle r_A \rangle \approx 1.13 \text{ \AA}$ при $H = 7, 10, 100, 500$ Oe и 1, 3 и 5 kOe в различных режимах измерений в интервале температур 4.2–100 К. Как видно из рис. 8, а, при концентрации самария $y = 0.85$ на температурной зависимости намагниченности образца в ZFC-режиме измерений вблизи критических температур $T_A = T_{CO}$ наблюдаются две особенности, связанные с вкладами различного знака в намагниченность образца: 1) магнитный переход в синусоидально-модулированное состояние А-типа с локальным упорядочением зарядов ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ при критической температуре $T_{CO} \approx 60$ К в виде узкого пика $M(T)$, дающий положительный вклад в суммарную намагниченность образца; 2) аномальное резкое падение намагниченности до нуля при температурах ниже 42 К. Характерными особенностями экспериментальной кривой намагниченности $M(T)$ образца $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ в поле ~ 100 Oe при ZFC-режиме измерений являются узкий пик намагниченности, возникающий с понижением температуры вблизи критической температуры зарядового упорядочения $T_{CO} \approx 60$ К, и резкое падение намагниченности при $T \leq 60$ К до отрицательных значений с последующим плавным ростом величины

отрицательного вклада вплоть до 20 К (рис. 8, *b*). Следует особо отметить, что в более сильных магнитных полях отрицательный вклад в намагниченность исчезает. На зависимостях $M(T)$ этого образца в области температур $0 < T < 20$ К в обоих режимах измерений присутствуют новые интересные особенности. Наиболее хорошо эти особенности проявились при измерениях в FC-режиме: они имеют вид узких ступенек кривых $M(T)$ в низкотемпературной области (рис. 9, *a*). На рисунке показано, как с ростом измерительного поля происходит уменьшение высоты ступенек вплоть до их исчезновения в полях $H > 3.5$ кОе. Подобные ступеньки намагниченности $M(T)$ хорошо видны и при ZFC-режиме измерений (рис. 9, *b*). Таким образом, аномалии в виде отрицательного вклада в суммарную намагниченность и ступенчатые особенности кривых намагниченности $M(T)$ образцов с $y = 0.85$ и 1.0 очень чувствительны к изменениям напряженности измерительного поля. Для выяснения природы аномального отрицательного вклада в суммарную намагниченность образцов с $y = 0.85$ и 1.0

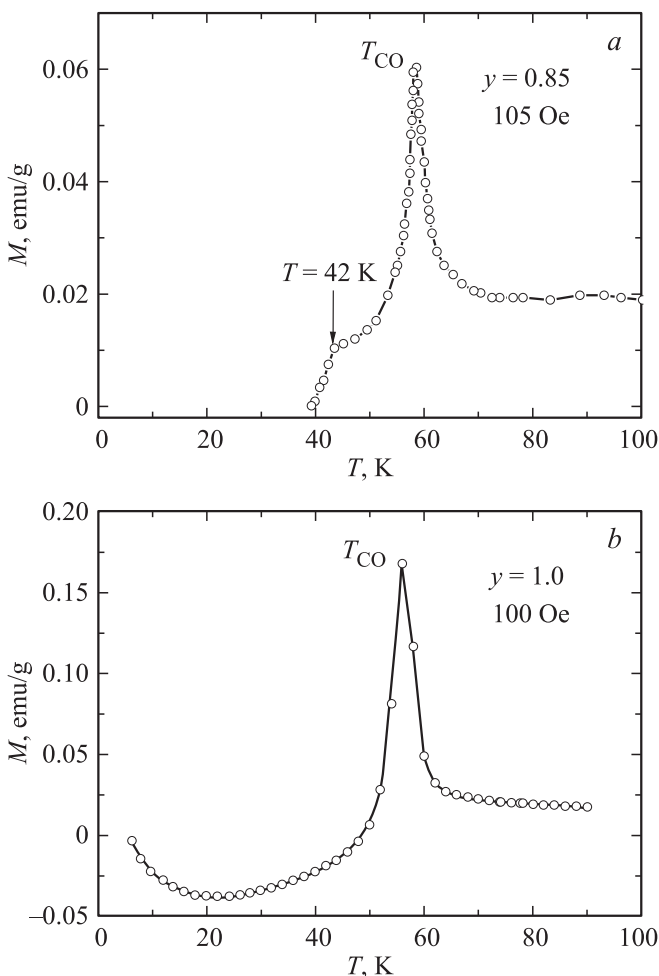


Рис. 8. Аномальное падение намагниченности в образцах $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ с концентрацией $y = 0.85$ (*a*) и 1.0 (*b*) при температурах ниже T_{CO} , полученное при ZFC-режиме измерений намагниченности $M(T)$ в магнитном поле ~ 100 Ое.

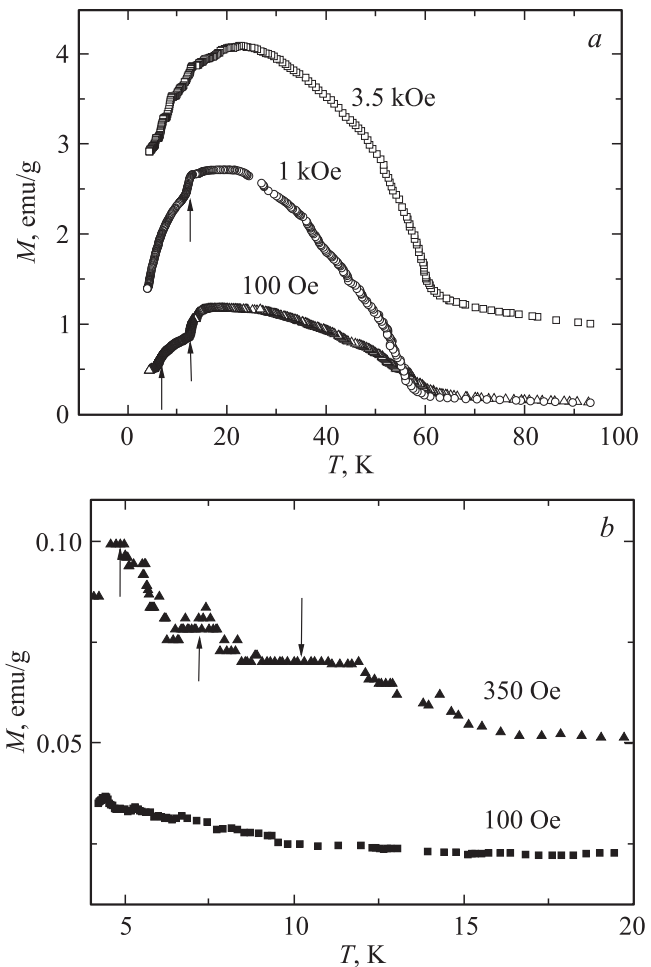


Рис. 9. Ступеньки намагниченности, возникающие на температурных зависимостях намагниченности образца с $y = 1.0$ в измерительных полях с различной напряженностью. *a* — FC-режим, *b* — ZFC-режим.

и необычных ступенек на кривых намагниченности $M(T)$ в слабых магнитных полях в интервале температур $0 < T < 20$ К потребуются дополнительные экспериментальные и теоретические исследования.

3.2. Признаки бозе-эйнштейновской конденсации газа электронно-дырочных пар в самодопированных манганитах $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. На возможность существования в допированных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ состояния, подобного экситонному диэлектрику, впервые указывалось в [18] в рамках двухзонной модели двойного обмена носителей заряда в e_g -оболочке ионов марганца без учета электрон-фононного взаимодействия. Было показано, что в исходном соединении LaMnO_3 существует нестинг электронных и дырочных областей (карманов) поверхности Ферми, соответствующих двум e_g -зонам носителей заряда. В результате нестинга этих зон в LaMnO_3 существует неустойчивость носителей заряда к образованию газа электронно-дырочных пар типа экситонного диэлектрика. В спектре квазичастиц возникает

щель, и система становится изолятором. Спаривание происходит с волновым вектором $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ с появлением орбитального упорядочения в виде волны орбитальной плотности. Была рассмотрена также эволюция поверхности Ферми в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с ростом концентрации электронов $n = 1 - x$ в e_g -оболочке марганца. Вначале в центре зоны Бриллюэна формируется внутренняя электронная область поверхности Ферми в импульсном p -пространстве, которая разрастается и меняет форму по мере увеличения n . При $n \geq 0.54$ начинает заполняться вторая e_g -зона, которая создает внешний дырочный карман поверхности Ферми. При величине n , стремящейся к единице, форма обоих карманов становится все более плоской; наконец, при $n \approx 1$ осуществляется нестинг электронной (1) и дырочной (2) областей: их поверхности Ферми соприкасаются при условии $\varepsilon_1(\mathbf{p}) = -\varepsilon_2(\mathbf{p} + \mathbf{Q})$. Известно, что нестинг различных областей поверхности Ферми в обычных металлах приводит к неустойчивости металлического состояния и сопровождается появлением различного вида упорядоченных структур. Согласно [18], нестинг в допированных манганитах приводит к образованию экситонного диэлектрика с щелью $\Delta(T = 0) \sim \varepsilon_F \exp(-W/U)$ в спектре элементарных возбуждений e_g -носителей (W — ширина e_g -зоны). Электронно-дырочное спаривание с волновым вектором $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ в антиферромагнитной фазе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ приводит к появлению сверхструктуры заряда типа шахматной доски в ab -плоскостях и чередованию степени занятости различных орбитальных состояний. Таким образом, в допированных манганитах при концентрации электронов в e_g -зоне, близкой к единице, можно ожидать появление зарядово-орбитального упорядочения, вызванного нестингом электронных и дырочных областей поверхности Ферми, которое сопровождается электронно-дырочным спариванием свободных носителей заряда, аналогичным наблюдаемому в экситонном диэлектрике.

Влияние нестинга поверхности Ферми на различные физические свойства манганитов с кристаллической решеткой типа перовскита было впервые экспериментально исследовано в [6]. Обнаружены аномалии магнитных и структурных свойств в виде пиков и перегибов концентрационных зависимостей намагниченности и параметров кристаллической решетки в псевдокубической фазе самодопированных манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, которые были объяснены в рамках существующих представлений о влиянии нестинга поверхности Ферми на ренормализацию плотности электронных состояний и дисперсию дырок вблизи E_F . При наличии сильной связи дырок с низкочастотными оптическими фононами нестинг приводит к их трансформации в квазичастицы с большой анизотропной эффективной массой m^* . Предполагается существование электронного фазового перехода носителей заряда вблизи концентрации $y = 0.4$ от режима „легких“ дырок, слабо связанных с одним из мягких фононов с энергией $\sim 50 \text{ meV}$, к режиму „тяжелых“ дырок, сильно связанных с несколькими

фононами. Переход между фазами с резко различающимися эффективными массами квазичастиц происходит скачком, т. е. имеет признаки фазового перехода Мотта металл—диэлектрик и сопровождается переходом от 3D-к 2D-движению квазичастиц в ab -плоскостях.

В настоящей работе впервые сообщается о наблюдении признаков конденсации газа электронно-дырочных пар в системе самодопированных манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ в виде аномалий температурных $\varepsilon_{ac}(T)$ и полевых $\varepsilon_{ac}(H)$ зависимостей действительной части диэлектрической проницаемости образцов. Предполагается, что измеренные аномалии диэлектрической проницаемости обусловлены бозе-эйнштейновской конденсацией газа электронно-дырочных пар (экситонов) в $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, результатом которой является формирование в образцах металлических капель электронно-дырочной жидкости (ЭД-жидкости) в области низких температур. Одним из наиболее информативных способов исследования ЭД-жидкости является изучение воздействия внешнего электромагнитного поля на образец [19]. ЭД-жидкость обычно существует в полупроводниках в форме капель в виде металлических сфер с радиусом r и диэлектрической проницаемостью ε . В однородном электрическом поле E каждая металлическая сфера вносит в поляризацию вклад, равный $\mathbf{P}_d = (\varepsilon - k)/(\varepsilon + 2k) \cdot kr^3 E$ в окружающей среде с диэлектрической проницаемостью k . Добавление этой поляризации к поляризации кристалла приводит к эффективной диэлектрической проницаемости всей системы

$$\varepsilon_{\text{eff}} = k[1 + 4\pi N_d r^3 (\varepsilon - k)/(\varepsilon + 2k)] + 4\pi P_{\text{ex}} n_{\text{ex}} + 4\pi P_c n_{e,h},$$

где N_d , n_{ex} и $n_{e,h}$ — число капель, экситонов и свободных носителей в единице объема. Последние два слагаемых связаны с поляризацией экситонов и свободных носителей соответственно. Экситонная поляризуемость в пределе низких частот измерений $\varepsilon_{\text{eff}}(\omega)$ является чисто действительной и положительной. Оценка поляризуемости экситонов в рамках простой водородной модели дает значение $P_{\text{ex}} \sim 4.5a_x^3$. В то же время для описания свободных носителей можно использовать модель Друде, согласно которой свободные носители в полупроводниках дают небольшой отрицательный вклад в ε на низких частотах измерений. Таким образом, ac -эффективную диэлектрическую проницаемость ЭД-жидкости можно представить в виде суммы нескольких вкладов с различным знаком и величиной: $\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_{\text{drop}} + \varepsilon_{\text{ex}} + \varepsilon_{e,h}$, где $\varepsilon_{\text{drop}}$ — отрицательный вклад металлических капель, ε_{ex} — положительный вклад газа экситонов, $\varepsilon_{e,h}$ — отрицательный вклад свободных носителей заряда, которым в настоящей работе можно пренебречь и ограничиться только анализом изменений вклада в ε_{eff} металлических капель и экситонподобных $e-h$ -возбуждений, индуцированных ростом концентрации Sm, температуры и напряженности внешнего магнитного поля.

В этой работе измерения действительной части диэлектрической постоянной ϵ_{ac} как функции температуры образца T производились на частоте 10 kHz в интервале температур 4.2–240 К в нулевом внешнем магнитном поле и dc-поле, меняющемся от нуля до 25 кОе. Использовалась непромышленная установка высокой чувствительности, в которой относительно малые изменения низкочастотной диэлектрической проницаемости регистрировались с высокой точностью по изменению емкости измерительного конденсатора с образцом, помещенного в одно из плеч сбалансированного емкостного моста. Чтобы избежать возможного влияния контактов образца с металлическими пластинами измерительного конденсатора на экспериментальные результаты, использовались тонкие диэлектрические прокладки.

Как следует из рис. 10, *a–c*, для системы $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ на температурных зависимостях ас-диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ac}(T)$ видны две четко выраженные ступеньки, характерные для сдвоенного моттовского фазового перехода диэлектрик–металл первого рода. Предполагается, что обнаруженные аномалии диэлектрической проницаемости связаны с конденсацией электронно-дырочной жидкости в виде металлических капель с критическими температурами конденсации $e-h$ -пар квазичастиц, имеющих различные эффективные массы. Как видно из рис. 10, *a*, в образце с $y = 0.1$ металлические ЭД-капли устойчиво существуют только при температурах ниже 25 К. Сильное пороговое испарение металлических капель с ростом температуры происходит при существенно различающихся критических температурах $T_{c1} \approx 75$ К и $T_{c2} \approx 40$ К. При температурах $T > 75$ К в образце реализуется смешанное состояние из газа экситонподобных электронных возбуждений и остатков ЭД-жидкости. Высота порогов $\epsilon_{ac}(T)$ вблизи критических температур определяется в основном ростом положительного вклада $e-h$ -возбуждений $\epsilon_{ex} = 4\pi P_{ex}n_{ex}$ в эффективную диэлектрическую проницаемость, т.е. пороговым изменением концентрации экситонов $n_{ex}(T)$ в образце вблизи T_c . Если сравнить величины порогов кривой $\epsilon_{ac}(T)$ вблизи критических температур T_{c1} и T_{c2} , то можно заключить, что концентрация „легких“ квазичастиц в этом образце в десятки раз превышает концентрацию „тяжелых“ квазичастиц. На рис. 10, *a–c* показано, что с ростом концентрации Sm наблюдается перераспределение вкладов возбуждений „тяжелых“ и „легких“ квазичастиц в скачок диэлектрической проницаемости вблизи температуры конденсации экситонных возбуждений в широком интервале значений y . Это хорошо согласуется с широкой „гигантской“ s -образной аномалией концентрационной зависимости параметра $a(y)$ кристаллической решетки (рис. 2), связанной, по-видимому, с фазовым переходом от режима „легких“ квазичастиц к режиму „тяжелых“ квазичастиц [6]. Согласно [19], изменение плотности электрон-дырочных пар вблизи фазового перехода жидкость–пар в экситонном диэлектрике $n_{ex}(T) \propto \exp(-E_b/k_B T)$, что позволяет определить

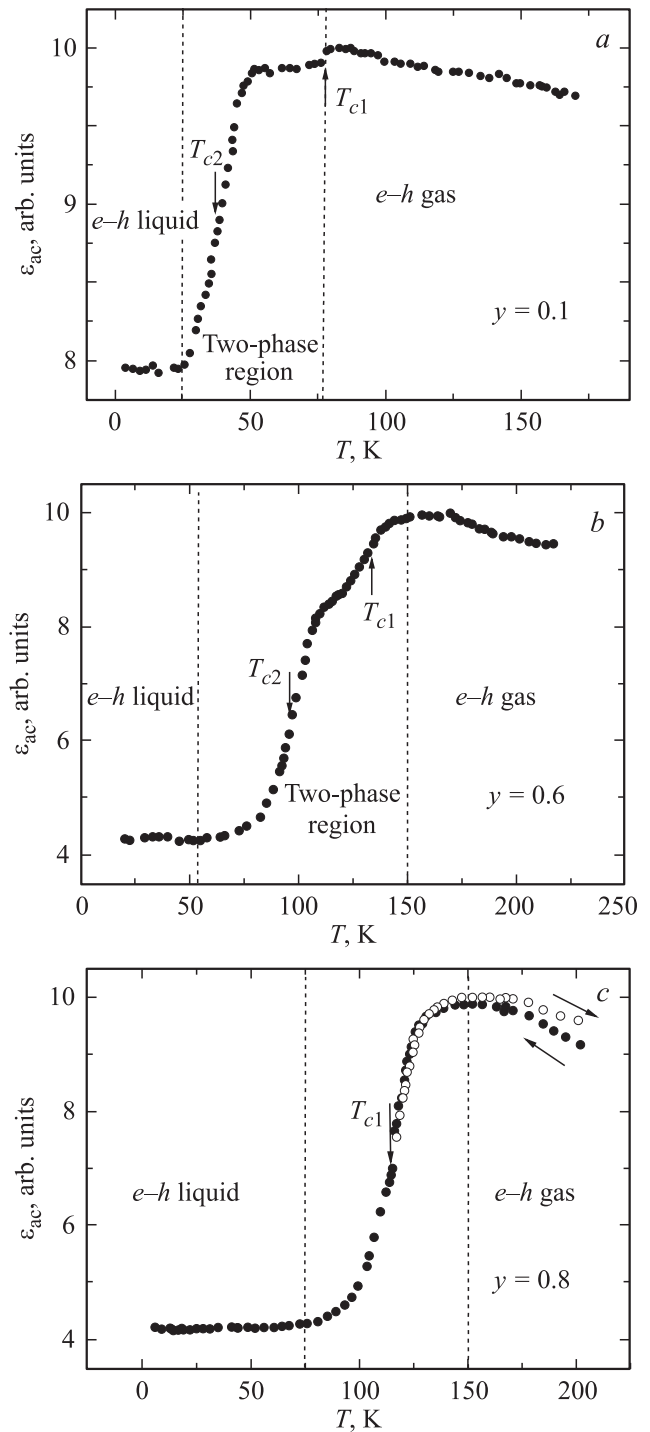


Рис. 10. Скачки ас-диэлектрической проницаемости на температурных зависимостях $\epsilon_{ac}(T)$ вблизи критических температур бозе-эйнштейновской конденсации ЭД-жидкости в образцах $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. $y = 0.1$ (*a*), 0.6 (*b*) и 0.8 (*c*).

энергию связи ЭД-жидкости E_b непосредственно исходя из измерений диэлектрической проницаемости образца вблизи критической температуры фазового перехода. Обнаруженные резкие изменения диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ac}(T)$ вблизи T_{c1} и T_{c2} носят

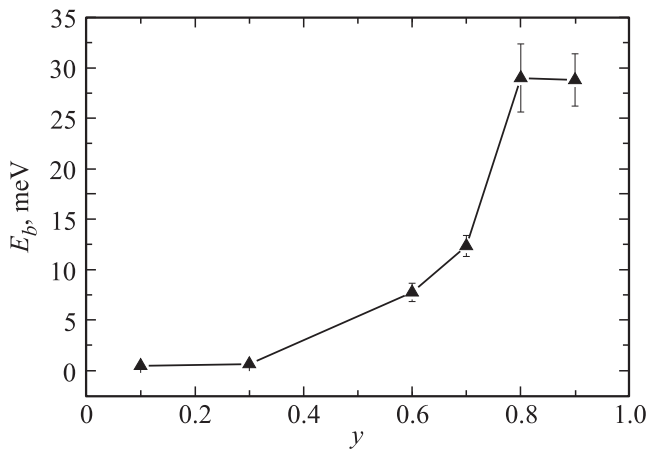


Рис. 11. Концентрационная зависимость энергии связи $E_b(y)$ ЭД-жидкости в системе $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$.

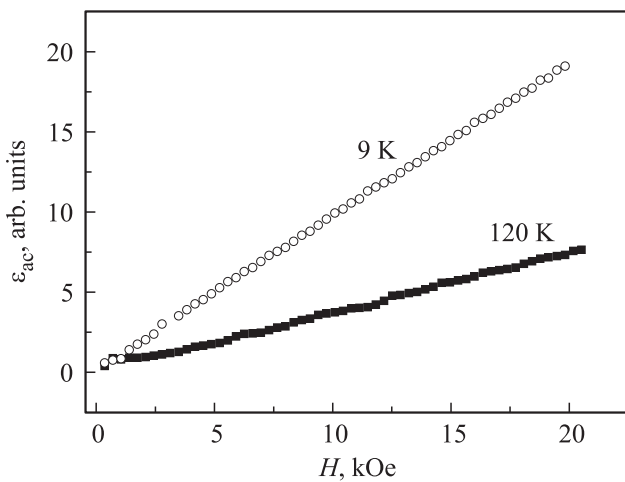


Рис. 12. Полевые зависимости ас-диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ac}(H)$ в образце с концентрацией $y = 0.1$ при температуре 9 К (металлические ЭД-капли) и 120 К (газ экситонподобных квазичастиц).

экспоненциальный характер с энергией активации E_b , немонотонно растущей с ростом y от 0.5 до 29 meV (рис. 11). Из рис. 10, с видно, что при температурах, превышающих ~ 150 К, в образце с $y = 0.8$ наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ac}(T)$ с ростом температуры, что можно объяснить термической диссоциацией электронно-дырочных пар в этом образце.

Большой интерес представляют результаты исследования разрушения металлических капель внешним dc-магнитным полем $0 \leq H \leq 20$ kOe. Было показано, что при температурах измерения вдали от критических температур T_{c1} и T_{c2} зависимости диэлектрической проницаемости образца с $y = 0.1$ от напряженности внешнего магнитного поля $\epsilon_{ac}(H) \propto H$ имеют вид прямых линий (рис. 12). Из рисунка видно, что наклон прямой, полученной при 9 К, значительно больше наклона полевой зависимости $\epsilon_{ac}(H)$, измеренной при 120 К, что обусловлено сильным различием концентраций метал-

лических капель в образце при температурах измерений ниже и выше критической температуры конденсации ЭД-жидкости.

Состояния экситонного газа и электронно-дырочных капель, хорошо исследованные в полупроводниках [20], являются неравновесными, так как их энергия выше энергии основного состояния. Они реализуются лишь на фоне возбужденного состояния системы, т.е. генерируются или лазерной накачкой, или температурой. Вместе с тем возможна ситуация, когда в полупроводнике или полуметалле с равной концентрацией электронов и дырок в основном состоянии при $T = 0$ К происходит самопроизвольное образование экситонов. При этом полупроводник или полуметалл переходит в новое стационарное состояние, называемое экситонным диэлектриком. При конечной температуре $T \neq 0$ К часть экситонов разрушается в результате термического возбуждения, и проводимость осуществляется небольшим количеством электронов и дырок, находящихся в неспаренном состоянии. Образование экситонов в полупроводнике при $T = 0$ К становится энергетически выгодным при условии, что энергия связи экситона E_{ex} превосходит ширину запрещенной зоны G . Из энергетических соображений ясно, что при $G - |E_{ex}| < 0$ полупроводниковое состояние становится неустойчивым относительно самопроизвольного образования экситонов. При этом для всех электронов в валентной зоне, находящихся выше экситонного уровня, становится энергетически выгодным перейти в зону проводимости, образовать пары с возникающими в результате их перехода дырками и сконденсироваться на уровне E_{ex} . При $G < |E_{ex}|$ и $T = 0$ К в полупроводнике с непрямой запрещенной зоной происходит самопроизвольное образование экситонов и полупроводник должен перейти в экситонный диэлектрик, представляющий собой газ свободных экситонов. При достаточно высоких плотностях газа экситонов с понижением температуры происходит его конденсация в ЭД-жидкость. Экситоны, как и куперовские пары, являются Бозе-частицами и образуют в новой фазе Бозе-конденсат с энергией связи E_b , зависящей от электрон-фононного взаимодействия. Как было показано в [20], электрон-фононное взаимодействие существенно увеличивает стабильность ЭД-жидкости относительно фазы экситонного диэлектрика.

Электронно-дырочная жидкость является квантовой Ферми-жидкостью и может рассматриваться как новое состояние вещества, возникающее в результате низкотемпературной конденсации электронов и дырок. Хорошо известны три вида конденсации: конденсация Ферми–Дирака электронно-дырочных пар в металлическую жидкость (так называемые ЭД-капли), бозе-эйнштейновская конденсация экситонов и экситонных молекул и ван-дер-ваальсовская конденсация экситонов и молекул. К настоящему времени подробно исследованы основные характеристики фазового перехода газ экситонов–ЭД-жидкость в обычных полупроводниках типа Ge, Si [20] и полярных полупроводниках типа

CdS, AgBr [21]. Согласно [20], если концентрация экситонов достаточно велика, взаимодействие между ними может привести к „сжижению“ экситонного газа, т.е. к образованию относительно плотной электронно-дырочной фазы, в которой все частицы связаны силами взаимного притяжения и среднее расстояние между ними порядка радиуса водородоподобного атома a_0 , а концентрация их $n_0 \sim a_0^{-3} \sim 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Эта фаза отличается от обычной электронно-дырочной плазмы в полупроводниках так же, как жидкие металлы отличаются от электронно-ионной плазмы: она удерживается внутренними силами и имеет вполне определенную плотность n_0 . ЭД-жидкость не растекается диффузионно по всему образцу, а занимает лишь ту часть его объема, которую может равномерно заполнить с плотностью n_0 при заданном полном числе введенных в образец электронов и дырок. Переход от газа свободных экситонов к ЭД-жидкости должен обладать многими характерными чертами фазового перехода первого рода. В частности, при достижении средней концентрацией экситонов в образце некоторого зависящего от температуры T значения $n_c(T) \ll n_0$ при достаточно низких температурах должно происходить расслоение системы на две фазы: области заполненные жидкой фазой — ЭД-каплями с плотностью n_0 , и области, заполненные газом экситонов с гораздо меньшей плотностью. С дальнейшим увеличением числа вводимых в образец электронов и дырок растет объем, занимаемый жидкой фазой, но ее плотность n_0 не меняется до тех пор, пока она не заполнит весь образец. Скорее всего, рассматриваемая фаза должна быть подобна жидкому металлу типа ртути. Коллективное состояние электронов и дырок в ЭД-жидкости характеризуется энергией основного состояния, приходящейся на пару частиц $E_G(n)$, которая имеет минимум при равновесной плотности n_0 . Минимум энергии E_G должен быть ниже уровня, характеризующего энергию связи экситона E_{ex} . Разницу в энергиях $E_b = |E_G| - E_{ex} > 0$ называют энергией связи ЭД-конденсата. Поскольку конденсат состоит из частиц с малыми эффективными массами (электроны и дырки), он представляет собой жидкость, в которой квантовые эффекты должны играть существенную роль. Таким образом, конденсация электронно-дырочных пар в металлическую жидкость может происходить в полупроводниках (полуметаллах) с понижением температуры образца в результате моттовского фазового перехода первого рода типа металл–диэлектрик при температурах ниже критической температуры T_c , определяемой энергией связи E_b электронно-дырочного конденсата. Следует отметить, что в обычных полупроводниках со слабым электрон-фононным взаимодействием критические температуры, определяющие металлизацию экситонного газа, составляют несколько градусов Кельвина. Так, например, в германии максимальная критическая температура конденсации ЭД-жидкости $T_c = 6.5 \text{ K}$ достигается при критической плотности экситонного газа $n_c = 0.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, тогда как в кремнии максималь-

ная температура конденсации экситонов $T_c = (25 \pm 5) \text{ K}$ достигается при значительно большей плотности экситонного газа $n_c = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Таким образом, критические температуры T_{c2} обнаруженного в настоящей работе в псевдокубической O^* -фазе $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ локального фазового перехода в образцах с „легкими“ квазичастицами близки к температурам образования электронно-дырочных капель, измеренным ранее в полупроводниках с относительно слабым электрон-фононным взаимодействием [20]. В то же время более высокая критическая температура T_{c1} и определенная экспериментально в орторомбической фазе $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ величина энергии связи E_b ЭД-жидкости близки к значениям, полученным ранее в полярных полупроводниках [21].

4. Заключение

Таким образом, сильные деформации исходной псевдокубической решетки типа перовскита системы $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ с ростом концентрации Sm приводят к формированию фрустрированных модулированных АФМ-фаз А- и СЕ-типа с признаками сосуществования в них локальных состояний, подобных спиновой и электронно-дырочной квантовым жидкостям. Обнаруженное аномальное поведение температурных и полевых зависимостей dc-намагниченности образцов со средним ионным радиусом $\langle r_A \rangle \approx 1.13 \text{ \AA}$ свидетельствует о существовании в этих соединениях при температурах ниже $\sim 60 \text{ K}$ флуктуирующих во времени АФМ-корреляций со свойствами жидкости спинов. Обнаруженные аномалии температурных зависимостей ас-диэлектрической проницаемости системы $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ объяснены в рамках существующих представлений о бозе-эйнштейновской конденсации электронно-дырочной жидкости в виде металлических капель в экситонном диэлектрике.

Авторы благодарны С.В. Васильеву, В.И. Каменеву, В.П. Дьяконову (Донецкий физико-технический институт НАН Украины) и Е.Н. Хацько, А.С. Чёрному и А.И. Рыковой (Физико-технический институт низких температур НАН Украины) за оказанную помощь.

Список литературы

- [1] T. Kashima, M. Imada. J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 3052 (2001).
- [2] M. Morita, S. Watanabe, M. Imada. J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2109 (2002).
- [3] M. Imada. Phys. Rev. B **72**, 075 113 (2005).
- [4] J. Brink, G. Khaliullin, D. Khomskii. Phys. Rev. Lett. **83**, 5118 (1999).
- [5] J. Park, J.-G. Park, G.S. Jeon, H.-Y. Choi, C. Lee, W. Jo, R. Bewley, K.A. McEwen, T.G. Perring. Phys. Rev. B **68**, 104 426 (2003).
- [6] Ф.Н. Буханько. ЖЭТФ **143**, 601 (2013).
- [7] Ф.Н. Буханько. ФТТ **56**, 473 (2014).

- [8] F. Prado, R.D. Sanchez, A. Cancero, M.T. Causa, M. Tovar. *J. Solid State Chem.* **146**, 418 (1999).
- [9] J. Topfer, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem.* **130**, 117 (1997).
- [10] Ф.Н. Буханько, А.Ф. Буханько. *ФТТ* **55**, 1093 (2013).
- [11] T. Hotta, E. Dagotto. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 247 203 (2003).
- [12] H. Aliaga, E. Dagotto. *Phys. Rev. B* **68**, 104 405 (2003).
- [13] K. Watanabe, H. Kawamura, H. Nakano, T. Sakai. *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 034 714 (2014).
- [14] L. Balents. *Nature* **464**, 199 (2010).
- [15] S.E. Dutton, M. Kumar, M. Mourigal, Z.G. Soos, J.-J. Wen, C.L. Broholm, N.H. Andersen, Q. Huang, M. Zbiri, R. Toft-Petersen, R.J. Cava. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 187 206 (2012).
- [16] F. Ye, J.A. Fernandez-Baca, P. Dai, J.W. Lynn, H. Kawano-Furukawa, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **72**, 212 404 (2005).
- [17] J.W. Lynn, D.N. Argyriou, Y. Ren, Y. Chen, Y.M. Mukovskii, D.A. Shulyatev. *Phys. Rev. B* **76**, 014 437 (2007).
- [18] D.V. Efremov, D.I. Khomskii. *Phys. Rev. B* **72**, 012 402 (2005).
- [19] T.M. Rice. *Solid State Phys.* **32**, 1 (1978); J.C. Hensel, T.G. Phillips, G.A. Thomas. *Solid State Phys.* **32**, 87 (1978).
- [20] Л.В. Келдыш. *УФН* **100**, 514 (1970).
- [21] G. Beni, T.M. Rice. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 874 (1976).