

ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИИ СВЯЗЕЙ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА В МАНГАНИТАХ И НИКЕЛАТАХ

С. С. Аплеснин*

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М. Ф. Решетнева
660014, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 23 октября 2006 г.

Для манганитов $R\text{MnO}_3$, $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, предложен механизм аномального температурного поведения кинетических коэффициентов, сопротивления и термоэдс при переходе из псевдокубической O в орторомбическую O' кристаллическую структуру. Оценен вклад изгибной и растягивающей мод октаэдра в формирование максимумов коэффициента теплопроводности, отклонение от линейной зависимости $\ln(\rho/T)$ от $1/T$ в области низких температур. В никелатах переход металл–диэлектрик вызван пиннингованием решеточных поляронов на растягивающей моде октаэдра, а низкотемпературная аномалия коэффициента теплопроводности связана с рассеянием электронов на изгибной моде октаэдра.

PACS: 72.20.-i, 72.20.Nz, 72.15.Qm

1. ВВЕДЕНИЕ

Зарядовое упорядочение часто встречается в оксидах переходных металлов и особенно привлекает интерес в связи с эффектом гигантского магнитосопротивления в манганитах и переходом металл–диэлектрик (МИ) в ANiO_3 ($A = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \dots$) [1]. Зарядовая диспропорция $\text{Me}^{+3} = \text{Me}^{+3-\delta} + \text{Me}^{+3+\delta}$ является общим свойством для семейства перовскитов AMeO_3 ($A = \text{Pr}, \text{Nd}, \dots$, $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) и тесно связана с резким ростом проводимости ниже некоторой критической температуры. Так, наибольшее изменение в сопротивлении ρ случается в интервале температур $T^* < T < T_{JT}$, где T^* — температура орбитального разупорядочения, T_{JT} — температура кооперативного упорядочения ян-теллеровских искажений октаэдра [2]. Для семейства AMnO_3 ($A = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \dots$) наблюдается щель в спектре одночастичных электронных возбуждений и сопротивление описывается по поляронному типу: $\rho(T) = AT \exp(-E_a/T)$ в узкой области температур [2]. Как выше температуры $T > T_{JT}$, так и ниже $T < T^*$ проводимость имеет полупроводниковый ха-

рактер с энергией активации $0.3 \text{ эВ} < E_a < 1.2 \text{ эВ}$, причем для лантана энергия активации не меняется в области температур $T > T_{JT}$ и $T < T^*$. Спектральный вес оптической проводимости сдвигается в сторону низких энергий при нагревании выше температуры T_{JT} [3]. Данные нейтронов с высоким разрешением парной функции распределения атомов указывают на существование локальных искажений октаэдра, сохраняющихся в кластерах диаметром около $16 \text{ \AA} \sim 4\text{MnO}_6$ [4] без изменений угла наклона октаэдра в кластере. Авторы работы [2] объяснили аномалию сопротивления при $T < T_{JT}$ зарядовой диспропорцией ионов Mn^{3+} на Mn^{2+} и Mn^{4+} . Однако полная реакция диспропорции даст величину спина $\mu_{eff} = 5.0 \mu_B$, что отличается от экспериментальных данных для локализованного Mn^{3+} для температуры $T > T_{JT}$, $\mu = 5.22 \mu_B$ и $T < T^*$, $\mu = 4.89 \mu_B$ [5]. Независимость коэффициента термоэдс от температуры при $T > T_{JT}$ и большой фактор Дебая–Валлера [6] в окрестности $T \sim T_{JT}$ указывают на тяжелую эффективную массу носителя тока.

Ион Ni^{3+} имеет электронную конфигурацию e_g , аналогичную Mn^{3+} с сильной $p-d$ -гибридизацией. Электронное состояние иона Ni^{3+} в октаэдре близ-

*E-mail: apl@iph.krasn.ru

ко к $\text{Ni}^{2+}\underline{L}$ (дырка в лиганде на ионе кислорода $2p$ -орбитали) [7] и зарядовая диспропорция может быть представлена как $2\text{Ni}^{2+}\underline{L} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Ni}^{2+}\underline{L}^{2\delta}$, где дырки на кислороде играют решающую роль. Структурные и магнитные исследования указывают на существование больших неоднородных областей как в металлической, так и в диэлектрической фазах. Рентгеновская спектроскопия на K -линии атома Ni обнаружила различные длины связей Ni–O в пределах первой координационной сферы $\Delta\sigma_{\text{Ni-O}}^2 \approx 0.0012 \text{ \AA}^2$ [8]. В области перехода MI в семействе кристаллов ANiO_3 наблюдается плавное уменьшение спектральной плотности в области энергий $\Delta E = E - E_F \sim 0.6 \text{ эВ}$ для ионов $A = \text{Pr}, \text{Nd}$ и отсутствие изменений в $g(E_F)$ для $A = \text{Sm}, \text{Eu}$ [9]. Температурная эволюция спектральной плотности на уровне Ферми и температурное поведение сопротивления сильно различаются. Так, для соединений с $T_N = T_{MI}$ наблюдается температурный гистерезис в $\rho(T)$. Учет корреляционных эффектов с учетом смешанных d^7 -, $d^8\underline{L}$ -, $d^9\underline{L}^2$ -состояний приводит к уменьшению ковалентных эффектов с понижением температуры и к изменению электронной структуры в широкой области температур. Более адекватное описание $\rho(T)$ дает модель зарядового упорядочения, связанная с упорядочением связей Ni–O, что коррелирует с гигантским изотопическим эффектом на T_{MI} , демонстрирующим флуктуации смещений атома кислорода, которые, в свою очередь, модулируют длину связи Ni–O [10].

Семейство кристаллов ATiO_3 с электронной конфигурацией d^1 не обнаруживает перехода MI в соединениях с металлическим типом проводимости LaTiO_3 , хотя здесь также реализуется орбитальное упорядочение с орторомбическим искажением решетки ниже температуры Нееля $T_N = 146 \text{ К}$ [11], а мотт-халбардовский диэлектрик YTiO_3 со щелью в спектре электронных возбуждений $\Delta \approx 0.8 \text{ эВ}$ имеет типичный полупроводниковый характер [12]. Оксиды металлов Ti, V в перовскитоподобной структуре не обнаруживают зарядовой диспропорции и флуктуации длины связей Ti–O, V–O отсутствуют. Анализ экспериментальных данных указывает на то, что зарядовое упорядочение и флуктуации длин связей металл–кислород возможны в соединениях AMeO_3 , где электронная конфигурация металла e_g . Образование ковалентной связи $d_{3z^2} - p_z$ (здесь и ниже орбиталь $d_{3z^2-r^2}$ обозначим как d_{3z^2}) вызовет изменение длины связи Me–O между соседними ионами катионов, которые сохраняются и выше температуры T_{JT}, T_{MI} , например в LaMnO_3 при $T = 840 \text{ К}$, $d(\text{Mn-O}_{short}) = 1.92 \text{ \AA}$, $d(\text{Mn-O}_{long}) = 2.13 \text{ \AA}$ и прак-

тически не меняются при $T > T_{JT}, T_{MI}$ [13], т. е. ниже критической температуры связи упорядочиваются. Вследствие полярности связи электронная плотность на катионе увеличится и согласно рентгеноструктурным данным вес состояний $3d^5\underline{L}^1$ и $3d^6\underline{L}^2$ составляет примерно 41 % и 9 % [14], что соответствует однодырочным и двухдырочным состояниям на ионах кислорода. Дырка на лиганде кислорода $O^{2-\delta}$ притягивается к положительно заряженному редкоземельному иону и вызывает изменение угла связей M–O–M, величина которого растет с ростом порядкового номера редкоземельного элемента в таблице Менделеева; так, $\theta = 155^\circ$ (La), 152° (Pr), 149° (Nd), 147° (Sm) [2] в RMnO_3 и $\theta = 165.2^\circ$ (La), 158.7° (Pr), 152.6° (Sm), 151.7° (Ho) в RNiO_3 [15]. Локальные искажения структуры индуцируют гибридизацию $p_{x,y}$ -орбиталей кислорода с d_{3z^2} . В результате возможен переход электрона между соседними ионами металла через ион кислорода с обменом электрона между кислородными орбиталями.

2. МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Мы предполагаем, что зарядовое упорядочение образовано определенным упорядочением ковалентных связей $3d_{3\alpha^2} - 2p_\alpha$ и $3d_{3\alpha^2} - 2p_{\beta,\gamma}$ ($\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$), т. е. к катиону металла $\text{Mn}^{3+}, \text{Ni}^{3+}$ могут подходить две сильные связи с интегралом перекрытия электронных орбит $V_{p_z, 3z^2} \approx 2 \text{ эВ}$ [16], либо две слабые связи с $V_{p_{x,y}, 3z^2} \ll 2 \text{ эВ}$ или по одной связи, которые можно представить в виде M–O–M–O–M–O–M. В последнем случае отсутствует центр симметрии для интегралов перескока металл–кислород–металл, что характерно для манганитов. Сильные связи $V_{p_\alpha, 3\alpha^2}$ способствуют сокращению октаэдра по направлению связи, а слабые связи $V_{p_{\beta,\gamma}, 3\alpha^2}$ вызывают поворот октаэдра, что можно связать с соответствующими модами колебаний $\omega_{stretching} \sim 550 \text{ см}^{-1}$ (La), $\sim 607 \text{ см}^{-1}$ (Nd); $\omega_{bending} \sim 350 \text{ см}^{-1}$ (La) [17], $\omega_{bending} \sim 450 \text{ см}^{-1}$ (Nd) [18] в RMnO_3 . Указанные выше соединения имеют p -тип проводимости, и перенос электронной плотности между p_α -орбиталями кислорода зависит от расщепления уровней энергии этих орбиталей за счет кристаллического поля, создаваемого редкоземельными ионами.

Итак, в нашей модели перенос заряда осуществляется за счет одноэлектронного перескока по узлам кислородной решетки, а электронные состояния на $3d_{z^2}$ -ионах металла локализованы в предположении, что уровень Ферми лежит между связыва-

вающими и антисвязывающими орбиталями. Вклад в термоэдс и теплопроводность дают как одночастичные электронные возбуждения, так и двухчастичные электрон + дырка, имитирующие перемещение ковалентной связи, которую можно описать двухэлектронными возбуждениями по кристаллической решетке и символически представить в виде $M^{+3-\delta}-O-M^{+3} \Rightarrow M^{+3}-O-M^{+3-\delta}$. Эффективный гамильтониан переноса заряда имеет вид

$$\begin{aligned}
H &= H_0 + H_1 + H_2, \\
H_0 &= \sum_i (\epsilon_d - \mu) c_i^+ c_i + \sum_{\alpha,i} (\mu - \epsilon_o) a_{\alpha,i}^+ a_{\alpha,i} - \\
&- \sum_{i,j} t_{1,ij} (a_{1,i}^+ a_{2,j} + a_{1,i} a_{2,j}^+) - \\
&- \sum_{i,k,\alpha,\beta} t_{2,ik} (c_i^+ a_{\alpha,i} a_{\beta,k}^+ c_k + c_i a_{\alpha,i}^+ a_{\beta,k} c_k^+) + \\
&+ \sum_{i,\alpha,\beta} \Delta_i (a_{1,i}^+ a_{1,i} - a_{2,i}^+ a_{2,i}) + \\
&+ \sum_{\alpha,i,j} U n_{\alpha 1,i} n_{\alpha 2,j}, \\
H_1 &= \sum_{i,k,q} g_{1,iq} (a_{1,i} c_i^+ + a_{1,i}^+ c_i) (b_{-q}^+ + b_q) + \\
&+ g_{2,kq} (a_{2,k} c_k^+ + a_{2,k}^+ c_k) (p_{-q}^+ + p_q), \\
H_2 &= \sum_q (\omega_{1q} b_q^+ b_q + \omega_{2q} p_q^+ p_q).
\end{aligned} \tag{1}$$

Здесь $\epsilon_{d,o}$ — электронный уровень в атомах 3d-металла и ионов кислорода, t_1 — интеграл перескока электрона по p_x -, p_y -орбиталям, третий член описывает перемещение ковалентной связи $V_{p\beta,3\alpha^2}$, ($\alpha, \beta = x, y, z$) в простой кубической решетке, и суммирование проводится по связям Me-O; c^+, a — операторы рождения и уничтожения электронов соответственно на ионах металла и кислорода, Δ — параметр кристаллического расщепления орбитального триплета на ионе кислорода, определяемый мультипольным взаимодействием ионов кислорода с редкоземельными ионами, g_1 и g_2 — параметры взаимодействия электронной плотности на связи Me-O с изгибными ω_1 и растягивающими ω_2 модами октаэдра.

Составим систему уравнений для электронов и дырок с учетом сохранения операторов второго порядка. Соответствующие уравнения, полученные в приближении случайных фаз, имеют вид

$$\begin{aligned}
i \frac{d}{dt} a_{1,i} &= -(\epsilon_o - \mu - \Delta - U n_{a2}) a_{1,i} - \\
&- \sum_h t_{1i,i+h} a_{2,i+h} + \sum_q g_{1,iq} c_i (b_q^+ + b_{-q}), \\
i \frac{d}{dt} a_{2,i} &= -(\epsilon_o - \mu + \Delta - U n_{a1}) a_{2,i} + \\
&+ \sum_h t_{1i,i+h} a_{1,i+h} + \sum_q g_{2,iq} c_i (p_q^+ + p_{-q}), \\
i \frac{d}{dt} c_i &= -(\epsilon_d + \mu) c_i - \sum_q g_{1,iq} a_{1,i} (b_q^+ + b_{-q}) - \\
&- \sum_q g_{2,iq} a_{2,i} (p_q^+ + p_{-q}), \\
i \frac{d}{dt} (a_{1,i} b_{-q}) &= -(\epsilon_o - \mu - \Delta - U n_{a2} - \omega_{1,-q} n_{-q}) \times \\
&\times (a_{1,i} b_{-q}) - g_{1,iq} (1 + n_{-q} - n_{a1}) c_i, \\
i \frac{d}{dt} (a_{1,i} b_q^+) &= -(\epsilon_o - \mu - \Delta - U n_{a2} + \omega_{1,q} n_q) \times \\
&\times (a_{1,i} b_q^+) + g_{1,iq} (n_q + n_{a1}) c_i, \\
i \frac{d}{dt} (a_{2,i} p_{-q}) &= -(\epsilon_o - \mu + \Delta - U n_{a1} - \omega_{2,-q} n_{-p}) \times \\
&\times (a_{2,i} p_{-q}) - g_{2,iq} (1 + n_{-q} - n_{a2}) c_i, \\
i \frac{d}{dt} (a_{2,i} p_q^+) &= -(\epsilon_o - \mu + \Delta - U n_{a1} + \omega_{2,q} n_p) \times \\
&\times (a_{2,i} p_q^+) + g_{2,iq} (n_p + n_{a2}) c_i, \\
i \frac{d}{dt} (c_i b_{-q}) &= (\epsilon_d - \mu + n_{-q} \omega_{1,-q}) (c_i b_{-q}) - \\
&- g_{1,iq} (1 + n_{-q} - n_c) a_{1,i}, \\
i \frac{d}{dt} (c_i b_q^+) &= (\epsilon_d - \mu + n_q \omega_{1,q}) \times \\
&\times (c_i b_q^+) - g_{1,iq} (n_q + n_c) a_{1,i}, \\
i \frac{d}{dt} (c_i p_q^+) &= (\epsilon_d - \mu - n_p \omega_{2,q}) \times \\
&\times (c_i p_q^+) - g_{2,iq} (n_p + n_c) a_{2,i}, \\
i \frac{d}{dt} (c_i p_{-q}) &= (\epsilon_d - \mu + n_{-p} \omega_{2,q}) \times \\
&\times (c_i p_{-q}) - g_{2,iq} (1 + n_{-p} - n_c) a_{2,i},
\end{aligned} \tag{2}$$

где n_{-q}, n_q, n_{-p}, n_p — средние числа заполнения фононов, вследствие симметрии оптических фононных мод относительно центра зоны $n_{-q} = n_q, n_{-p} = n_p$ и определяются как $n_{q,p} = (\exp(h\omega_{1,2}/kT) - 1)^{-1}$. Параметры заполнения зон $n_c, n_{a1,2}$ определяют положение химического потенциала.

Гриновские функции для дырок $G_{\mathbf{k}}^{\alpha\alpha} = \langle\langle a_{\alpha,\mathbf{k}} | a_{\alpha,\mathbf{k}}^+ \rangle\rangle$ и поляронов $G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{cb+\alpha} = \langle\langle c_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ | a_{\alpha,\mathbf{k}}^+ \rangle\rangle$, $G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{cp\alpha} = \langle\langle c_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} | a_{\alpha,\mathbf{k}}^+ \rangle\rangle$ имеют вид

$$\begin{aligned}
& (\omega + a_{\alpha\alpha})G_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta} + \varepsilon_1(\mathbf{k})G_{\mathbf{k}}^{\beta\beta} - \\
& - g_{\alpha\mathbf{k}\mathbf{q}}(G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{cb+\alpha} + G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{cb\alpha}) = 0, \\
& - \varepsilon_1(\mathbf{k})G_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta} + (\omega + a_{\beta\beta})G_{\mathbf{k}}^{\beta\beta} - \\
& - g_{\beta\mathbf{k}\mathbf{q}}(G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{cb+\beta} + G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{cb\beta}) = 1, \\
& g_{\alpha\mathbf{k}\mathbf{q}}(n_q + n_c)G_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta} + \\
& + G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{cb+\beta}(\omega + \epsilon_d + \mu + n_q\omega_{\alpha,q}) = 0, \\
& g_{\alpha\mathbf{k}\mathbf{q}}(1 + n_q - n_c)G_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta} + \\
& + G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{cb\beta}(\omega + \epsilon_d + \mu - n_q\omega_{\alpha,q}) = 0, \\
& g_{\beta\mathbf{k}\mathbf{q}}(n_p + n_c)G_{\mathbf{k}}^{\beta\beta} + \\
& + G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{cp+\beta}(\omega + \epsilon_d + \mu + n_p\omega_{\beta,q}) = 0, \\
& g_{\beta\mathbf{k}\mathbf{q}}(1 + n_p - n_c)G_{\mathbf{k}}^{\beta\beta} + \\
& + G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{cp\beta}(\omega + \epsilon_d + \mu - n_p\omega_{\beta,q}) = 0, \\
& \varepsilon_1(\mathbf{k}) = -2t_1 \left(\cos\left(\frac{k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y}{2}\right) + \right. \\
& + \lambda \left(\cos\left(\frac{k_z}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x}{2}\right) + \right. \\
& \left. \left. + \cos\left(\frac{k_z}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y}{2}\right) \right) \right),
\end{aligned} \tag{3}$$

где параметр λ описывает анизотропию интегралов перескока в плоскости и между плоскостями, ниже использовалось значение $\lambda = 0.25$. Гриновские функции электронов $G_{\mathbf{k}}^{cc} = \langle\langle c_{\mathbf{k}}|c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle$ и поляронов $G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\alpha b} = \langle\langle a_{\alpha, \mathbf{k}} b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle$, $G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\alpha p} = \langle\langle a_{\alpha, \mathbf{k}} p_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle$ образуют следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned}
& (\omega + \epsilon_d + \mu)G_{\mathbf{k}}^{cc} + g_{1\mathbf{k}\mathbf{q}}(G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{1b^+} + G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{1b^-}) + \\
& + g_{2\mathbf{k}\mathbf{q}}(G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{2p^+} + G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{2p^-}) = 1, \\
& - g_{1\mathbf{k}\mathbf{q}}(n_q + n_{a1})G_{\mathbf{k}}^{cc} + (\omega + \epsilon_o - \mu - \Delta - \\
& - Un_{a2} + n_q\omega_{1\mathbf{q}})G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{1b^+} = 0, \\
& g_{1\mathbf{k}\mathbf{q}}(1 + n_q - n_{a1})G_{\mathbf{k}}^{cc} + (\omega + \epsilon_o - \mu - \Delta - \\
& - Un_{a2} - n_q\omega_{1\mathbf{q}})G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{1b^-} = 0, \\
& - g_{2\mathbf{k}\mathbf{q}}(n_p + n_{a2})G_{\mathbf{k}}^{cc} + (\omega + \epsilon_o - \mu + \Delta - \\
& - Un_{a1} + n_p\omega_{2\mathbf{q}})G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{2p^+} = 0, \\
& g_{2\mathbf{k}\mathbf{q}}(1 + n_p - n_{a2})G_{\mathbf{k}}^{cc} + (\omega + \epsilon_o - \mu + \Delta - \\
& - Un_{a1} - n_p\omega_{2\mathbf{q}})G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{2p^-} = 0.
\end{aligned} \tag{4}$$

Флуктуации связей Me–O описываются двумя операторами рождения дырки на кислороде и уничтожения электрона на ионах металла:

$$\begin{aligned}
& i \frac{d}{dt}(c_i a_{i,1}^{\dagger}) = (c_i a_{i,1}^{\dagger})(n_{a1}(\epsilon_o - \epsilon_d - \Delta) - \\
& - \mu(n_c + n_{a1}) - n_{a2}(U + \epsilon_d)) - \\
& - n_{a2} \sum_{h1} t_{2,i,h1} (c_{i+h1} a_{i+h1,1}^{\dagger}) - \\
& - n_{a2} \sum_{h1} t_{2,i,h1} (a_{i+h1,2}^{\dagger} c_{i+h1}) + \\
& + n_{a2} \sum_q g_{1iq} (b_q^{\dagger} + b_{-q}), \\
& i \frac{d}{dt}(a_{k,2}^{\dagger} c_k) = (a_{k,2}^{\dagger} c_k)(n_{a2}(\epsilon_o - \epsilon_d + \Delta) - \\
& - \mu(n_c + n_{a2}) - n_{a1}(U + \epsilon_d)) + \\
& + n_{a1} \sum_{h1} t_{2,k,h1} (a_{k+h1,2}^{\dagger} c_{k+h1}) - \\
& - n_{a1} \sum_{h1} t_{2,k,h2} (c_{k+h1} a_{k+h1,1}^{\dagger}) + \\
& + n_{a1} \sum_q g_{2kq} (p_q^{\dagger} + p_{-q}), \\
& i \frac{d}{dt} p_q = \omega_2 p_q + \sum_l g_{2l} (a_{l,2} c_l^{\dagger} + a_{l,2}^{\dagger} c_l), \\
& i \frac{d}{dt} b_q = \omega_1 b_q + \sum_i g_{1i} (a_{i,1} c_i^{\dagger} + a_{i,1}^{\dagger} c_i).
\end{aligned} \tag{5}$$

При выводе уравнений использовался закон сохранения заряда $M^{+3-\delta}-O^{-2+\delta}$, связанный с переносом электронной плотности с кислорода на катион металла и пренебрегалось корреляционными эффектами между разными орбиталями. Параметр δ определяет ковалентный вклад на ионе. Представим оператор двух фермиевских частиц в виде

$$\tau_k = \sum_q c_{k+q} a_{q,1}^{\dagger}, \quad d_k = \sum_q a_{q,2}^{\dagger} c_{k+q}.$$

Введем гриновские функции для одного типа связей $G_{\mathbf{k}}^{\tau\tau} = \langle\langle \tau_{\mathbf{k}} | \tau_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle$, $G_{\mathbf{k}}^{d\tau} = \langle\langle d_{\mathbf{k}} | \tau_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle$, $G_{\mathbf{k}}^{b\tau} = \langle\langle b_{\mathbf{k}} | \tau_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle$, $G_{\mathbf{k}}^{p\tau} = \langle\langle p_{\mathbf{k}} | \tau_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle$. Система уравнений имеет вид

$$\begin{aligned}
& (\omega - a_{1,\tau})G_{\mathbf{k}}^{\tau\tau} + n_{a2}\varepsilon_2(\mathbf{k})G_{\mathbf{k}}^{d\tau} + \\
& + g_{1\mathbf{k}}n_{a2}G_{\mathbf{k}}^{b\tau} = G^1, \\
& n_{a1}\varepsilon_2(\mathbf{k})G_{\mathbf{k}}^{\tau\tau} + (\omega - a_{1,d})G_{\mathbf{k}}^{d\tau} + g_{2\mathbf{k}}n_{a1}G_{\mathbf{k}}^{p\tau} = 0, \\
& g_{1\mathbf{k}}G_{\mathbf{k}}^{\tau\tau} + (\omega - \omega_1)G_{\mathbf{k}}^{b\tau} = 0, \\
& - g_{2\mathbf{k}}G_{\mathbf{k}}^{d\tau} + (\omega - \omega_2)G_{\mathbf{k}}^{p\tau} = 0, \\
& a_{1\tau} = n_{a1}(\epsilon_o - \epsilon_d - \Delta) - \mu(n_c + n_{a1}) - \\
& - n_{a2}(U + \epsilon_d) - n_{a2}\varepsilon_2(\mathbf{k}), \\
& a_{1d} = n_{a2}(\epsilon_o - \epsilon_d + \Delta) - \mu(n_c + n_{a2}) - \\
& - n_{a1}(U + \epsilon_d) + n_{a1}\varepsilon_2(\mathbf{k}), \\
& \varepsilon_2(\mathbf{k}) = -2t_2(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z).
\end{aligned} \tag{6}$$

Система уравнений для гриновских функций с другим типом связей:

$$G_{\mathbf{k}}^{dd} = \langle\langle d_{\mathbf{k}}|d_{\mathbf{k}}^+ \rangle\rangle, \quad G_{\mathbf{k}}^{\tau d} = \langle\langle \tau_{\mathbf{k}}|d_{\mathbf{k}}^+ \rangle\rangle,$$

$$G_{\mathbf{k}}^{bd} = \langle\langle b_{\mathbf{k}}|d_{\mathbf{k}}^+ \rangle\rangle, \quad G_{\mathbf{k}}^{pd} = \langle\langle p_{\mathbf{k}}|d_{\mathbf{k}}^+ \rangle\rangle$$

имеет вид

$$\begin{aligned} (\omega - a_{1,d})G_{\mathbf{k}}^{dd} + n_{a1}\varepsilon_2(\mathbf{k})G_{\mathbf{k}}^{\tau d} + g_{2\mathbf{k}}n_{a1}G_{\mathbf{k}}^{pd} &= G^2, \\ n_{a2}\varepsilon_2(\mathbf{k})G_{\mathbf{k}}^{dd} + (\omega - a_{1,\tau})G_{\mathbf{k}}^{\tau d} + g_{1\mathbf{k}}n_{a2}G_{\mathbf{k}}^{b\tau} &= 0, \\ (-\omega + \omega_2)G_{\mathbf{k}}^{pd} + g_{2\mathbf{k}}G_{\mathbf{k}}^{dd} &= 0, \\ (-\omega + \omega_1)G_{\mathbf{k}}^{b\tau} - g_{1\mathbf{k}}G_{\mathbf{k}}^{\tau d} &= 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Химический потенциал вычисляется самосогласованно путем численного решения системы трех уравнений:

$$\begin{aligned} n_c &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \int d\omega f(\omega) \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{cc}, \\ n_{a1} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \int d\omega f(\omega) \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{11}, \\ n_{a2} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \int d\omega f(\omega) \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{22}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $f(\omega) = (\exp(\omega/T) + 1)^{-1}$. От суммирования по импульсам можно перейти к интегрированию с учетом затравочной электронной плотности состояний, либо провести прямое вычисление суммы по электронным и фононным импульсам по первой зоне Бриллюэна с шагом $\Delta k = 0.2$ по 10^9 точкам, что невозможно выполнить на современных компьютерах. Чтобы обойти эту проблему, предположим, что оптические моды и функция связи экситона (электрон + дырка) с фононами не зависят от импульса q . Это эквивалентно рассмотрению взаимодействия с длинноволновыми оптическими модами колебаний.

Динамическая проводимость σ вычислялась с использованием формулы Кубо–Гринвуд [19]:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sum_{\mathbf{k}} \int d\omega \left(-\frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} \right) \left(\frac{1}{\pi} \right)^2 \times \\ &\quad \times (\text{Im} G_{\mathbf{k}}^{cc} + \text{Im} G_{\mathbf{k}}^{11} + \text{Im} G_{\mathbf{k}}^{22})^2, \\ L_{12} &= -Te \sum_{\mathbf{k}} \int d\omega \left(-\frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} \right) \omega(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{\pi} \right)^2 \times \\ &\quad \times \left(\sum_{\alpha} \text{Im} G_{\mathbf{k}}^{\alpha\alpha} \right)^2, \\ L_{22} &= T \sum_{\mathbf{k}} \int d\omega \left(-\frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} \right) \omega^2(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{\pi} \right)^2 \times \\ &\quad \times \left(\sum_{\alpha} \text{Im} G_{\mathbf{k}}^{\alpha\alpha} \right)^2, \\ S &= \frac{L_{12}}{T\sigma}, \quad k = \left(\frac{-L_{12}^2}{L_{11}} + L_{22} \right) \frac{1}{T}, \end{aligned} \quad (9)$$

где суммирование по α проводится как по одночастичным гриновским функциям электронов и дырок, так и по двухчастичным гриновским функциям электрон + дырка, определенным из формул (6) и (7).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ромбическая анизотропия в формуле (1) фактически отражает взаимодействие псевдоспиновых орбитальных моментов кислорода $\tau^z = a_1^+ a_1 - a_2^+ a_2$ с полем, создаваемым редкоземельными элементами, и приводит к расщеплению зоны на две подзоны, которые начинают расходиться с увеличением параметра ромбической анизотропии. В области щели оказываются две узкие поляронные мини-подзоны, положение которых меняется в зависимости от константы электрон-фононного взаимодействия. Одна из них находится над потолком валентной зоны и образована в результате взаимодействия электронов с изгибной модой колебаний. Другой уровень лежит вблизи дна зоны проводимости и обусловлен взаимодействием электронов с растягивающими модами октаэдра. Локализованные состояния электронов на $3d$ -ионах металла находятся высоко по энергии и на рис. 1а,б представлены рядом линий в интервале энергий $\omega/t = 10-15$. Типичное поведение плотности состояний для разных параметров электрон-фононного взаимодействия представлено на рис. 1. Для малых параметров $g_1 \ll 1$, $g_2 \ll 1$ поляронные мини-подзоны стягиваются в узкие линии, подобные примесным состояниям в полупроводниках. Их взаимное расположение относительно

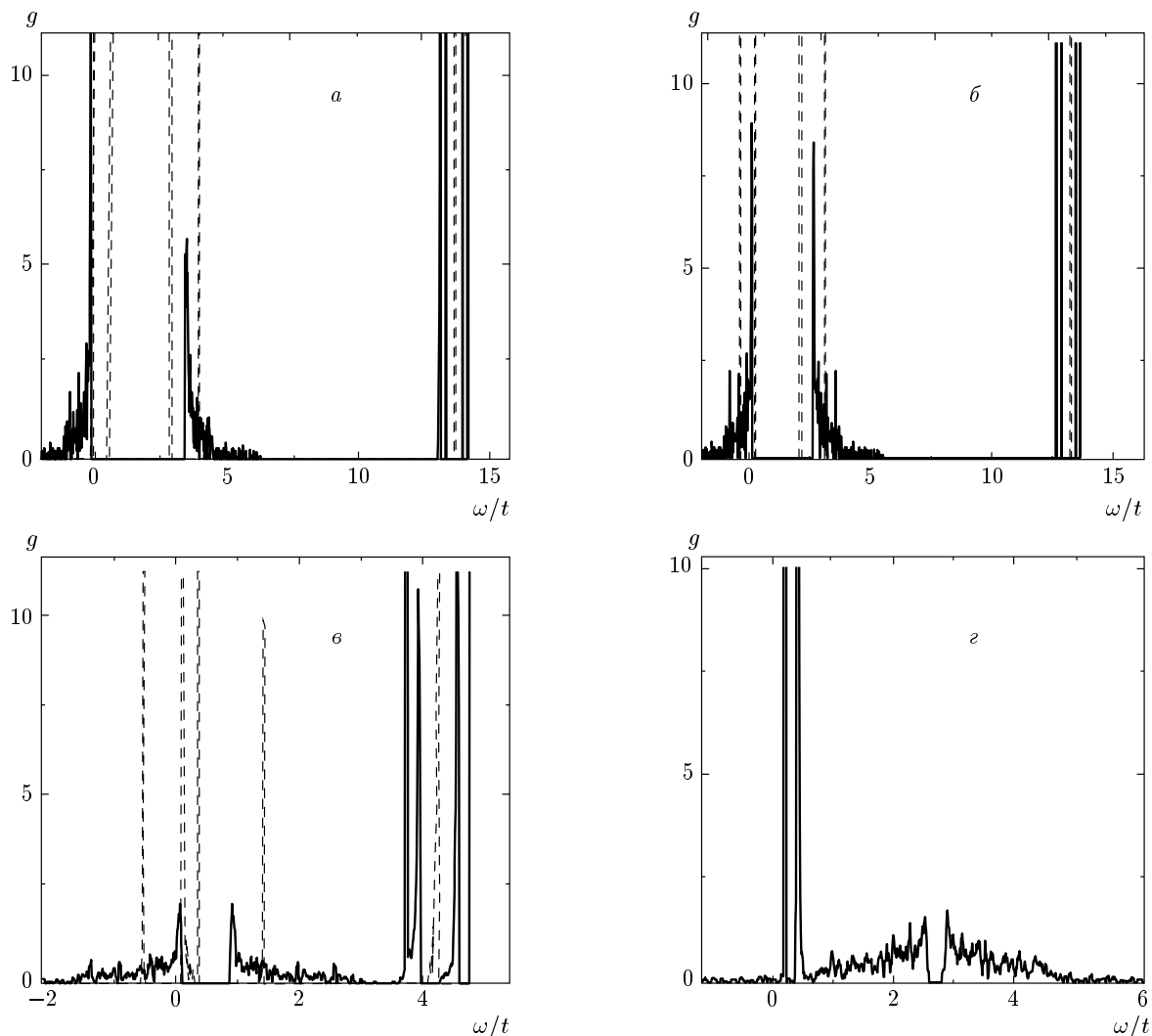


Рис. 1. Плотность состояний одночастичных электронных возбуждений для следующих параметров: $\Delta = 1.5, U = 3, \omega_1 = 0.25, \omega_2 = 0.4, g_1 = 0.02, g_2 = 0.3, n_c = 0.2, \epsilon_o - \epsilon_d = 15, T = 0.02$ (а); $T = 0.6$ (б); $\Delta = 1.0, g_1 = 0.6, g_2 = 0.05, n_c = 0.32, \epsilon_o - \epsilon_d = 5, T = 0.02$ (в). Плотность состояний двухчастичных возбуждений (электрон + дырка) для $\Delta = 1.5, U = 3, \omega_1 = 0.25, \omega_2 = 0.4, g_1 = 0.02, g_2 = 0.3, n_c = 0.2, \epsilon_o - \epsilon_d = 15, T = 0.02$ (г)

химического потенциала определяет температурное поведение сопротивления.

Для фононных частот, характерных для перовскитной структуры $\omega_1/t = 0.25-0.3, \omega_2/t = 0.45-0.5$ и параметра ромбического искажения, соответствующего ян-теллеровским искажениям решетки $\Delta/t = 1 - 2$, можно получить разные зависимости температурного поведения сопротивления, определяемые параметрами электрон-фононного взаимодействия и величиной ромбического искажения кристаллического поля. Уменьшение ширины щели с ростом температуры приводит к смещению потолка валентной зоны относительно химического

потенциала и при некоторой критической температуре химический потенциал перемещается в зону, что вызывает резкое уменьшение сопротивления. На рис. 2а приведены две зависимости $\rho(T)$ для двух параметров ромбической анизотропии $\Delta/t = 1.5, 1.25$ для чисел заполнения кислородной зоны $n_{a1} + n_{a2} = 0.2$. Для $\Delta/t = 1$ химический потенциал уже находится в нижней зоне. В области низких температур при некоторой температуре T_1 наблюдается минимум в температурном поведении сопротивления, связанный с достижением максимальной амплитуды перехода между поляронными состояниями, так как интенсивность перехода прямо

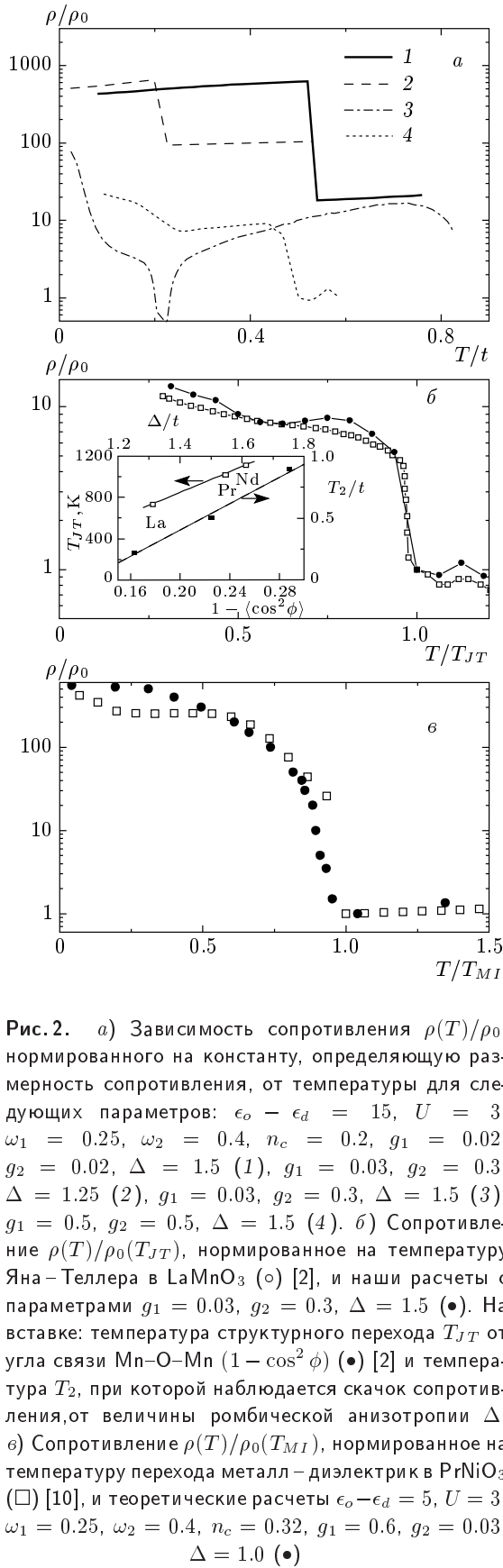


Рис. 2. а) Зависимость сопротивления $\rho(T)/\rho_0$, нормированного на константу, определяющую размерность сопротивления, от температуры для следующих параметров: $\epsilon_o - \epsilon_d = 15$, $U = 3$, $\omega_1 = 0.25$, $\omega_2 = 0.4$, $n_c = 0.2$, $g_1 = 0.02$, $g_2 = 0.02$, $\Delta = 1.5$ (1), $g_1 = 0.03$, $g_2 = 0.3$, $\Delta = 1.25$ (2), $g_1 = 0.03$, $g_2 = 0.3$, $\Delta = 1.5$ (3); $g_1 = 0.5$, $g_2 = 0.5$, $\Delta = 1.5$ (4). б) Сопротивление $\rho(T)/\rho_0(T_{JT})$, нормированное на температуру Яна–Теллера в LaMnO_3 (○) [2], и наши расчеты с параметрами $g_1 = 0.03$, $g_2 = 0.3$, $\Delta = 1.5$ (●). На вставке: температура структурного перехода T_{JT} от угла связи Mn-O-Mn ($1 - \cos^2 \phi$) (●) [2] и температура T_2 , при которой наблюдается скачок сопротивления, от величины ромбической анизотропии Δ . в) Сопротивление $\rho(T)/\rho_0(T_{MI})$, нормированное на температуру перехода металл–диэлектрик в PrNiO_3 (□) [10], и теоретические расчеты $\epsilon_o - \epsilon_d = 5$, $U = 3$, $\omega_1 = 0.25$, $\omega_2 = 0.4$, $n_c = 0.32$, $g_1 = 0.6$, $g_2 = 0.03$, $\Delta = 1.0$ (●)

пропорциональна $g_1 g_2$ (рис. 2а).

Усиление взаимодействия моды изгибных колебаний с электронами обуславливает отклонение от линейной зависимости $\ln(\rho/T)$ от $1/T$ при температуре $T_1 < T_2$, наблюдаемую в семействе соединений RMnO_3 , $T_1 = 350\text{--}500$ К, $T_2 = 750\text{--}900$ К и в RNiO_3 , $T_1 = 100\text{--}140$ К, $T_2 = 400\text{--}500$ К [10]. В манганитах RMnO_3 , $R = \text{La, Pr, Nd}$, согласно нашим расчетам, химический потенциал находится внутри энергетической щели между кислородными подзонами. При нагревании величина щели уменьшается и химический потенциал попадает в нижнюю кислородную зону, вследствие чего сопротивление резко падает при температуре T_2 , которая растет с ростом величины орторомбического поля анизотропии. Это качественно коррелирует с экспериментальной зависимостью T_{JT} от величины угла связи Mn-O-Mn [2], изображенной на рис. 2. Зависимость амплитуды тепловых колебаний $u(T) - u(T_2)$ атомов кислорода, направленных перпендикулярно связи Mn-O , качественно подобна зависимости $\rho(T)$, и при $T < T_1$ амплитуда колебаний атомов кислорода, направленных поперек связи, резко уменьшается, тогда как амплитуда колебаний, направленных вдоль связи, практически не меняется с понижением температуры до $T = 300$ К [4].

Сравнение вычисленной температурной зависимости $\rho(T)/\rho(T_{JT})$ с экспериментальными данными для LaMnO_3 позволяет оценить интеграл перескока $t = 0.18$ эВ и получить хорошее согласие используемых в расчетах частот $\omega_1 = 0.045$ эВ, $\omega_2 = 0.076$ эВ с экспериментальными данными $\omega_{bending} \approx 0.044$ эВ, $\omega_{stretching} \approx 0.074$ эВ [17]. Параметры электрон-фононного взаимодействия $g_1 = 0.02$, $g_2 = 0.3$ находятся в интервале значений, нижняя граница которого определена при вычислении орбитальных возбуждений (орбитронов) $\hat{g}_l \sim 0.04$ эВ [20], а верхняя найдена в модели взаимодействия электронов с фононами и с локализованными спинами $\hat{g}_{up} \sim 0.2$ эВ [21]. Величина статической ян-теллеровской энергии $E_{JT} = 0.25$ эВ [21] хорошо согласуется с используемым в расчетах параметром ромбического искажения $\Delta \approx 0.27$ эВ. В LaMnO_3 при переходе через температуру орбитального упорядочения наблюдается изменение магнитного момента $\delta\mu_{eff} = 0.11\mu_B$, которое связывается с образованием зарядовой диспропорции Mn^{+3} , $\text{Mn}^{+3-\delta}$ [5], что согласуется с нашими параметрами $\delta = n_{a1} + n_{a2} = 0.2$, используемыми в вычислениях.

Термоэдс, представленная на рис. 3, также уменьшается в области критической температуры, хотя величина изменения в несколько раз отличается от

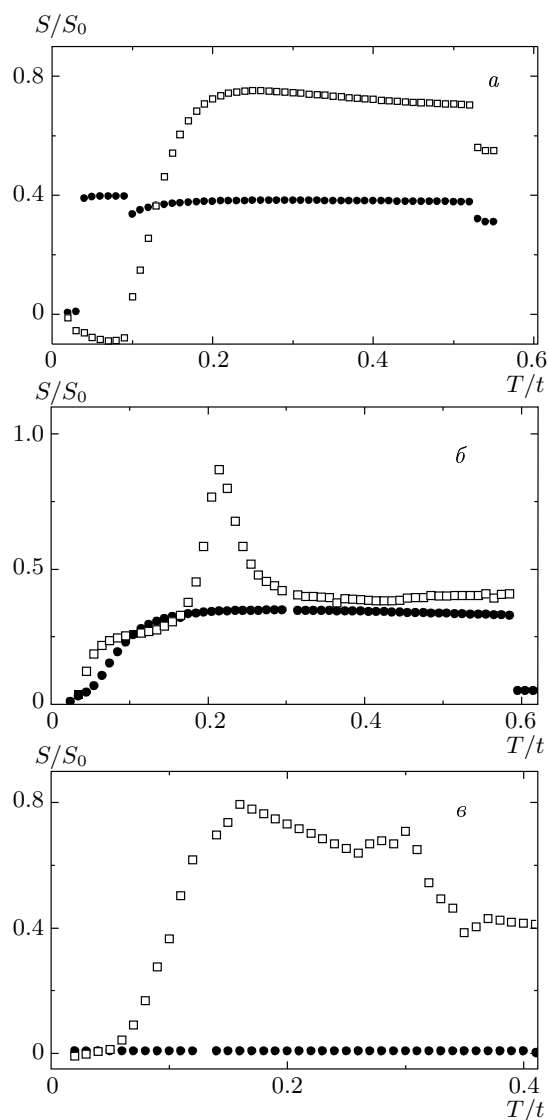


Рис. 3. Коэффициент термоэдс, нормированный на постоянную S_0 , определяющую размерность термоэдс, обусловленной одночастичными (\square) и двухчастичными (\bullet) возбуждениями для $\Delta = 1.5$, $g_1 = 0.03$, $g_2 = 0.3$ (а); $g_1 = 0.5$, $g_2 = 0.5$ (б); $\epsilon_o - \epsilon_d = 5$, $U = 3$, $n_c = 0.32$, $g_1 = 0.6$, $g_2 = 0.03$, $\Delta = 1.0$ (в)

экспериментального значения. Возможно, это связано с пренебрежением взаимодействием электронной и орбитальной подсистем с акустическими модами колебаний. Для манганитов в области температур 150–200 К возможно изменение механизма термоэдс от поляронного к двухчастичному экситонному механизму. Увеличение константы электрон-фононного взаимодействия вызывает аномалию коэффициента теплопроводности (рис. 4) и тер-

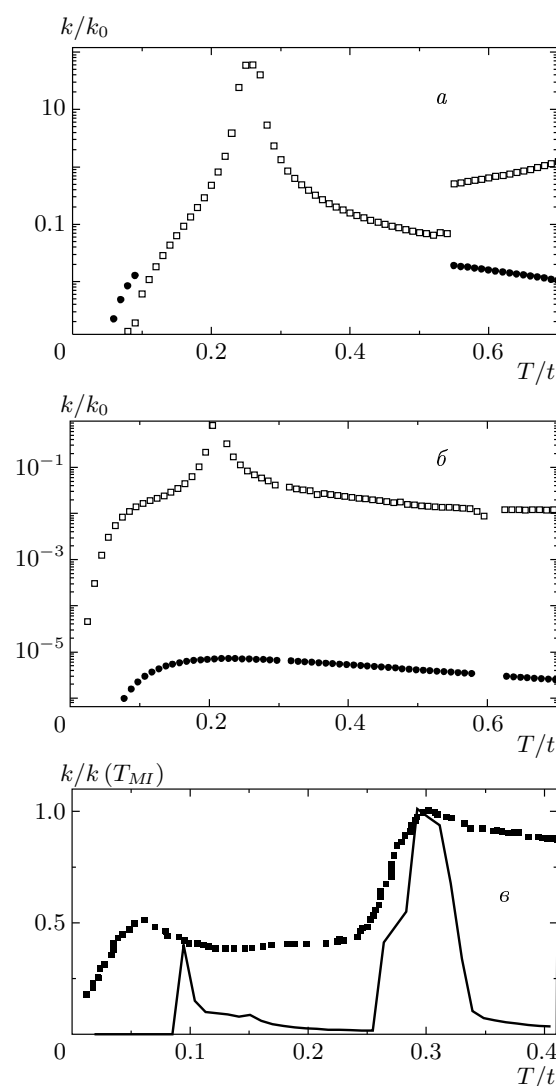


Рис. 4. Коэффициент теплопроводности, нормированный на постоянную k_0 , определяющую размерность теплопроводности, обусловленной одночастичными (\square) и двухчастичными (\bullet) возбуждениями для $\Delta = 1.5$, $g_1 = 0.03$, $g_2 = 0.3$ (а); $g_1 = 0.5$, $g_2 = 0.5$ (б); $\epsilon_o - \epsilon_d = 5$, $U = 3$, $n_c = 0.32$, $g_1 = 0.6$, $g_2 = 0.03$, $\Delta = 1.0$ (линия), PrNiO_3 (\bullet) [10] (в)

моэдс в области температур, соответствующих минимуму сопротивления. Поляронный механизм превалирует над экситонным. Плотность двухчастичных возбуждений максимальна в области изгибающих и растягивающих мод октаэдра (рис. 1з).

В никелатах химический потенциал расположен в верхней части зоны согласно фотоэмиссионным спектрам. В нашей модели химический потенциал попадает в нижнюю кислородную зону, расщепленную ромбической анизотропией $\Delta/t = 1$. Переходы

электронов с нижней подзоны на поляронные уровни внутри щели (рис. 1в) при соответствующих температурах вызывают резкое уменьшение сопротивления (рис. 2в) и два максимума в теплопроводности, изображенной на рис. 4в. Температуры соответствующих аномалий в поведении транспортных свойств зависят от величины электрон-фононного взаимодействия и частоты мод колебаний октаэдра. Двухчастичный (экситонный) вклад в теплопроводность и термоэдс на несколько порядков меньше по сравнению с поляронным механизмом транспортных свойств в никелатах.

Температура T_1 , соответствующая максимуму в температурном поведении теплопроводности (рис. 4в) для PrNiO_3 , $T_1 \approx 30$ К, и температура перехода металл–диэлектрик $T_2 = 130$ К [10] используются для оценки интегралов перескока $t \sim 0.1$ эВ и параметра ромбического искажения решетки $\Delta \sim 0.1$ эВ с параметрами $g_1 = 0.6$, $g_2 = 0.03$. Изменение величины сопротивления на два порядка в области перехода MI в RNiO_3 , R = Pr, Nd хорошо описывается в рамках данной модели. Такое изменение сопротивления обусловлено превалирующим взаимодействием электронов с изгибными модами октаэдра. Оптическая проводимость в инфракрасном диапазоне в никелатах объясняется за счет сильного электрон-фононного взаимодействия с тремя модами колебаний, имеющих частоты $\omega_1 \approx 0.024$ эВ, $\omega_2 \approx 0.049$ эВ, $\omega_3 \approx 0.062$ [22], где ω_2, ω_3 — антисимметричная и симметричная растягивающие моды колебаний октаэдра. Используемые в расчетах частоты колебаний $\omega_1 = 0.025$ эВ, $\omega_2 = 0.05$ эВ практически совпадают с экспериментальными.

Сильная электрон-фононная связь подтверждается колоссальным изотопическим эффектом на T_{MI} [10] и максимумом дисперсии длины связей Ni–O в области температуры перехода T_{MI} . Так, искажения октаэдра достигают максимального значения в области температуры перехода T_{MI} и с понижением температуры уменьшаются. Параметр искажения $\Delta_d = 1/6 \sum_{1,6} [(d_n - \langle d \rangle) / \langle d \rangle]^2 \sim 1.6 \cdot 10^{-5}$ для SmNiO_3 [23] и на два порядка меньше, чем в LaMnO_3 , $\Delta_d \sim 3.3 \cdot 10^{-3}$ [23]. В никелатах реализуется более сильная ковалентная связь $\text{Me}^{+3-\delta}\text{-O}^{-2+\delta}$ по сравнению с манганитами. Так, по разным оценкам, найденным из спектров резонансного рентгеновского рассеяния на K-линии никеля, $\delta = 0.42 \pm 0.04e$ в NdNiO_3 [24] и растет с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента и для Ho, Y составляет $\delta \approx 0.6e$ [25]. Вес электронных состояний $3d^8L$, найденный из

фотоэмиссионных спектров, варьируется в области от 0.3 до 0.56 [26]. В вычислениях проводимости для никелатов использовались параметры, согласующиеся с экспериментальными данными — так, $\delta = n_{a1} + n_{a2} = 0.32$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, для оксидов 3d-металлов проведен расчет транспортных свойств с учетом переноса одного электрона и двух электронов соответственно на ионах металла и кислорода для перовскитоподобной структуры с орторомбической анизотропией, которая приводит к образованию щели в спектре электронных возбуждений.

Формирование поляронных уровней, связанных с изгибными и растягивающими модами октаэдра, внутри щели вызывает резкие изменения в сопротивлении, образование максимумов в температурном поведении коэффициента теплопроводности и термоэдс. Для манганитов это соответствует интервалу температур 300–400 К, а для температур ниже 150 К термоэдс и теплопроводность обусловлены двухчастичным возбуждением нейтральной квазичастицы, состоящей из электрона и дырки. В никелатах переход металл–диэлектрик вызван пиннированием поляронов на растягивающей моде октаэдра, а низкотемпературный максимум коэффициента теплопроводности связан с рассеянием электронов на изгибной моде октаэдра.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. M. Woodward, D. E. Cox, E. Moshopoulou, A. W. Sleight, and S. Morimoto, *Phys. Rev. B* **62**, 844 (2000).
2. J. S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **68**, 144406 (2003).
3. K. Tobe, T. Kimura, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **64**, 184421 (2001).
4. X. Qiu, Th. Proffen, J. F. Mitchell, and S. J. L. Billinge, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 177203 (2005).
5. J. S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **60**, R15002 (1999).
6. J. Rodriguez-Carvajal et al., *Phys. Rev. B* **57**, 3189 (1998).
7. T. Mizokawa, A. Fujimori, H. Namatame, K. Akeyama, and N. Kosugi, *Phys. Rev. B* **49**, 7193 (1994).

8. C. Piamonteze, H. C. N. Tolentino, A. Y. Ramos et al., *Phys. Rev. B* **71**, 012104 (2005).
9. I. Vobomik, L. Perfetti, M. Zacchigna et al., *Phys. Rev. B* **60**, R8426 (1999).
10. J. S. Zhou, J. B. Goodenough, and B. Dabrowski, *Phys. Rev. B* **67**, 020404(R) (2003).
11. P. Lunkenheimer, T. Rudolf, J. Hemberger et al. **68**, 245108 (2003).
12. J. Hemberger, H.-A. Krug von Nidda, V. Fritsch et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 066403 (2003).
13. M. C. Sanchez, G. Subias, J. Garcia, and J. Blasco, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 045503 (2003).
14. D. D. Sarma, O. Rader, T. Kachel et al., *Phys. Rev. B* **49**, 14238 (1994).
15. J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal et al., *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
16. J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1956).
17. Ch. Hartinger, F. Mayr, A. Loidl, and T. Kopp, *Phys. Rev. B* **70**, 134415 (2004).
18. S. Jandl, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov et al., *Phys. Rev. B* **72**, 024423 (2005).
19. K. Nagai, T. Momoi, and K. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1837 (2000).
20. J. van den Brink, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 217202 (2001).
21. D. S. Dessau and Z. X. Shen, Chap. 5, *Colossal Magnetoresistance Oxides*, ed. by Y. Tokura, Gordon, Breach, New York (1999).
22. M. A. Mroginiski, N. Massa, H. Salva, J. A. Alonso, and M. J. Martinez-Lope, *Phys. Rev. B* **60**, 5304 (1999).
23. J. Rodriguez-Carvajal, S. Rosenkranz, M. Medarde, P. Lacorre, M. T. Fernandez-Diaz, F. Fauth, and V. Trounov, *Phys. Rev. B* **57**, 456 (1998).
24. U. Staub, G. I. Meijer, F. Fauth, R. Allenspach, J. G. Bednorz, J. Karpinski, S. M. Kazadov, L. Paolasini, and F. D. Acapito, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 126402 (2002).
25. J. A. Alonso et al., *Phys. Rev. B* **61** 1756 (2000).
26. T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Arima, Y. Tokura, N. Mori, and J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **52**, 13865 (1995).