



DOI: 10.18721/JPM.11302

УДК 538.9. 53.01

РАЗРАБОТКА ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ МАНГАНИТА

Т.С. Шапошникова, Р.Ф. Мамин

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского – обособленное
структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
г. Казань, Российская Федерация

В статье рассмотрено явление фазового перехода второго рода в рамках феноменологической модели для двумерной заряженной системы (ДЗС), фрустрированной кулоновским взаимодействием. Связь параметра порядка с зарядом трактуется как локальная температура. Показано, что в такой ДЗС возможно существование фазово-разделенных состояний. При помощи численных расчетов были найдены различные типы указанных состояний (полоски, кольца и т. п.) и определены их параметры. При понижении температуры ДЗС проходит последовательно несколько фазовых переходов. На примере манганита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ показано, что такую феноменологическую модель можно применять для описания фазового расслоения вблизи магнитного фазового перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние при $0,10 < x < 0,15$ и температурах $100 < T < 200$ К.

Ключевые слова: фазовый переход второго рода, фазовое разделение, манганит, кулоновское взаимодействие, уровень допирования

Ссылка при цитировании: Шапошникова Т.С., Мамин Р.Ф. Разработка феноменологической модели фазового разделения на примере манганита // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2018. Т. 11. № 3. С. 17–26. DOI: 10.18721/JPM.11302

THE PHASE SEPARATION PHENOMENOLOGICAL MODEL: MANGANITE AS AN EXAMPLE

T.S. Shaposhnikova, R.F. Mamin

Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC KazanSC of RAS, Kazan, Russian Federation

In the paper, an effect of a second order phase transition has been considered in the context of the phenomenological model for a 2D charged system (2DCS) frustrated by the Coulomb interaction. The relationship between the order parameter and the charge was treated as a local temperature in the 2DCS. The existence of phase-separated states was shown to be a possibility in such a system. Various types of those states (strips, rings, etc.) were found by numerical calculations, and their parameters were determined. As the temperature is lowered, the 2DCS passes several phase transitions successively. Using the $\text{La}(1-x)\text{Sr}(x)\text{MnO}_3$ manganite as an example it was shown that such a phenomenological model could be used to describe the phase separation close to a magnetic phase transition from a ferromagnetic state to a paramagnetic one when $0.10 < x < 0.15$ and at the temperatures of $100 < T < 200$ K.

Key words: second order phase transition, phase separation, manganite, Coulomb interaction, doping level

Citation: T.S. Shaposhnikova, R.F. Mamin, The phase separation phenomenological model: Manganite as an example, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 11 (3) (2018) 17–26. DOI: 10.18721/JPM.11302

Введение

Проблема фазового разделения привлекает большое внимание исследователей [1 – 8]. Можно выделить два класса материалов, в которых наблюдаются фазовые переходы (ФП) с разнообразными типами структурного, магнитного, зарядового и орбитального упорядочения.

Во-первых, это манганиты с колоссальным отрицательным магнитосопротивлением типа $R_{1-x}A_xMnO_3$ ($R = La, Pr, Sm$ и др., $A = Ca, Sr$ и др.), физические свойства которых сильно меняются при изменении концентрации x двухвалентного элемента A от нуля до единицы [1 – 5, 8].

Во-вторых, это купратные высокотемпературные сверхпроводники, в которых наблюдается псевдощелевое состояние и волны зарядовой плотности [6, 7].

Явление фазового разделения веществ часто сопровождается зарядовыми неоднородностями. Такие неоднородности наблюдались методами сканирующей зондовой микроскопии [9], фотоэлектронной микроскопии с угловым разрешением (ARPES) [6], рентгеновской и нейтронной дифракции [7]. Для соединений, отмеченных выше, имеется определенный набор температур и уровней допирования, при которых основной уровень энергии соответствует области сосуществования фаз. Пространственный размер однофазной области определяется соотношением между кулоновской энергией (она важна в присутствии избыточного заряда, возникающего вследствие допирования) и выигрышем энергии, обусловленным присутствием более упорядоченной фазы [10, 11]. Было проведено достаточно много теоретических исследований состояний с зарядовой неоднородностью (см., например, работы [12 – 15]). Обычно в этих исследованиях рассматривается ФП первого рода, фрустрированный кулоновским взаимодействием. Для указанного ФП скалярный параметр порядка либо линейно связан с плотностью заряда, либо пропорционален плотности заряда [13, 14]. В этих работах было показано, что такие модели нестабильны по отношению к фазовому разделению. Фазово-разделенное состояние

представляет собой совокупность заряженных областей разных фаз с различным значением параметра порядка. Отметим, что в случае ФП второго рода запрещен этот тип связи параметра порядка с плотностью заряда. В случае ФП второго рода параметр порядка не является скалярной величиной.

В нашей работе мы обсуждаем случай ФП второго рода, фрустрированного кулоновским взаимодействием. Здесь рассмотрена связь плотности заряда с квадратом параметра порядка. В рамках этой модели будет показана возможность существования фазово-разделенного состояния с зарядовыми неоднородностями вблизи температуры фазового перехода T_c , где в матрице «высокотемпературной» фазы с параметром порядка, равным η_1 , существуют включения «низкотемпературной» фазы с параметром порядка $\eta_2 > \eta_1$. При изменении температуры можно наблюдать последовательно несколько ФП первого и второго рода.

В этой статье мы применяем феноменологическое приближение, основанное на теории Гинзбурга – Ландау, для описания статического фазового разделения в двумерной системе в окрестности ФП второго рода. При этом учитывается наличие кулоновского взаимодействия, связанного с возникновением дополнительного заряда, внесенного допированием. Поскольку типы материалов, указанных выше, относятся к квазидвумерным (плоскости CuO в купратах и плоскости MnO в манганитах), принятое двумерное описание является разумным приближением. Мы определили набор параметров, связанных с температурой и допированием, для которых фазовое разделение оказывается энергетически выгодным. Мы также определили область фазовой диаграммы, где неоднородные фазы сосуществуют.

Мы нашли параметры модели, подходящие для описания фазового разделения вблизи магнитного ФП второго рода в $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ при $0,10 < x < 0,15$.

Теоретическая модель

Рассмотрим двумерную систему вблизи ФП второго рода. В работе нобелевского лауреата П.Ж. де Жена [16] было изучено

действие двойного обмена в соединениях со смешанной валентностью, таких как манганиты $(La_{1-x}Ca_x)(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3$. Автор показал, что введение дополнительных дырок или дополнительных электронов в антиферромагнетик понижает энергию системы. Также было установлено, что температура Кюри зависит от содержания x допанта. Следуя работе П.Ж. де Жена, мы начинаем с гамильтониана, в который мы добавляем член с кулоновским взаимодействием. Для «слоевого» антиферромагнетика гамильтониан можно записать в следующем виде:

$$H = -\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} - J_H \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i + H_{Coul}. \quad (1)$$

Здесь первый член описывает обменное взаимодействие ионов марганца; \mathbf{S}_i , \mathbf{S}_j – спиновые операторы ионного спина на узлах i и j ; J_{ij} – обменный интеграл (связывает только соседние магнитные узлы i и j); второй и третий члены гамильтониана (1) описывают двойной обмен: второй описывает прыжки электрона со спином σ вдоль ij -узлов решетки; $a_{i\sigma}^+$ ($a_{i\sigma}$) – оператор рождения (уничтожения) электрона на узле i ; t_{ij} – интеграл перескока; третий член в гамильтониане (1) описывает хундовскую связь [17], s_i – спиновый оператор электрона проводимости (его можно выразить через операторы рождения и уничтожения электрона и матрицы Паули); последнее слагаемое описывает кулоновское взаимодействие.

Следуя работе П.Ж. де Жена, мы предполагаем, что спиновое упорядочение невозбужденной системы имеет тип «слоевого антиферромагнетика». Каждый ионный спин S связан ферромагнитно с z' соседними спинами в своем слое и антиферромагнитно с z спинами в соседних слоях. Обменные интегралы равны t_{ij}' и t_{ij} , соответственно. Зенеровские носители заряда [18] совершают перескоки внутри своего слоя (с интегралом перескока t_{ij}') и от одного слоя к другому (с интегралом перескока t_{ij}).

Пусть число магнитных ионов на единицу объема образца равно N и число зе-

неровских носителей заряда равно xN . Модель двойного обмена – это модель обмена при условии сильной связи $J_H \gg zt, z't'$.

В пределе конечной температуры и при низком значении относительных намагниченностей подрешеток феноменологическое выражение для свободной энергии было получено в работе [16].

Тогда в пределе сильной связи $J_H \rightarrow \infty$ плотность термодинамического потенциала системы будет иметь вид

$$\Phi(\eta, \rho) = \Phi_0 + \Phi_\eta + \Phi_{int} + \Phi_{Coul}, \quad (2)$$

причем для ФП второго рода второе слагаемое должно выражаться как

$$\Phi_\eta = \frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 + \frac{\delta}{6} \eta^6 + \frac{\zeta}{8} \eta^8 + \frac{D}{2} (\nabla \eta)^2, \quad (3)$$

где параметр порядка η описывает относительную намагниченность каждой из подрешеток;

$$\alpha = \alpha'(T - T_c)$$

(T_c – температура ФП в отсутствие допанта).

Выражение (3) содержит член второго порядка по η , положительные члены четвертого, шестого и восьмого порядков по η и градиентный член. Кроме того, в выражение (3) входят константы

$$\alpha = 2N(1, 5k_B T - S^2(zJ + z'J')), \quad (4)$$

$$\beta = 4N(0, 45k_B T + 0, 034x(zt + z't')); \quad (5)$$

$$\delta = 6N(0, 325k_B T + 0, 27x(zt + z't')); \quad (6)$$

$$\zeta = 8N(0, 06k_B T + 2, 21x(zt + z't')), \quad (7)$$

где k_B – постоянная Больцмана.

Энергия Φ_{int} в функции (2) описывает взаимодействие параметра порядка η с локальной плотностью заряда ρ :

$$\Phi_{int} = -\frac{\sigma_1}{2} \eta^2 \rho. \quad (8)$$

Данная формула получена из усредненных по температуре членов выражения (1), описывающих двойной обмен. Энергия взаимодействия (8) записана в данном случае как локальная температура; σ_1 – константа этого взаимодействия.

Основные физические свойства системы определяются параметром σ_1 , который определяется из следующего выражения:

$$\bar{\rho}\sigma_1 = \frac{4N}{5} x(zt + z't'). \quad (9)$$

Энергия кулоновского взаимодействия ϕ_{Coul} выражается интегралом:

$$\phi_{\text{Coul}} = \frac{\gamma}{2} \int \frac{(\rho(\mathbf{r}) - \bar{\rho})(\rho(\mathbf{r}') - \bar{\rho})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (10)$$

где константа γ – диэлектрическая постоянная среды.

В отсутствие членов ϕ_{int} и ϕ_{Coul} ФП второго рода наблюдается при $\alpha = 0$. Для $\alpha < 0$ существует равновесное значение параметра порядка. Для $\alpha > 0$ равновесное значение параметра порядка $\eta = 0$, т. е. отсутствует порядок, который определяется параметром η .

В выражениях (9) и (10) $\bar{\rho}$ – средняя двумерная поверхностная плотность заряда:

$$\bar{\rho} = \frac{1}{S} \int_S \rho d^2\mathbf{r}, \quad (11)$$

где \mathbf{r} – двумерный вектор.

Общую свободную энергию Φ , которая выражается как

$$\Phi = \int \phi(\eta, \rho) d^2\mathbf{r}, \quad (12)$$

следует минимизировать по отношению к величинам η и ρ .

Минимизация энергии Φ по отношению к локальной плотности заряда ρ дает равенство

$$-\frac{\sigma_1}{2} \nabla_{3D}^2 \eta^2 = 4\pi\gamma(\rho(\mathbf{r}) - \bar{\rho})\delta(z)d. \quad (13)$$

Здесь для сохранения размерности введена толщина двумерного слоя d ; $\delta(z)$ – дельта-функция Дирака.

Подставив равенство (13) в выражение (2), получим:

$$\begin{aligned} \phi = & \phi_0 + \frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 + \\ & + \frac{\delta}{6} \eta^6 + \frac{\zeta}{8} \eta^8 + \frac{D}{2} (\nabla\eta)^2 - \frac{\sigma_1}{2} \eta^2 \bar{\rho} - \\ & - \frac{\sigma_1^2}{32\pi^2 \gamma d^2} \int \frac{\nabla_{2D} \eta^2(\mathbf{r}) \nabla_{2D} \eta^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \end{aligned} \quad (14)$$

где \mathbf{r}, \mathbf{r}' – двумерные векторы.

Два последних слагаемых в выражении (14) отрицательны. Член $-(\sigma_1/2)\eta^2\bar{\rho}$ переопределяет критическую температуру фазового перехода: она становится теперь зависимой от средней плотности заряда.

Коэффициент перед параметром η^2 теперь следует заменить (вместо α должно стоять $\tilde{\alpha}$):

$$\tilde{\alpha} = \alpha - \sigma_1 \bar{\rho}. \quad (15)$$

Отметим, что присутствие последнего нелокального слагаемого в выражении (14) ведет к нестабильности однородного состояния.

Введем безразмерные параметры Λ и ξ как

$$\Lambda = \eta / \eta_0; \quad \xi_x = x / a; \quad \xi_y = y / a,$$

где $\eta_0^4 = \beta / \zeta$, $a = [D\zeta^{1/2} / (2\beta^{3/2})]^{1/2} \chi$ (χ – константа, а выражения для констант β, ζ даны формулами (5) и (7)).

Мы выбирали значение константы χ в интервале от 3 до 20. Она позволяет нам варьировать размер области, в которой вычисляется пространственное распределение параметра порядка.

Тогда выражение (14) примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \phi = U_0 \left(\tau \Lambda^2 + \frac{\Lambda^4}{2} + \tilde{\delta} \frac{\Lambda^6}{3} + \frac{\Lambda^8}{4} + \frac{2}{\chi^2} (\nabla\Lambda)^2 - \right. \\ \left. - \frac{A}{\chi} \int \frac{\nabla_{2D} \Lambda^2(\xi) \nabla_{2D} \Lambda^2(\xi')}{|\xi - \xi'|} d\xi' \right). \end{aligned} \quad (16)$$

В этом выражении параметры U_0, τ, χ, A и $\tilde{\delta}$ определены следующим образом:

$$U_0 = \frac{\beta}{2} \eta_0^4 = \frac{\beta^2}{2\zeta}, \quad (17)$$

$$\tau = \frac{\tilde{\alpha}}{\beta \eta_0^2} = \sqrt{\frac{\zeta}{\beta^3}} \alpha' \left(T - T_c - \frac{\sigma_1 \bar{\rho}}{\alpha'} \right), \quad (18)$$

$$\chi = a \eta_0 \sqrt{\frac{2\beta}{D}}, \quad (19)$$

$$A = \frac{\sigma_1^2}{8\gamma d^2 \pi^2 \sqrt{2D} \sqrt{\beta\zeta}}, \quad (20)$$

$$\tilde{\delta} = \frac{\delta}{\beta} \eta_0^2 = \frac{2\delta}{\sqrt{\beta\zeta}}. \quad (21)$$

Результаты расчетов и их обсуждение

Для нахождения минимума свободной энергии (12) применялся метод сопряженных операторов (CGM). Мы ввели $N \times N$ ($N = 128$) дискретных точек на квадрате со стороной a и использовали периодические граничные условия. При вычислениях были взяты три параметра: A , τ и χ .

Нами была проанализирована зависимость свободной энергии от параметров A и τ при фиксированном значении константы χ .

На рис. 1, *a* показано пространственное распределение параметра порядка $\Lambda = \Lambda(\xi_x, \xi_y)$ для значений параметров $A = 2,5$, $\tau = 0,6$, $\chi = 10$ и $N = 128$. Видно, что при этих значениях происходит фазовое разделение. На однородном фоне с параметром порядка, равном нулю (см. шкалу справа), имеется кольцо с отличным от нуля параметром порядка, т. е.

$$0 < \Lambda(\xi_x, \xi_y) \leq 1,8.$$

Свободная энергия в этом состоянии отрицательна ($\Phi < 0$). Это означает, что пространственно-неоднородное распределение параметра порядка соответствует минимуму свободной энергии. Это состояние энергетически более выгодно, чем однородное, свободная энергия которого равна нулю ($\Phi = 0$ при $\Lambda(\xi_x, \xi_y) = 0$). Та-

кие неоднородные состояния формируются вследствие перераспределения заряда. В области неоднородного распределения параметра $\Lambda(\xi_x, \xi_y)$ существует тройной заряженный слой избыточного заряда. Полный заряд этого слоя равен нулю с высокой точностью, $\Delta\rho > 0$ в центре полосы и $\Delta\rho < 0$ с каждой из сторон.

Для фиксированного значения параметра $A = 2,5$ неоднородное распределение параметра порядка существует для значений параметра τ , лежащих в диапазоне

$$\tau_2 \leq \tau \leq \tau_3$$

$$(\tau_2 = -9 \text{ и } \tau_3 = 1,5).$$

Свободная энергия меньше нуля для области $\tau \leq \tau_1$ ($\tau_1 = 0,8$ для $A = 2,5$). В соответствии с выражением (18), τ является линейной функцией разности $T - T_c$ и изменяется в зависимости от $\bar{\rho}$. Здесь T_c — это температура ФП в отсутствие взаимодействия (т. е. при $\Phi_{int} = 0$); $\bar{\rho}$ — это значение среднего заряда, который пропорционален уровню допирования. Параметр A (см. уравнение (20)) зависит от параметра связи σ_1 и от силы кулоновского взаимодействия. При увеличении последнего параметр A снижается. В результате сокращается интервал значений τ , в котором может наблюдаться фазовое разделение.

На рис. 1, *b* показано неоднородное

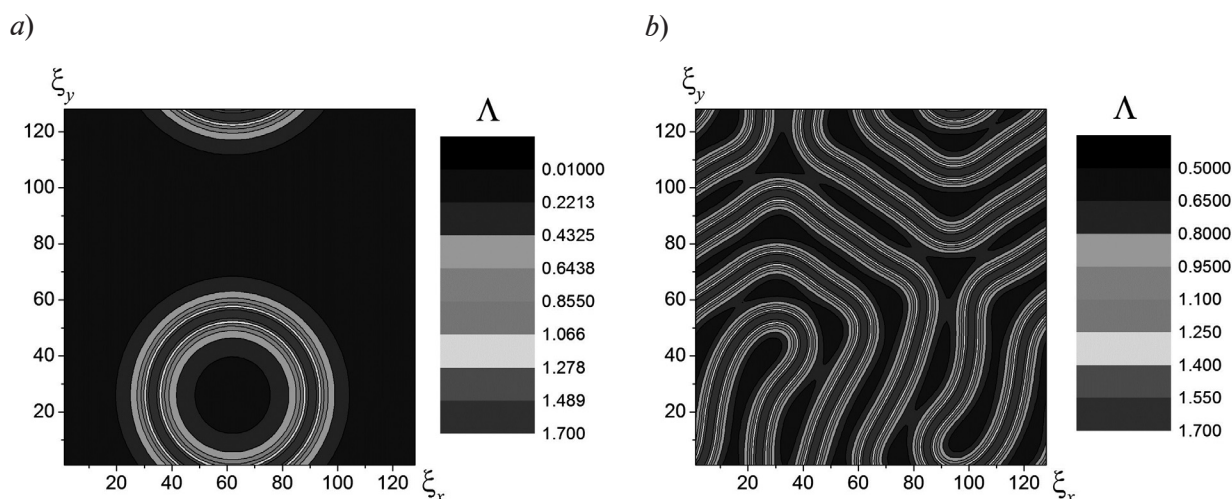


Рис. 1. Расчетные распределения параметра порядка $\Lambda(\xi_x, \xi_y)$ в неоднородном состоянии для $\tau = 0,6$ (*a*) и $-3,0$ (*b*); $A = 2,5$, $\chi = 10$. Число дискретных точек $N^2 = 128^2 = 16384$

распределение параметра порядка $\Lambda(\xi_x, \xi_y)$ для значений параметров $A = 2,5$, $\tau = -3,0$, $\chi = 10$ ($N = 128$). Параметр порядка варьируется от $\Lambda_{\min} = 0,5$ до $\Lambda_{\max} = 1,7$ (см. шкалу справа). В области неоднородного распределения параметра порядка Λ существует неоднородное распределение избыточного заряда. Расчеты показывают, что изменения параметра χ от 3 до 20 (при $A = \text{const}$) не влияет на интервал значений параметра τ , в котором формируются неоднородные состояния.

Трансформация ландшафта фазового разделения при изменении τ наглядно продемонстрировано на рис. 1. Для $\tau > 0$ (см. рис. 1, *a*) наблюдается фазовое разделение в виде полос или колец. Полоса с $\Lambda > 0$ появляется на фоне состояний с нулевым параметром порядка $\Lambda = 0$. Полоски могут быть прямыми или иметь сложную замкнутую форму. При увеличении значения τ число таких полосок уменьшается, а кольца сжимаются. Отметим, что значение параметра порядка в центре этих полос не меняется. Когда значение τ становится отрицательным (см. рис. 1, *b*) и при дальнейшем уменьшении τ , формы петель меняются. Они изгибаются более сильно, и значение параметра порядка «фона» становится отличным от нуля ($\Lambda_{\min} = 0,5$ на рис. 1, *b*). При дальнейшем уменьшении τ (на рис. 1 эти данные не показаны) фазовое разделение становится более мелко-масштабным. Разница между значением Λ внутри и снаружи «полосок» падает до нуля при $\tau = \tau_2$, и наблюдается переход к однородному состоянию с $\Lambda = \text{const}$.

В нашей модели имеется взаимодействие параметра порядка с зарядом ($\sigma_1 \neq 0$). При наличии такого взаимодействия неоднородное фазово-разделенное состояние с параметром порядка, изменяющимся от Λ_{\min} до Λ_{\max} (см. рис. 1, *b*), имеет минимальное отрицательное значение свободной энергии $\Phi_{\text{inhom}} < 0$.

Рассмотрим изменение фаз, которое наблюдается при уменьшении τ и при постоянном значении $A = 2,5$. Неоднородное фазовое состояние проявляется скачком (ФП второго рода) при $\tau = \tau_1 = 0,8$. Полоски с $\Lambda \neq 0$ растут на «фоне» с нулевым

параметром порядка $\Lambda = 0$. В этих полосках $\Lambda_{\max} = 1,8$. Число таких полосок растет при уменьшении τ от τ_1 до 0. Отметим, что значения $\Lambda_{\max} = 1,8$ и $\Lambda_{\min} = 0$ не изменяются в этой области τ . При $\tau = 0$ фазово-разделенное состояние начинает меняться. Λ_{\max} начинает уменьшаться, а Λ_{\min} — возрастать. При дальнейшем уменьшении $\tau < 0$ разность между Λ_{\max} и Λ_{\min} уменьшается, и $\Lambda_{\max} = \Lambda_{\min} = \Lambda$ при $\tau = \tau_2 = -9$, т. е. наблюдается ФП второго рода от неоднородного к однородному состоянию. При этом для всего интервала значений параметра $\tau_2 < \tau < \tau_1$ энергия неоднородного состояния $\Phi_{\text{inhom}} < 0$ меньше энергии однородного состояния Φ_{hom} , которое существует в случае отсутствия взаимодействия параметра порядка с зарядом, т. е. при $\sigma_1 = 0$.

На рис. 2 фазовая диаграмма неоднородных состояний показана в осях $1/A - T$ (T — температура), для которых $\Delta\Phi < 0$, т. е. энергия неоднородного фазово-разделенного состояния Φ_{inhom}

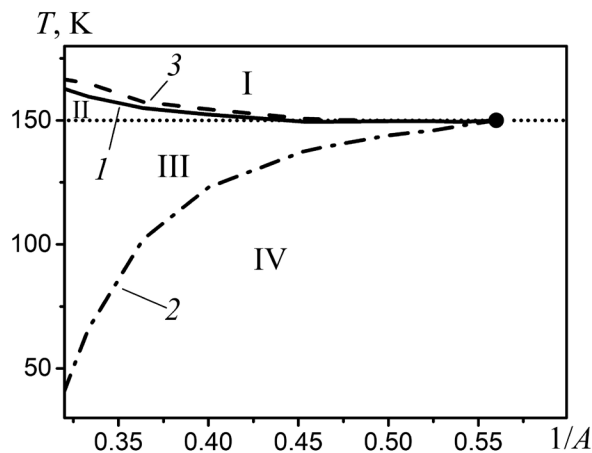


Рис. 2. Фазовая диаграмма неоднородных состояний в осях $1/A - T$, (T — температура): область I относится к однородному немагнитному состоянию, II, III — к фазово-разделенному, IV — к однородному магнитному; $\Lambda = 0$ в области I; $\Lambda = 0$ и $\Lambda \neq 0$ в области II, $\Lambda \neq 0$ в областях III и IV.

Использованные параметры указаны в тексте. Границы областей: $T = f_1(\tau_1)$ (кривая 1), $T = f_2(\tau_2)$ (2), $T = f_3(\tau_3)$ (3); $1/A = 0,555$ — конечная критическая точка; при $1/A > 0,555$ фазовое разделение невозможно

меньше, чем энергия однородного состояния Φ_{hom} при $\tau_2 < \tau < \tau_1$. Разность $\Delta\Phi = \Phi_{hom} - \Phi_{inhom}$. Использовались следующие параметры:

$$T_c + \frac{\sigma_1 \bar{\rho}}{\alpha'} = 150 \text{ К}; \quad \frac{\tau}{\alpha'} \sqrt{\frac{\beta^3}{\zeta}} = 3 \text{ К}.$$

Области I и IV соответствуют однородным фазам с нулевым и ненулевым параметрами порядка, соответственно. Области II и III соответствуют неоднородным фазам. Величина $1/A$ прямо пропорциональна величине кулоновского взаимодействия γ и обратно пропорциональна квадрату σ_1 (см. выражение (20)). При уменьшении параметра A (увеличении $1/A$) интервал значений τ , а значит и интервал температур $T(\tau)$, в котором наблюдается неоднородное распределение параметра порядка Λ , сужается. Фазовое разделение невозможно ниже критической конечной точки $A = 1,8$ ($1/A = 0,555$), которая показана на фазовой диаграмме рис. 2. В самом деле, при большой величине кулоновского взаимодействия и малой величине энергии двойного обмена кулоновская энергия для модуляции заряда становится слишком большой, так что она всегда больше, чем выигрыш в энергии, связанный с упорядочением. На рис. 2 линия $T(\tau_3)$ показывает границу области неоднородной метастабильной фазы. Для интервала $T(\tau_1) < T < T(\tau_3)$ неоднородное состояние соответствует локальному минимуму свободной энергии, но в этом состоянии свободная энергия положительна ($\Phi > 0$), в то время как однородное состояние имеет энергию, равную нулю. Это метастабильное состояние подобно состоянию «перегретой жидкости».

На рис. 3 показана фазовая диаграмма неоднородного состояния в осях $x - T$ для значений параметров

$$A = 2,5, \quad \frac{\sigma_1 \bar{\rho}}{\alpha' x} = 1200 \text{ К},$$

$$\frac{\tau}{\alpha'} \sqrt{\frac{\beta^3}{\zeta}} = 3 \text{ К}, \quad T_c = 30 \text{ К (при } x = 0).$$

Уменьшение величины A приводит к сжатию области, в которой наблюдается фазовое разделение.

Как было отмечено во введении, фазовое разделение наблюдается в манганитах, а также в купратных высокотемпературных сверхпроводниках. Настоящая статья представляет в качестве примера анализ неоднородных фаз в манганитах, в которых наблюдаются последовательные фазовые переходы в неоднородные состояния.

Система $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Проанализируем данную систему. Авторы статьи [19], например, предполагают, что имеющиеся данные указывают на существование электронного фазово-разделенного режима только в области фазовой диаграммы $0,10 < x < 0,15$ и вблизи ФП из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

Рассмотрим область выше температуры структурного ФП от низкотемпературной псевдокубической фазы к орторомбической или к ян-теллеровской искаженной орторомбической фазе при более высоких температурах. В электронном фазово-разделенном режиме, в указанной области, близкой к структурной нестабильности, где дальнедействующие ян-теллеровские искажения подавляются, двойной обмен начи-

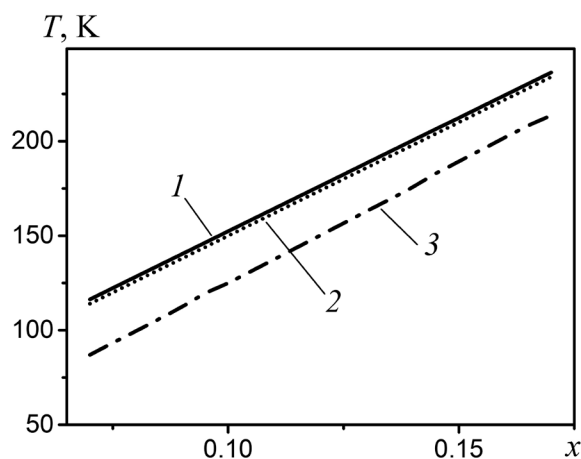


Рис. 3. Фазовая диаграмма в осях $x - T$ при различных значениях параметра τ (остальные использованные параметры указаны в тексте). Область между линиями 1 и 3 относится к фазово-разделенному состоянию (соответствует областям II и III на рис. 2); $\tau = 0,8$ (1), $0,0$ (2), -9 (3). Линия 2 относится к температуре фазового перехода в отсутствие взаимодействия заряда с параметром порядка

нает играть более фундаментальную роль.

Мы предполагаем, что в этой области фазовой диаграммы для концентрации стронция $x = 0,125$ при понижении температуры может наблюдаться следующая последовательность фазовых переходов. Сначала наблюдается переход из однородного парамагнитного в неоднородное состояние II при $T = 184,5$ К. Затем при понижении температуры наблюдается переход в неоднородную фазу III. И только после этого при 155 К система испытывает переход к однородному ферромагнитному состоянию. Эта последовательность ФП очень похожа на обсуждаемую в нашей статье. Кроме того, подобные неоднородные состояния могут появиться и в купратах.

Заключение

Мы рассмотрели теорию фазового перехода второго рода, где кроме стандартного разложения свободной энергии по степеням параметра порядка было введено кулоновское взаимодействие и взаимодействие заряда с указанным параметром. Было найдено распределение этого параметра и распределение заряда в двумерной плоскости, которое соответствует минимуму свободной энергии. Были проведены численные вычисления методом CGM.

Вычисления показали, что между областями фазовой диаграммы, которые характеризуются постоянными значениями параметра порядка, имеется область с его неоднородным распределением и неоднородным распределением заряда. Это фазовое разделение может существовать в форме одномерных полос или двумерных колец или «змей». Были найдены серии фазовых переходов. При снижении температуры сначала реализуется фазовый переход от однородного состояния с нулевым параметром порядка к фазово-разделенному состоянию с двумя фазами (с нулевым и ненулевым параметрами порядка). Затем наблюдается фазовый переход первого рода к другому фазово-разделенному состоянию, в котором обе фазы имеют разные, но не равные нулю параметры порядка. И только при дальнейшем уменьшении температуры имеет место переход к однородному упорядоченному состоянию.

Были определены области в пространстве параметров «температура – уровень допирования», для которых имеется сосуществование фаз. Мы проследили за изменениями вида фазового разделения при изменении температуры, уровня допирования материала и при изменении константы связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jin S., Tiefel T.H., McCormack M., Fastnacht R.A., Ramesh R., Chen L.H. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films // *Science*. 1994. Vol. 264. No. 5157. Pp. 413–415.
2. Каган М.Ю., Кугель К.И. Неоднородные зарядовые состояния и фазовое расслоение в манганитах // *Успехи физических наук*. 2001. Т. 171. № 6. С. 577–596.
3. Sboychakov A.O., Kugel K.I., Rakhmanov A.L. Jahn-Teller distortions and phase separation in doped manganites // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 74. No. 1. Pp. 014401(1–13).
4. Dagotto E., Hotta T., Moreo A. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation // *Phys. Rep.* 2001. Vol. 344. No. 1–3. Pp. 1–153.
5. Нараев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // *Успехи физических наук*. 1996. Т. 166. № 8. С. 833–858.
6. Shen K.M., Ronning F., Lu D.H., Baumberger F., Ingle N.J.C., Lee W.S., Meevasana W., Kohsaka Y., Azuma M., Takano M., Takagi H., Shen Z.-X. Nodal quasiparticles and antinodal charge ordering in $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ // *Science*. 2005. Vol. 307. No. 5711. Pp. 901–904.
7. Tranquada J.M., Woo H., Perring T.G., Goka H., Gu G.D., Xu G., Fujita M., Yamada K. Quantum magnetic excitations from stripes in copper oxide superconductors // *Nature (London)*. 2004. Vol. 429. No. 6991. Pp. 534–538.
8. Deisenhofer J., Braak D., Krug von Nidda H.-A., Hemberger J., Eremina R.M., Ivanshin V.A., Balbashov A.M., Jug G., Loidl A., Kimura T., Tokura Y. Observation of a Griffiths phase in paramagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95. No. 25. Pp. 257202(1–4).
9. Neto E.H. da S., Aynajian P., Frano A., Comin R., Schierle E., Weschke E., Gyenis A., Wen

J., Schneeloch J., Xu Z., Ono S., Gu G., Le Tacon M., Yazdani A. Ubiquitous interplay between charge ordering and high-temperature superconductivity in cuprates // *Science*. 2014. Vol. 343. No. 6169. Pp. 393–396.

10. **Кабанов В.В., Мамин Р.Ф., Шапошников Т.С.** Локализованные зарядовые неоднородности и фазовое расслоение вблизи фазового перехода второго рода // *ЖЭТФ*. 2009. Т. 135. № 2. С. 322–329.

11. **Shenoy V.B., Gupta T., Krishnamurthy H.R., Ramakrishnan T.V.** Coulomb interactions and nanoscale electronic inhomogeneities in manganites // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 98. No. 9. Pp. 097201(1–4).

12. **Miranda J., Kabanov V.V.** Coulomb frustrated first order phase transition and stripes // *Physica C*. 2008. Vol. 468. No. 4. Pp. 358–361.

13. **Ortiz C., Lorenzana J., Di Castro C.** Coarse grained models in Coulomb frustrated phase separation // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. Vol. 20. No. 43. Pp. 434229(1–8).

14. **Jamei R., Kivelson S., Spivak B.** Universal aspects of Coulomb-frustrated phase separation

// *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 94. No. 5. Pp. 056805(1–4).

15. **Mamin R.F., Shaposhnikova T.S., Kabanov V.V.** Phase separation and second-order phase transition in the phenomenological model for a Coulomb-frustrated two-dimensional system // *Phys. Rev. B*. 2018. Vol. 97. No. 9. Pp. 094415(1–7).

16. **De Gennes P.-G.** Effects of double exchange in magnetic crystals // *Phys. Rev.* 1960. Vol. 118. No.1. Pp. 141–154.

17. **Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н.** Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов // *Успехи физических наук*. 2001. Т. 171. № 2. С. 121–148.

18. **Zener C.** Interaction between the *d*-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure // *Phys. Rev.* 1951. Vol. 82. No. 3. Pp. 403–405.

19. **Paraskevopoulos M., Mayr F., Hemberger J., Loidl A., Heichele R., Maurer D., Muller V., Mukhin A.A., Balbashov A.M.** Magnetic properties and the phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $x \leq 0.2$ // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2000. Vol. 12. No. 17. Pp. 3993–4011.

Статья поступила в редакцию 23.05.2018, принята к публикации 24.05.2018.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ШАПОШНИКОВА Татьяна Сергеевна — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского — обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Российская Федерация.

420029, Российская Федерация, г. Казань, Сибирский тракт, 10/7
t_shap@kfti.knc.ru

МАМИН Ринат Файзрахманович — доктор физико-математических наук, заместитель директора по научной работе Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского — обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Российская Федерация.

420029, Российская Федерация, г. Казань, Сибирский тракт, 10/7
mamin@kfti.knc.ru

REFERENCES

[1] **S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, et al.**, Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films, *Science*. 264 (5157) (1994) 413–415.

[2] **M.Yu. Kagan, K.I. Kugel**, Inhomogeneous charge distributions and phase separation in manganites, *Phys. Usp.* 44 (6) (2001) 553–570.

[3] **A.O. Shoychakov, K.I. Kugel, A.L. Rakhmanov**, Jahn-Teller distortions and phase separation in doped manganites, *Phys. Rev. B*. 74 (1) (2006) 014401(1–13).

[4] **E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo**, Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation, *Phys. Rep.* 344 (1–3) (2001) 1–153.

[5] **E.L. Nagaev**, Lanthanum manganites and

other giant-magnetoresistance magnetic conductors, *Phys. Usp.* 39 (8) (1996) 781–805.

[6] **K.M. Shen, F. Ronning, D.H. Lu, et al.**, Nodal quasiparticles and antinodal charge ordering in $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, *Science*. 307 (5711) (2005) 901–904.

[7] **J.M. Tranquada, H. Woo, T.G. Perring, et al.**, Quantum magnetic excitations from stripes in copper oxide superconductors, *Nature (London)*. 429 (6991) (2004) 534–538.

[8] **J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda, et al.**, Observation of a Griffith's phase in paramagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* 95 (25) (2005) 257202(1–4).

[9] **E.H. Neto da S., P. Aynajian, A. Frano, et al.**,

Ubiquitous interplay between charge ordering and high-temperature superconductivity in cuprates, *Science*. 343 (6169) (2014) 393–396.

[10] **V.V. Kabanov, R.F. Mamin, T.S. Shaposhnikova**, Localized charge inhomogeneities and phase separation near a second-order phase transition, *Sov. Phys. JETP*. 108 (2) (2009) 286–291.

[11] **V.B. Shenoy, T. Gupta, H.R. Krishnamurthy, T.V. Ramakrishnan**, Coulomb interactions and nanoscale electronic inhomogeneities in manganites, *Phys. Rev. Lett.* 98 (9) (2007) 097201(1–4).

[12] **J. Miranda, V.V. Kabanov**, Coulomb frustrated first order phase transition and stripes, *Physica C*. 468 (4) (2008) 358–361.

[13] **C. Ortix, J. Lorenzana, C. Di Castro**, Coarse grained models in Coulomb frustrated phase separation, *J. Phys.: Condens. Matter*. 20 (43) (2008) 434229 (1–8).

[14] **R. Jamei, S. Kivelson, B. Spivak**, Universal aspects of Coulomb-frustrated phase separation,

Phys. Rev. Lett. 94 (5) (2005) 056805(1–4).

[15] **R.F. Mamin, T.S. Shaposhnikova, V.V. Kabanov**, Phase separation and second-order phase transition in the phenomenological model for a Coulomb-frustrated two-dimensional system, *Phys. Rev. B*. 2018. Vol. 97 (9) (2018) 094415(1–7).

[16] **P.-G. de Gennes**, Effects of double exchange in magnetic crystals, *Phys. Rev.* 118 (1) (1960) 141–154.

[17] **Yu.A. Izyumov, Yu.N. Skryabin**, Double exchange model and the unique properties of the manganites, *Phys. Usp.* 2001. Vol. 44. No. 2. Pp. 109–134.

[18] **C. Zener**, Interaction between the *d*-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Phys. Rev.* 82 (3) (1951) 403–405.

[19] **M. Paraskevopoulos, F. Mayr, J. Hemberger, et al.**, Magnetic properties and the phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $x \leq 0.2$, *J. Phys.: Condens. Matter*. 12 (17) (2000) 3993–4011.

Received 23.05.2018, accepted 24.05.2018.

THE AUTHORS

SHAPOSHNIKOVA Tatyana S.

Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC KazanSC of RAS
10/7, Sibirsky tract, Kazan, 420029, Russian Federation
t_shap@kfti.knc.ru

MAMIN Rinat F.

Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC KazanSC of RAS
10/7, Sibirsky tract, Kazan, 420029, Russian Federation
mamin@kfti.knc.ru