

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Манганиты с колоссальным магнетосопротивлением

Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Устинов

Дан обзор релаксационных, термодинамических, транспортных, высокочастотных и оптических свойств манганитов $Re_{1-x}D_xMnO_3$ (где Re — редкоземельный элемент, D — обычно щёлочноземельный элемент). Наиболее известным эффектом является колоссальное магнетосопротивление, наблюдаемое вблизи температуры Кюри T_C . Показано, что температурные и магнитопольевые зависимости магнитокалорического эффекта, сопротивления, магнетосопротивления, эффекта Холла, термоЭДС вблизи T_C определяются типом магнитного перехода: первого или второго рода. Анализируется возможность применения критерия Банерджи в неоднородных ферромагнетиках. Особое внимание уделяется неоднородностям, в частности сосуществованию различных кристаллических фаз, металлическим включениям в полупроводниковой матрице и поляронам.

Ключевые слова: манганиты, колоссальное магнетосопротивление

PACS numbers: 72.15.Gd, 73.43.Qt, 75.47.-m, 75.47.Lx

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.07.038180>

Содержание

1. Введение (801).
 2. Особенности образцов манганитов (802).
 3. Кристаллическая структура (802).
 4. Термодинамические характеристики манганитов (804).
 - 4.1. Структурные переходы. 4.2. Переход ферромагнетик – парамагнетик. 4.3. Магнитокалорический эффект. 4.4. Теплоёмкость. 4.5. Магнитная анизотропия.
 5. Колебания решётки. Фононы и магноны (809).
 - 5.1. Распространение ультразвуковых волн. 5.2. Оптические фононы. 5.3. Магноны.
 6. Магнитный резонанс (811).
 7. Явления переноса (812).
 - 7.1. Основные результаты расчётов зонной структуры. 7.2. Сопротивление и магнетосопротивление. 7.3. Эффект Холла. 7.4. ТермоЭДС.
 8. Оптические свойства (816).
 9. Заключение (818).
- Список литературы (819).

1. Введение

Исследование манганитов $Re_{1-x}D_xMnO_3$, где Re — редкоземельный элемент, а D — обычно двухвалентный элемент, началось ещё в 1950 г. [1]. Теоретическое осмысление экспериментальных результатов по взаимосвязи металлической проводимости и ферромагнитного

упорядочения привело к созданию теории двойного обмена [2–4]. К середине 1960-х годов основные свойства манганитов казались объяснёнными вполне удовлетворительно (см. книгу Метфесселя и Матисса [5]), и интерес к этим сложным оксидам угас.

Ренессанс наступил около 20 лет назад, когда было обнаружено чрезвычайно большое магнетосопротивление тонких плёнок некоторых манганитов лантана вблизи температуры Кюри T_C [6, 7]. Этот эффект получил название колоссального магнетосопротивления (КМС). К настоящему времени опубликовано огромное количество экспериментальных данных по явлениям переноса, решёточным и оптическим свойствам КМС-материалов и предложено большое число моделей для их интерпретации. Особое внимание уделяется теоретическому и экспериментальному исследованию фазового расслоения в манганитах [8–13]. В обзорных работах [14–26] полученные результаты обсуждаются с различных позиций.

Большинство имеющихся обзоров по свойствам КМС-материалов опубликовано десять и более лет назад; в статьях, вышедших из печати в последние годы, рассматриваются либо отдельные вопросы физики манганитов, либо суммируются данные, относящиеся к узкому классу соединений. Полученные в последнее десятилетие результаты существенно расширяют наши знания о свойствах манганитов и заставляют пересмотреть ряд выводов, которые казались надёжно установленными.

В данном обзоре обсуждаются решёточные, термодинамические, транспортные, высокочастотные и оптические свойства манганитов с КМС-эффектом. Поскольку этот эффект наблюдается вблизи перехода из ферромагнитного состояния в парамагнитное, манганиты с антиферромагнитным типом упорядочения не рассматриваются.

Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Устинов.

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской 18, 620108 Екатеринбург, Российская Федерация
E-mail: bebenin@imp.uran.ru

Статья поступила 15 июня 2017 г.,
после доработки 14 июля 2017 г.

Мы полагаем, что КМС-материалы можно рассматривать как сильнолегированные ферромагнитные полупроводники с сильным решёточным и магнитным беспорядком. Магнитный фазовый переход в них может быть не только второго, но и первого рода. Наличие беспорядка приводит к тому, что различить эти два случая при использовании одних только магнитных данных непросто, поэтому мы подробно анализируем возможность применения известного критерия Банерджи в неоднородных ферромагнетиках. Эта часть обзора, равно как и рассмотрение магнитокалорического эффекта, имеет, как нам кажется, общефизический интерес.

Поскольку эффект колоссального магнетосопротивления связан с переходом между ферромагнитной и парамагнитной фазами, в обзоре подробно обсуждаются различия между манганитами с магнитным переходом второго и первого рода.

Количественный анализ явлений переноса возможен только на основе данных, полученных на монокристаллических образцах. Принципиальным является использование результатов оптических исследований, без учёта которых обсуждать такие актуальные вопросы физики манганитов, как фазовое расслоение и роль поляронов, по нашему мнению, попросту невозможно.

Основное внимание в обзоре уделяется манганитам лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, поскольку только для этих соединений имеется достаточно полный набор экспериментальных данных. У авторов нет, однако, сомнений в том, что основные закономерности, особенно в области магнитного перехода, одинаковы во всех КМС-манганитах. Обсуждение результатов измерений проводится на феноменологическом уровне, поскольку, на наш взгляд, в настоящее время последовательная микроскопическая теория свойств манганитов отсутствует.

Литература по КМС-манганитам чрезвычайно обширна, и нет никакой возможности учесть все опубликованные данные. По этой причине список литературы не претендует на полноту, в нём указаны только те работы, которые непосредственно использовались авторами при написании обзора.

2. Особенности образцов манганитов

В экспериментальных работах используются поликристаллические и монокристаллические образцы, а также тонкие плёнки. Свойства тонких плёнок сильно зависят от метода приготовления, используемой подложки и толщины плёнки, поэтому данные, полученные на таких образцах, будут нами обсуждаться только в некоторых случаях. Поликристаллы чаще всего изготавливают методом твердофазного синтеза. Данные по кристаллической структуре и намагниченности являются вполне надёжными, но температурная зависимость сопротивления поликристаллов существенным образом зависит от температуры отжига [27] и в значительной степени определяется размером кристаллитов [28], поэтому для исследования (хотя бы качественного) механизмов электронного переноса такие образцы не годятся.

Надёжные данные о природе явлений переноса в КМС-манганитах были получены после появления монокристаллов. Их выращивают методом плавающей зоны с радиационным нагревом, который широко применяется для изготовления монокристаллов оксидов [29].

Краткие сведения о методе выращивания монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ приводятся в работе [30], детальное исследование особенностей роста различных манганитов лантана опубликовано в работах [31–34]. Выращенные монокристаллы имеют вид цилиндров длиной порядка 60–70 мм и диаметром около 5 мм. Как правило, они являются двойниковыми.

Реальный состав образцов манганитов обычно отличается от номинального. В большинстве случаев содержание кислорода не равно трём. Поскольку радиус иона O^{2-} велик (1,40 Å), избыток кислорода означает не наличие кислорода в междоузлиях, а появление вакансий в позициях La и Mn примерно в равных количествах [35, 36]. Например, формула $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ в действительности означает $\text{La}_{1-\varepsilon}\text{Mn}_{1-\varepsilon}\text{O}_3$, где $\varepsilon = \delta/(3 + \delta)$ [36]. Изготовление даже поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ с $\delta = 0$ представляет большие трудности [37–39], поэтому в большинстве случаев величина δ фактически не контролируется.

Состав монокристаллических образцов, используемых в различных экспериментах, контролируется хуже, чем состав поликристаллов. Во-первых, во время роста монокристалла интенсивно испаряется марганец, поэтому в заготовку часто приходится закладывать небольшой избыток этого элемента. Во-вторых, коэффициент распределения $K = C_s/C_m$, где C_s и C_m — концентрации двухвалентного элемента в твёрдой и жидкой фазах у фронта кристаллизации, может быть существенно меньше единицы. Наибольшее значение, $K = 0,9$, коэффициент распределения имеет в случае манганитов La–Sr, причём он слабо зависит от концентрации Sr и других параметров. Если же $D = \text{Ba}$, Ca, то коэффициент распределения заметно меньше по величине (0,7–0,8 в случае $D = \text{Ba}$ и 0,6–0,7, если $D = \text{Ca}$) и существенным образом зависит от концентрации Ba или Ca в поликристаллической заготовке, давления газа в камере и скорости роста [31–33]. Как следствие, распределение элементов по слитку в случае $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ и особенно $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ является существенно неоднородным. Попытка количественного анализа этого распределения опубликована в [40]. Данные о содержании кислорода в монокристаллах манганитов, по-видимому, не публиковались. Есть основания полагать, что вакансии кислорода присутствуют во всех изученных к настоящему времени монокристаллах манганитов.

3. Кристаллическая структура

Кристаллическую структуру КМС-манганитов называют перовскитной, что не вполне верно. В истинной (кубической) перовскитной ячейке, содержащей одну формульную единицу, ионы марганца находились бы в окружении шести ионов кислорода, образующих правильный октаэдр, а угол связи Mn–O–Mn был бы равен 180° . В манганитах лантана перовскитная структура всегда несколько искажена, поскольку, во-первых, кислородные октаэдры поворачиваются друг относительно друга и, во-вторых, октаэдры могут претерпевать искажения вследствие эффекта Яна–Теллера. Существенную роль играет также наличие вакансий, особенно кислородных. Как результат, решётка может быть орторомбической, ромбоэдрической или (в редких случаях) другой сингонии.

Для описания орторомбической структуры манганитов (группа № 62 в International Tables for Crystallography

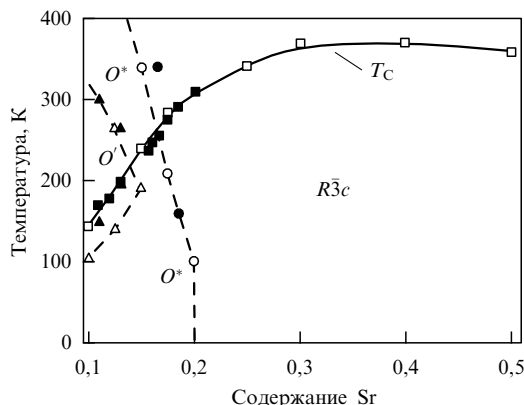


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Тёмные символы — данные для поликристаллов из работы [38]. Светлые символы — данные для монокристаллов из работ [30, 44].

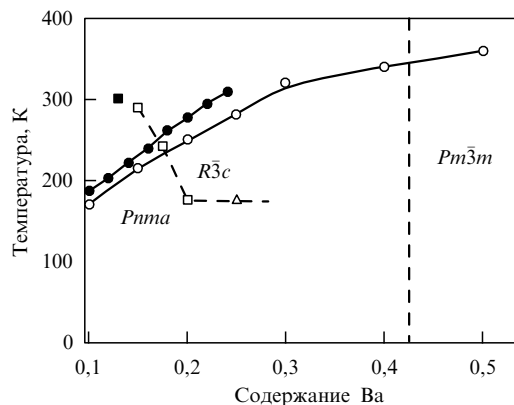


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$. Тёмные символы — данные для поликристаллов из работы [37]. Светлые символы — данные для монокристаллов из [45, 49].

[41]) могут использоваться различные установки, отличающиеся выбором как начала координат, так и координатных осей. Детальный анализ элементов симметрии и различных установок, встречающихся в литературе, дан в обзоре Найша [42]. Далее будет рассматриваться установка $Pnma$, поскольку именно она используется в International Tables [41]. Элементарная орторомбическая ячейка содержит четыре формульные единицы.

В работе [43] было установлено, что в манганитах лантана могут реализоваться две орторомбические фазы. Первая из них (O') с параметрами решётки $b/\sqrt{2} < c < a < b$ характеризуется сильными ян-теллеровскими искажениями кислородных октаэдров. Вторая фаза (O^*) называется псевдокубической. В этой фазе искажения октаэдров более слабые и $b/\sqrt{2} \sim c \sim a$, однако углы $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$, как и в фазе O' , заметно отличаются от 180° .

Ромбоэдрическая решётка манганитов имеет симметрию $R\bar{3}c$. Элементарную ячейку такой решётки описывают заданием периода a и угла α (см., например, [30]) либо (чаще) как гексагональную. В первом случае ячейка содержит две формульные единицы, во втором — шесть.

На рисунках 1–4 показаны фазовые диаграммы манганитов $\text{La}-\text{Sr}$, $\text{La}-\text{Ba}$ и $\text{La}-\text{Ca}$ для составов, которые имеют ферромагнитное основное состояние, т.е. для x от 0,1 до 0,5.

Для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ использованы данные из работ [30, 38, 44], тёмными символами показаны данные для поликристаллов, светлыми — для монокристаллов. Области существования фаз известны достаточно хорошо, температуры переходов, определённые из экспериментов на поликристаллах, не содержащих вакансий, и на монокристаллах, почти не отличаются.

В случае $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ситуация иная. Линия, разделяющая области существования фаз $Pnma$ и $R\bar{3}c$, известна лишь частично, а граница между ромбоэдрической $R\bar{3}c$ и кубической $Pm\bar{3}m$ фазами, проведённая согласно [45], весьма условна, так как основана на измерениях только при комнатной температуре. Согласно [37] большие ян-теллеровские искажения кислородного октаэдра при $T = 300$ К имеют место в случае $x = 0,1$, при $x = 0,12$ эти искажения значительно слабее. Можно ли при этом выделить области существования фаз O' и O^* , неизвестно.

Отметим, что, согласно [46], в монокристалле $\text{La}_{0,815}\text{Ba}_{0,185}\text{MnO}_3$ при температуре $T = 187$ К происхо-

дит переход из ромбоэдрической не в орторомбическую, а в моноклинную фазу. По мнению авторов работ [47, 48], в поликристалле $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,30}\text{MnO}_3$ низкотемпературная орторомбическая фаза имеет симметрию $Imma$ (№ 74), в которой искажения октаэдров отсутствуют, причём фазы $Imma$ и $R\bar{3}c$ сосуществуют в температурном интервале от 0 до, по крайней мере, 300 К [48].

Исследованный в [37] поликристаллический образец $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0,12$ при $T = 300$ К содержит 97% орторомбической и 3% ромбоэдрической фазы, что указывает на заметное "размытие" границы между фазами $Pnma$ и $R\bar{3}c$ даже в высококачественных поликристаллах. В работе [49] на основе измерений на порошках, изготовленных размолом монокристаллов, установлено, что такое размытие является характерным свойством $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$. На рисунке 3 показаны области, в которых обнаружены фазы $Pnma$ и $R\bar{3}c$. Видно, что в $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,80}\text{Ba}_{0,20}\text{MnO}_3$ ширина области сосуществования порядка 15–20 К, тогда как при $x = 0,14$ и 0,15 ширина этой области составляет порядка 100 К.

На рисунке 4 представлена фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, построенная на основе данных работ [50–53]. Ромбоэдрическая фаза существует при температурах, превышающих 700 К [50]; эту часть диаграммы мы не рассматриваем, поскольку КМС-эффект наблюдается при более низких температурах. Основная площадь за-

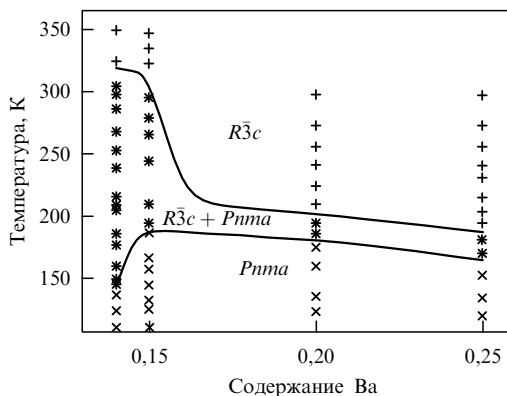


Рис. 3. $T-x$ фазовая диаграмма для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, в которых наблюдаются кристаллические фазы $Pnma$ (\times), $R\bar{3}c$ ($+$) или их смесь ($*$) [49].

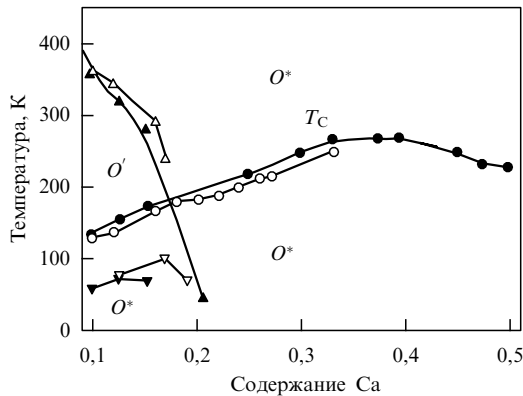


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Тёмные символы — данные для поликристаллов из работы [50]. Светлые символы — данные для монокристаллов из работ [51–53].

нята псевдокубической фазой O^* , ян-теллеровская фаза O' существует только при $x < 0,2$. Хотя симметрия решётки при магнитном фазовом переходе не изменяется, в $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ при переходе в ферромагнитную фазу наблюдается значительное (около 0,13 %) уменьшение объёма [54]. Согласно [55], в $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ относительное изменение объёма при магнитном переходе составляет около 0,1 %.

Физические свойства КМС-материалов сильно зависят от условий синтеза, которые определяют стехиометрию получаемых образцов. Как уже отмечалось, в большинстве случаев содержание кислорода отличается от 3. Изменение содержания кислорода может привести к смене типа кристаллической структуры. Например, при комнатной температуре манганит $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{MnO}_{3+\delta}$ имеет структуру O' , если $\delta = 0$, псевдокубическую O^* , если $\delta = 0,042, 0,077$ или $0,089$ и ромбоэдрическую $R\bar{3}c$, если $\delta = 0,126$ и $0,159$ [39]. Типичные зависимости параметров орторомбической решётки от δ показаны на рис. 5, где использованы данные работ [39] и [56].

При замещении части лантана стронцием, барием или кальцием объём, приходящийся на формульную единицу, уменьшается, а угол $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ увеличивается [37–39, 56, 57]. Увеличение давления также приводит к уменьшению длин связей $\text{Mn}-\text{O}$ и росту угла $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ [58, 59].

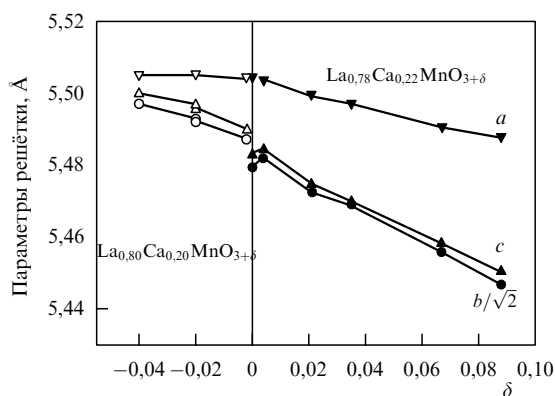


Рис. 5. Зависимость параметров решётки от содержания кислорода. Для $\delta < 0$ использованы данные работы [56] для поликристаллов $\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{MnO}_{3+\delta}$; для положительных δ взяты данные из работы [39].

4. Термодинамические характеристики манганитов

4.1. Структурные переходы

Температура фазового перехода первого рода зависит от внешнего давления P и магнитного поля H . Уравнения Клапейрона имеют вид:

$$\frac{\partial T}{\partial P} = \frac{\Delta v}{\Delta S} = \frac{T\Delta v}{q}, \quad H = \text{const}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial H} = \frac{-\Delta M(H)}{\Delta S} = \frac{-T\Delta M(H)}{q}, \quad P = \text{const}, \quad (2)$$

где Δv и $\Delta M(H)$ — изменение объёма и намагниченности при переходе, ΔS — изменение энтропии, а q — скрытая теплота перехода. Во всех манганитах температура перехода из орторомбической (O) в ромбоэдрическую фазу (R) зависит от давления линейным образом: $T_S(P) = T_S(0) + A^{(p)}P$, откуда следует $\Delta S = q/T_S = (v^R - v^O)/A^{(p)}$. Теплоту перехода можно определить и по изменению T_S в магнитном поле. Если $T_S < T_C$, то изменение намагниченности $\Delta M = M^R - M^O$ можно считать не зависящим от магнитного поля, так что $T_S = T_S(0) + B_1H$, где коэффициент B_1 даёт правую часть уравнения (2). Если структурный переход происходит в парамагнитной области, то $\Delta M(H) = \Delta\chi H$, где $\Delta\chi$ — изменение магнитной восприимчивости, поэтому сдвиг T_S при изменении поля от 0 до H равен B_2H^2 , где $B_2 = -T_S(0)\Delta\chi/(2q)$.

Оценим величину q . Хотя о влиянии давления и магнитного поля на переход $Pnma-R\bar{3}c$ сообщалось многими авторами, данных о Δv и ΔM немного, не говоря уже о $\Delta\chi$. Для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ необходимые сведения приводятся в [60, 61]. Значения Δv лежат между 0,1 и 0,2 $\text{Å}^3/\text{Mn}$, при этом величина $A^{(p)}$ равна 5–7 К кбар⁻¹. Найденные значения теплоты перехода оказываются порядка 0,1–0,2 кДж моль⁻¹. Величины q , определённые из данных по смещению температуры перехода в магнитном поле, близки к полученным из данных по зависимости от давления.

В $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ изменение объёма ячейки при переходе $Pnma-R\bar{3}c$ порядка 0,01–0,02 Å^3 [49] и фактически лежит в пределах экспериментальной ошибки, поэтому для q можно дать лишь правдоподобную оценку. Для монокристалла $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{MnO}_3$ в работах [62, 63] найдено $A = -3$ К кбар⁻¹, так что $q = 0,04–0,08$ кДж моль⁻¹. С другой стороны, $B_1 = -0,45 \times 10^{-4}$ К Э⁻¹, $\Delta M = 4$ Гс [62, 64], откуда находим $q = 0,06$ кДж моль⁻¹, что согласуется с оценкой, полученной из данных по зависимости $T_S(P)$.

Скрытая теплота структурного перехода в рассматриваемых манганитах весьма мала, причём в случае лантан-бариевых кристаллов величина q в несколько раз меньше, чем в лантан-стронциевых. Возможно, в этом состоит причина того, что ширина структурного перехода в $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ заметно больше, чем в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

4.2. Переход ферромагнетик – парамагнетик

Температура перехода T_C из ферромагнитного в парамагнитное состояние в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ нелинейным образом зависит от концентрации двухвалентного иона (см. рис. 1, 2, 4). В случае $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ температуры Кюри, найденные для поликристаллических и

монокристаллических образцов, практически совпадают. Если же $D = \text{Ba, Ca}$, то значения T_C для монокристаллов лежат ниже значений для поликристаллов, что, по-видимому, свидетельствует о заметно большей дефектности монокристаллов La-Ba и La-Ca .

Во всех манганитах лантана при приложении давления температура Кюри возрастает (см., например, [65–67]).

В манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ магнитный переход является фазовым переходом второго рода. В $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ситуация иная: переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние является переходом второго рода, если $x < 0,25$, а при более высоких концентрациях кальция это переход первого рода. Иными словами, можно считать, что на фазовой диаграмме $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ концентрация $x_{\text{cr}} = 0,25$ соответствует трикритической точке (см. статью [53] и ссылки в ней).

Поскольку в $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ наблюдается магнитный переход первого рода, а в $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ — второго, то можно ожидать, что для $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ найдётся значение y , соответствующее трикритической точке. В работе [68] показано, что этой точке соответствует $y = 0,1$.

Как уже указывалось, характерным свойством монокристаллов манганитов является неоднородное распределение элементов по слитку. Поскольку температура Кюри сильно зависит от состава, особенно при малых x , температура Кюри оказывается случайной функцией координат, что приводит к "размытию" перехода. Рассмотрим, как можно характеризовать это размытие в случае перехода второго рода.

Предположим, что в области с локальной температурой Кюри $\tau_C(\mathbf{r})$ локальное значение намагниченности $\mu(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению теории Ландау:

$$H = A\mu + B\mu^3, \quad (3)$$

где H — магнитное поле, $A(\mathbf{r}) = a[T - \tau_C(\mathbf{r})]$, a и B — константы. Пусть μ^* есть решение уравнения

$$H = \langle A \rangle \mu^* + B\mu^{*3}, \quad (4)$$

где $\langle A \rangle = a(T - T_C)$. Здесь скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по образцу, $T_C = \langle \tau_C \rangle$. В эксперименте фактически определяется T_C или близкая к ней величина. Разлагая $\mu(A)$ в ряд по степеням $\delta A = A - \langle A \rangle$,

$$\mu(A) = \mu^* + \frac{d\mu^*}{d\langle A \rangle} \delta A + \frac{1}{2!} \frac{d^2\mu^*}{d\langle A \rangle^2} (\delta A)^2 + \dots,$$

после вычисления производных и усреднения получаем выражение для экспериментального значения средней намагниченности $M = \langle \mu \rangle$:

$$M = \mu^* + \frac{\langle A \rangle \mu^* \langle (\delta A)^2 \rangle}{(A + 3B\mu^{*2})^3}. \quad (5)$$

Считая δA малой величиной, в правой части (5) заменим μ^* на M , после чего подставим (5) в (4). В итоге получаем

$$\frac{H}{M} = \langle A \rangle + BM^2 - \frac{\langle A \rangle^3}{(\langle A \rangle + 3BM^2)^2} \frac{\sigma_{\tau_C}^2}{(T_C - T)^2}. \quad (6)$$

Здесь $\sigma_{\tau_C} = \langle (\tau_C - T_C)^2 \rangle$ — стандартное отклонение температуры Кюри. Если размагничивающий фактор N

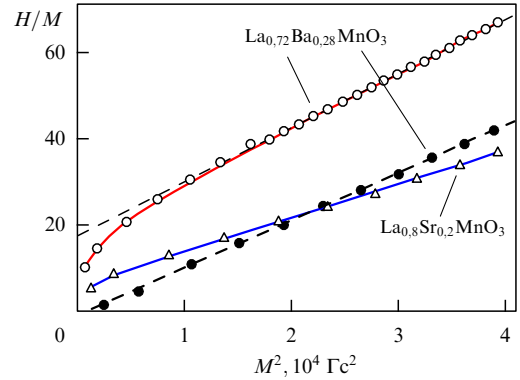


Рис. 6. Кривые Белова–Аррота для монокристаллов $\text{La}_{0,72}\text{Ba}_{0,28}\text{MnO}_3$ (светлые кружки — $T = 315$ К, тёмные кружки — $T = T_C = 311$ К) и $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (светлые треугольники — $T = 307$ К) из работы [40]. Сплошные линии — расчёт по уравнению (6), штриховая линия — линейная аппроксимация.

отличен от нуля, то в формулах (3)–(6) под H следует понимать внутреннее поле ($H - 4\pi NM$).

Полученное уравнение эквивалентно уравнению, выведенному много лет назад Штрикманом и Вольфартом [69]. Если размытие перехода отсутствует ($\sigma_{\tau_C} = 0$), то уравнение (6) сводится к обычному уравнению, фигурирующему в методе термодинамических коэффициентов для определения температуры Кюри (кривые Белова–Аррота). Если же $\sigma_{\tau_C} \neq 0$, то такое совпадение имеет место только при $T = T_C$, поскольку в этом случае последнее слагаемое в (6) обращается в нуль. Условия применимости (6) очевидны: намагниченность M должна быть мала по сравнению с намагниченностью насыщения, и последнее слагаемое в правой части (6) должно быть меньше суммы двух первых членов.

Посмотрим, что может дать применение уравнения (6) для исследования неоднородного магнитного состояния монокристаллов манганитов. На рисунке 6 показаны кривые Белова–Аррота для монокристаллов $\text{La}_{0,72}\text{Ba}_{0,28}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, взятые из [40]. В случае $\text{La}_{0,72}\text{Ba}_{0,28}\text{MnO}_3$ при температуре 311 К величина H/M прямо пропорциональна M^2 , поэтому $T_C = 311$ К. Использование уравнения (6) даёт $\sigma_{\tau_C} \approx 3,2$ К. Для лантан-стронциевого манганита $T_C = 306$ К, $\sigma_{\tau_C} \approx 0,8$ К. Как и в случае структурного перехода $Pnma-R\bar{3}c$, магнитная неоднородность лантан-стронциевого кристалла оказывается заметно меньше, чем лантан-бариевого.

Если магнитный переход является переходом первого рода, то при температуре Кюри должен наблюдаться скачок намагниченности. В магнитном поле T_C смещается в сторону более высоких температур, $T_C(H) = T_C(0) + B_M H$, а величина скачка уменьшается. В некотором критическом поле H_{crit} скачок намагниченности обращается в нуль и при $H > H_{\text{crit}}$ температурная зависимость намагниченности становится плавной. Следовательно, на плоскости $T-H$ точка $T = T_{\text{crit}} \equiv T_C(H_{\text{crit}})$ и $H = H_{\text{crit}}$ является конечной точкой линии фазовых переходов (критической точкой). Такое поведение наблюдалось при исследовании поликристаллов $\text{Sm}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ [70] и $\text{Sm}_{0,52}\text{Sr}_{0,48}\text{MnO}_3$ [71]. При $H < 40$ кЭ имеет место скачок намагниченности, а также магнитный и температурный гистерезис, тогда как при $H > 40$ кЭ температурная зависимость намагниченности становится плавной, подобной зависимости $M(T)$ в окрестности перехода

второго рода. Поскольку при $H = 40$ кЭ максимум теплоёмкости был обнаружен при температуре около 160 К, можно заключить, что в указанных манганитах $H_{\text{crit}} = 40$ кЭ и $T_{\text{crit}} = 160$ К. В других манганитах такое поведение, по-видимому, не наблюдалось, что может быть связано с большой величиной критического поля.

Неоднородность манганитов приводит к тому, что на кривой $M(T, H = \text{const})$ вместо скачка намагниченности имеет место её более или менее плавное изменение. Использование метода термодинамических коэффициентов в этом случае приводит к непонятным результатам. Например, авторы работы [72], исследовавшие поликристаллы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, строили кривые зависимости H/M от M^2 и использовали критерий Банерджи [73], вытекающий из теории Ландау: если знак производной $\partial(H/M)/\partial(M^2)$ положителен, то переход второго рода, если отрицателен — первого. Оказалось, что для манганитов с $x = 0,25$ и $0,275$ наклон указанных кривых всегда положителен, однако их вид существенно отличается от вида, типичного для переходов второго рода (см. вставку на рис. 7). Авторы [72] полагают, что в таких случаях вообще нельзя говорить о типе фазового перехода (поэтому температуру, соответствующую точке перегиба на кривой $M(T)$, они обозначали как T_f , а не как T_C).

По нашему мнению, этот вывод является чересчур категоричным, и говорить о типе перехода можно, однако следует уточнить область применимости критерия Банерджи в случае неоднородных ферромагнетиков. Для наших целей удобно сформулировать этот критерий следующим образом: если выполнено неравенство

$$\frac{\partial M}{\partial H} - \frac{M}{H} > 0, \quad (7)$$

то наблюдается переход первого рода, если справедливо обратное неравенство — то второго.

Рассмотрим ферромагнетик с переходом первого рода. При $H = 0$ в точке перехода намагниченность испытывает скачок от $M = M_f$ до нуля. Будем считать, что значения локальных температур Кюри τ_C при $H = 0$ лежат в интервале от $T_{C1}(0)$ до $T_{C2}(0)$. Если ширина области перехода мала, $\delta T_C = T_{C2}(0) - T_{C1}(0) \ll T_{C1}$, то приложение магнитного поля приводит к сдвигу T_{C1} и T_{C2} в сторону больших температур с одинаковой скоростью. Предположим, что температура T образца лежит между $T_{C1}(0)$ и $T_{C2}(0)$ как в нулевом магнитном поле, так и при $H \neq 0$. Если магнитное поле достаточно слабое, то можно считать, что изменение намагниченности при выбранной температуре связано только со сдвигом области перехода в магнитном поле. В этом случае намагниченность образца пропорциональна объёму ферромагнитной фазы:

$$M(T, H) = M_f \int_{T-B_M H}^{T_{C2}(0)} W(\tau_C) d\tau_C, \quad (8)$$

где W — функция распределения температур Кюри. Для простоты предположим, что реализуется равномерное (прямоугольное) распределение: $W = (\delta T_C)^{-1}$, если $T_{C1}(0) < \tau_C < T_{C2}(0)$, и $W = 0$ вне указанного интервала. Тогда среднее значение температуры Кюри равно $T_C = (T_{C2} + T_{C1})/2$, а намагниченность $m = M/M_f = [T_{C2}(0) - T + B_M H]/\delta T_C$, так что

$$\frac{\partial M}{\partial H} - \frac{M}{H} = -\frac{(T_{C2} - T) M_f}{H \delta T_C} < 0.$$

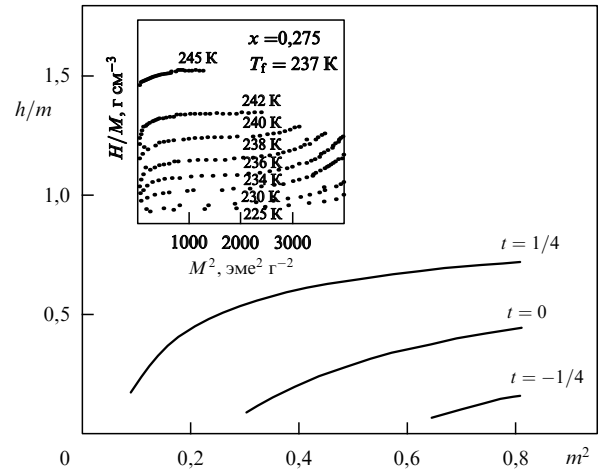


Рис. 7. Кривые Белова – Аррота при размытом магнитном переходе первого рода (расчёт). На вставке: зависимость H/M от M^2 для поликристалла $\text{La}_{0,725}\text{Ca}_{0,275}\text{MnO}_3$ из работы [72].

Мы видим, что критерий Банерджи указывает не на первый, а на второй род перехода, т.е. использование этого критерия приводит к неверному заключению о типе перехода.

На рисунке 7 показано отношение h/m , где $h = B_M H / \delta T_C$, как функция m^2 для трёх значений $t = (T - T_C) / \delta T_C$. Видно, что теоретические кривые имеют тот же вид, что и экспериментальные кривые при малых $M^2 < 2000$ эме² г⁻² (эме — электромагнитная единица, епу) значениях намагниченности.

Аналогичный результат получается при использовании гауссовой функции распределения [74]. Поскольку в этом случае локальная температура Кюри с вероятностью 0,68 попадает в интервал $[T_C - \sigma_{\tau_C}, T_C + \sigma_{\tau_C}]$, с вероятностью 0,95 в пределах двух стандартных отклонений от T_C и с вероятностью 0,997 в пределах трёх стандартных отклонений, то в качестве T_{C2} можно взять $T_C + 2\sigma_{\tau_C}$ или $T_C + 3\sigma_{\tau_C}$.

Вне переходной области влияние размытости перехода мало и описывается уравнением (6). Может оказаться, однако, что при $T > T_{C2}$ намагниченность образца возрастает с увеличением поля практически линейным образом, что делает определение типа перехода из магнитных данных невозможным.

Ранее мы полагали вид функции распределения заданным. Из формулы (8) следует, что вид W может быть найден из температурной зависимости намагниченности в слабом поле, поскольку

$$\frac{\partial M(T, H = 0)}{\partial T} = -M_f W(T).$$

Анализ показал [74], что для монокристалла $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ коэффициент $B_M = 0,8$ К кЭ⁻¹, $T_C(0) = 227$ К, $M_f = 343$ Гс, а функцию распределения можно считать гауссовой со стандартным отклонением $\sigma_{\tau_C} = 7$ К. В монокристаллах $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ функция распределения имеет более сложный несимметричный вид, из-за чего средняя температура Кюри T_C не равна температуре T_M , соответствующей точке перегиба на кривой температурной зависимости намагниченности [74].

Магнитная неоднородность монокристаллов манганитов лантана зависит от типа двухвалентного иона.

Наименьшее стандартное отклонение температуры Кюри σ_{τ_c} найдено в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, а в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ величина σ_{τ_c} самая большая. Многие авторы интерпретируют беспорядок в манганитах как следствие различия между ионными радиусами лантана и других ионов в *A*-позиции перовскитной ячейки, используя для количественной оценки величину $s^2 = \sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2$, где y_i есть доля *i*-го иона с радиусом r_i , $\langle r_A \rangle$ — средняя величина ионного радиуса. Ионные радиусы лантана, кальция, стронция и бария равны соответственно 1,36, 1,34, 1,44 и 1,61 Å [75]. Легко видеть, что при заданном x величина s^2 наименьшая для кристаллов $\text{La}-\text{Ca}$ и наибольшая для $\text{La}-\text{Ba}$, что противоречит приведённым оценкам.

Монокристаллы манганитов выращиваются методом плавающей зоны. Однородность образцов зависит в этом случае от коэффициента распределения $K = C_s/C_m$, где C_s и C_m — концентрации элемента *A* в твёрдой и жидкой фазах. Действительно, для стронция коэффициент распределения близок к единице ($\approx 0,9$), для бария он заметно меньше ($\approx 0,7-0,8$), а для кальция $K \approx 0,6-0,7$ (см. [31, 33]).

В случае поликристаллов ширина магнитного перехода существенно зависит от особенностей процессов синтеза.

Поскольку переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние в манганите $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ является переходом первого рода, для него можно определить скрытую теплоту перехода. Учитывая результаты работ [54, 55], будем считать, что относительное изменение объёма в манганитах $\text{La}-\text{Ca}$ при содержании кальция, близком к 0,3, составляет $\approx 0,1\%$, так что $\Delta v = 0,06 \text{ \AA}^3/\text{Mn} = 0,036 \text{ см}^3/\text{моль}$. Для поликристалла $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ в [67] найдено $\partial T_C/\partial P = 16 \text{ К ГПа}^{-1}$, откуда получаем оценку $q = 0,49 \text{ кДж моль}^{-1}$. Можно вычислить величину q и из магнитных данных. Как указано выше, для монокристалла $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ производная $\partial T_C/\partial H = 0,8 \text{ К кЭ}^{-1}$, скачок намагниченности при переходе $M_f = 343 \text{ Гс}$. С помощью уравнения (2) находим $\Delta S = 1,5 \text{ Дж моль К}^{-1} = 7,1 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$, так что $q = 0,34 \text{ кДж моль}^{-1}$. Скрытая теплота магнитного перехода в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при x около 0,3 оказывается в несколько раз больше значения q для структурного перехода $Pnma-R\bar{3}c$ в манганитах $\text{La}-\text{Sr}$ и $\text{La}-\text{Ba}$, хотя величина Δv при этом заметно меньше. Вполне вероятно, что большая величина q в манганитах $\text{La}-\text{Ca}$ обусловлена магнитострикцией.

Как структурные, так и магнитные переходы хорошо видны на температурной зависимости теплового расширения $\Delta l/l$. В случае $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ при $T = T_C$ наблюдается острый пик, тогда как на кривой для $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ особенность весьма слабая [76]. Очевидно, это различие обусловлено тем, что в $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ имеет место магнитный переход первого рода, а в $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ — второго.

В области перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние, а также в области структурных переходов имеет место сильная зависимость $\Delta l/l$ от магнитного поля (см., например, [77, 78]).

4.3. Магнитокалорический эффект

Вблизи фазового перехода больших значений достигает изменение энтропии в магнитном поле $\Delta S = S(H) - S(0)$ [79, 80]. Магнитокалорический эффект (МКЭ) экспери-

ментально изучался в основном на поликристаллических образцах манганитов; работ с использованием монокристаллов немного. Обзор полученных к 2007 г. данных можно найти в [81]. Поскольку интерес к магнитокалорическому эффекту обусловлен в основном перспективами его использования в магнитных холодильниках, связи между МКЭ и другими свойствами манганитов привлекают обычно мало внимания. Ниже приводятся некоторые результаты, связанные с присущей манганитам лантана неоднородностью.

Начнём с материалов, в которых магнитный переход является переходом второго рода. В случае неоднородного ферромагнетика в рамках теории Ландау для $\Delta S(H)$ можно получить следующее выражение:

$$\Delta S(H) = -\frac{a}{2} [\langle \mu^2(H) \rangle - \langle \mu^2(0) \rangle]. \quad (9)$$

В [82] отмечено, что это выражение можно использовать для нахождения характеристики размытия перехода. Положим $T = T_C$. В этом случае в достаточно сильном магнитном поле $M = (H_{\text{int}}/B)^{1/3}$, где H_{int} — внутреннее поле. Для того чтобы вычислить $\langle \mu^2(0) \rangle$, нужно знать функцию распределения W . Авторы [82] использовали равномерное распределение; по нашему мнению, более реалистичным является нормальное (гауссово) распределение. Вычислив $\langle \mu^2(0) \rangle$, получаем [83]

$$\Delta S(H) = -\frac{a}{2} \left[\left(\frac{H}{B} \right)^{2/3} - \frac{8\pi N}{3B} - \frac{a\sigma_{\tau_c}}{\sqrt{2\pi B}} \right]. \quad (10)$$

Мы удержали только член, линейный по стандартному отклонению σ_{τ_c} . В [83] показано, что определённое с помощью (10) значение σ_{τ_c} для монокристаллов $\text{La}_{0,72}\text{Ba}_{0,28}\text{MnO}_3$ ($\sigma_{\tau_c} = 2,7 \text{ К}$) близко к значению ($\sigma_{\tau_c} = 3,2 \text{ К}$), найденному из анализа кривых Белова–Аррота.

Если магнитный переход является переходом первого рода, то зависимость $\Delta S(H)$ оказывается существенно иной. Рассчитаем сначала ΔS для окрестности идеально острого перехода первого рода, когда $M = \mu$ и $T_C = \tau_c$; кроме того, будем считать размагничивающий фактор N равным нулю. Изменение энтропии определяется уравнением Клапейрона (2). В слабых магнитных полях температура Кюри линейным образом зависит от величины магнитного поля: $T_C(H) = T_C(0) + B_M H$, а зависимость $\Delta M = M_p - M_f$ от H можно пренебречь (M_p — намагниченность парамагнитной фазы). Поскольку в слабых полях $M_p \ll M_f$, можно полагать $M(T, H) = M_f \theta [T_C(0) + B_M H - T]$ и $(\partial M/\partial T)_H = -M_f \delta [T_C(0) + B_M H - T]$. Используя известное соотношение

$$\Delta S(H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (11)$$

находим, что $\Delta S = 0$ при $T < T_C(0)$ и $\Delta S = -(M_f/B_M)$ при $T > T_C(0)$ и $H > (T - T_C(0))/B_M$.

Если $N \neq 0$, то ситуация является более сложной. В этом случае однородная ферромагнитная фаза существует при $T < T_C(0) + B_M(H - 4\pi N M_f)$, тогда как однородная парамагнитная фаза существует при $T > T_C(0) + B_M H$. Внутри интервала $T_C(0) + B_M(H - 4\pi N M_f) < T < T_C(0) + B_M H$, следовательно, однородное магнитное состояние не реализуется — ферромагнитная и парамагнитная фазы сосуществуют в температурном интервале шириной $\delta_N = 4\pi N M_f B_M$.

Используя приведённые данные для монокристалла $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, легко убедиться в том, что реальная ширина магнитного перехода на порядок превышает δ_N , поэтому сосуществование ферромагнитной и парамагнитной фаз, обнаруженное в [12, 13], практически целиком обусловлено распределением температур Кюри в кристалле. Считая функцию распределения W гауссовой, в этом случае с помощью (8) и (11) получаем [83]:

$$\Delta S(T, H) = -\frac{M_f}{2B_M} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x_0}{\sqrt{2}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{x_H}{\sqrt{2}} \right) \right], \quad (12)$$

где

$$x_0 = \frac{T - T_C(0)}{\sigma_{\tau_c}}, \quad x_H = \frac{T - T_C(0) - B_M(H - 4\pi\bar{M}N)}{\sigma_{\tau_c}},$$

\bar{M} определяется равенством $T - T_C(0) - B_M(H - 4\pi N\bar{M}) = 0$. Как показано в [83], кривые $\Delta S(T, H = \text{const})$, рассчитанные согласно (12), хорошо согласуются с экспериментальными данными для монокристалла $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Несложный анализ формулы (12) показывает, что если $N = 0$, то максимум функции $|\Delta S(T, H = \text{const})|$ при увеличении магнитного поля смещается в сторону более высоких температур со скоростью $B_M/2$, а максимальное значение этой функции возрастает при увеличении напряжённости магнитного поля:

$$|\Delta S|_{\max} = \frac{M_f H}{\sqrt{2}\pi\sigma_{\tau_c}}.$$

Смещение точки максимума наблюдается во всех известных случаях, однако скорость этого смещения не сообщается. В монокристалле $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, исследованном в [83], в полях от 5 до 15 кЭ сдвиг максимума происходит со скоростью около 0,4 К кЭ⁻¹, что действительно в два раза меньше, чем скорость смещения температуры Кюри. Максимальное значение $|\Delta S(T)|$ возрастает примерно пропорционально магнитному полю. Подставляя $M_f = 343$ Гс, $H = 10$ кЭ, $\sigma_{\tau_c} = 7$ К, получаем $|\Delta S|_{\max} = 3,2$ Дж кг⁻¹ К⁻¹. Экспериментальное значение $|\Delta S|_{\max} = 2,45$ Дж кг⁻¹ К⁻¹ [83] несколько меньше расчётного, что неудивительно, так как мы не учитывали наличие размагничивающего фактора.

В сильных магнитных полях ситуация становится более сложной, поскольку разница в намагниченностях ферромагнитной и парамагнитной фаз уменьшается при возрастании H , и при $H = H_{\text{crit}}$ скачок намагниченности обращается в нуль. К сожалению, вблизи критической точки магнитокалорический эффект до сих пор экспериментально не изучался. Некоторые теоретические результаты для этого случая приведены в работе [83].

Из приведённых формул следует, что в случае перехода второго рода размытие перехода приводит лишь к небольшому уменьшению $|\Delta S|$, тогда как при переходе первого рода величина $|\Delta S|_{\max}$ пропорциональна H/σ_{τ_c} , поэтому роль размытия значительно более важна. Следовательно, в последнем случае можно сильно влиять на $|\Delta S|$, изменяя σ_{τ_c} . Так, в работе [84] отмечается, что величина эффекта существенно зависит от метода приготовления образцов. Исследование специальным образом приготовленных поликристаллов La–Ca показало, что в образце $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ переход намного уже, чем в монокристаллах такого же состава, а величина ΔS достигает в поле 20 кЭ величины 8 Дж кг⁻¹ К⁻¹. Выше с помощью уравнения Клапейрона нами была получена близкая величина 7,1 Дж кг⁻¹ К⁻¹.

4.4. Теплоёмкость

Рассмотрим сначала область низких температур. При $T = 3 - 10$ К температурную зависимость теплоёмкости можно представить в следующем виде:

$$C = \gamma T + \beta T^3 + BT^{3/2}, \quad (13)$$

где первый член описывает электронный вклад, второй — фононный, а третий — магнонный. В достаточно сильном магнитном поле магнонный вклад становится пренебрежимо малым благодаря появлению щели в магнонном спектре, что позволяет упростить анализ экспериментальных кривых. В работе [85] измерения на монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ проводились в поле $H = 90$ кЭ. Оказалось, что коэффициент γ существенным образом зависит от концентрации стронция: при $x \leq 0,1$ величина γ очень мала, с увеличением x этот коэффициент возрастает до ≈ 5 мДж К⁻² моль⁻¹ при $x = 0,16$, а при дальнейшем росте концентрации стронция величина γ слабо зависит от x и составляет ≈ 4 мДж К⁻² моль⁻¹.

Зная коэффициент β , можно рассчитать температуру Дебая θ_D . Согласно [85], в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ величина θ_D возрастает от 360 до 440 К при увеличении x от 0,1 до 0,3, после чего практически не меняется.

Константа спиновой жёсткости D , оценённая в предположении нулевой щели в магнонном спектре, быстро возрастает от 50 до 240 мэВ Å^2 при увеличении x от 0,1 до 0,2, после чего от концентрации стронция почти не зависит [86].

Систематическое исследование теплоёмкости лантанбариевых манганитов в низкотемпературной области, по-видимому, не проводилось. Исследование поликристаллов $\text{La}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ [87] показало, что в этом манганите величина γ порядка 5 мДж К⁻² моль⁻¹, а температура Дебая примерно равна 400 К. Константа спиновой жёсткости в [87] не определялась.

Монокристаллы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ исследовались в [86]. В отличие от $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, зависимость γ от x имеет ступенчатый характер: при $x = 0,22$ этот коэффициент равен нулю, при $x = 0,225$ величина γ равна ≈ 4 мДж К⁻² моль⁻¹, при $x = 0,25$ достигает максимального значения 5 мДж К⁻² моль⁻¹, после чего несколько уменьшается. При увеличении содержания кальция температура Дебая возрастает от 340 до 410 К. Константа спиновой жёсткости равна ≈ 50 мэВ Å^2 при $x \leq 0,22$, испытывает скачок при $x = 0,225$, а при $x \geq 0,25$ величина $D \approx 140 - 150$ мэВ Å^2 .

Хотя при $x \approx 1/3$ (так называемое оптимальное легирование) кристаллические структуры рассмотренных манганитов разные, а температура Кюри кристалла La–Ca заметно меньше, чем в манганитах La–Sr и La–Ba, величины γ , а следовательно, и плотности состояний на уровне Ферми, оказываются весьма близкими.

В области магнитного фазового перехода второго рода на температурной зависимости теплоёмкости имеется пик при $T = T_C$ (см., например, кривые для монокристалла $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ в работе [88]). Приложение магнитного поля приводит к уширению пика и уменьшению его высоты, однако сколько-нибудь заметного смещения пика под действием поля не наблюдается. В $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ магнитный переход является переходом первого рода, поэтому пик смещается в сторону более высоких температур. В [88] найдено, что в монокристалле

$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ это смещение порядка 40 К в поле 70 кЭ, тогда как измерения на поликристалле $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ дали $dT_C/dH = 0,8 \text{ К кЭ}^{-1}$ [76]. Выше мы для $B_M = dT_C/dH$ использовали последнее значение, поскольку оно согласуется с нашими данными по намагниченности (см. [53]).

4.5. Магнитная анизотропия

Магнитная анизотропия манганитов лантана изучалась главным образом на тонкоплёночных образцах, в которых большую роль играют напряжения на границе плёнки с подложкой. Так, в работе [89] найдено, что анизотропия эпитаксиальных плёнок $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$, где $A = \text{Ca, Sr, Ba}$ или вакансия, выращенных на подложках $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0,7}$ и SrTiO_3 , может быть описана с помощью одной константы кубической анизотропии $K_1(T)$. Большинство данных относится к плёнкам на подложках $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0,7}$. Константа K_1 положительна при $A = \text{Ca}$ или вакансия и отрицательна, если $A = \text{Sr, Ba}$. При низких температурах для лантан-кальциевой плёнки $K_1 = 13 \times 10^4 \text{ эрг см}^{-3}$, для плёнки с вакансиями величина K_1 несколько меньше, а для лантан-бариевой $K_1 = -10^5 \text{ эрг см}^{-3}$. Для плёнок $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ константа K_1 отрицательна, $|K_1| < 4 \times 10^4 \text{ эрг см}^{-3}$, причём величина константы анизотропии для плёнки на подложке SrTiO_3 примерно в два раза больше, чем для плёнки, выращенной на $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0,7}$.

Зависимость магнитной анизотропии поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0,125 \leq x \leq 0,19$) от концентрации двухвалентного иона исследовалась в работе [90]. Оказалось, что при $x = 0,125$ и $0,15$ анизотропия является одноосной, тогда как анизотропия образцов с $x = 0,175$ и $0,19$ является кубической. Поле анизотропии H_A порядка нескольких килоэрстед, причём $H_A > 0$ для $x = 0,125$ и $0,15$ и $H_A < 0$ для $x = 0,175$ и $0,19$. Константа анизотропии $K_1 = H_A M_s / 2$, где M_s — намагниченность насыщения (для констант одноосной и кубической анизотропии мы используем одно и то же обозначение). Поскольку величина M_s порядка 500 Гс, для $|K_1|$ получаем оценку $|K_1| \sim 10^5 - 10^6 \text{ эрг см}^{-3}$. Такая же оценка дана в [91] для монокристалла $\text{La}_{0,82}\text{Ca}_{0,18}\text{MnO}_3$.

В монокристаллах $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ в низкотемпературной области анизотропия близка к кубической [92]. Для поля анизотропии были получены значения $H_A \approx 400 \text{ Э}$ и $H_A \approx 100 \text{ Э}$ соответственно, так что для кристалла с 10 % стронция получаем оценку $|K_1| \approx 10^5 \text{ эрг см}^{-3}$, а для кристалла с 20 % стронция $|K_1| \approx 2,5 \times 10^4 \text{ эрг см}^{-3}$. Легко видеть, что для монокристаллов La-Sr константы анизотропии близки к полученным на плёнках в [89].

Итак, лантан-стронциевые манганиты характеризуются не только большей температурой Кюри, чем лантан-кальциевые и лантан-бариевые, но и обладают наименьшей среди рассматриваемых манганитов константой анизотропии, которая уменьшается при увеличении концентрации стронция.

5. Колебания решётки. Фононы и магноны

5.1. Распространение ультразвуковых волн

Отклонения структуры манганитов от структуры идеального перовскита сравнительно невелики и, кроме того, монокристаллы манганитов практически всегда состоят из большого количества двойников. Анизотро-

пию этих материалов поэтому часто удаётся удовлетворительно описать в кубическом приближении. Если рассматривается распространение упругих волн, то это означает использование упругих модулей c_{11} , c_{12} и c_{44} .

В работах [93, 94] измерялась скорость распространения импульсов волн с частотой 10–30 и около 800 МГц соответственно. Температурные зависимости этих упругих модулей были определены только для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с концентрацией стронция $x \leq 0,175$. Заметим, что в работе [93] приводятся данные для модулей c_{11} , c_{33} , c_{44} и c_{66} ромбоэдрической решётки для $x = 0,165$ и $0,30$. Все модули c_{ij} характеризуются сильной немонотонной температурной зависимостью; структурные переходы, как и переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное, обнаруживаются по особенностям на соответствующих кривых. Магнитное поле влияет в основном на модули $(c_{11} - c_{12})/2$ и c_{44} , которые описывают поперечные колебания; объёмный модуль $c_V = (c_{11} + 2c_{12})/3$ в магнитном поле изменяется мало.

Исследование распространения ультразвуковых волн на высоких частотах предъявляет жёсткие требования к качеству образцов. Как указано выше, манганиты характеризуются значительной неоднородностью, поэтому эксперименты с использованием высоких частот зачастую оказываются невозможными. В этих обстоятельствах эффективным является исследование частот механического резонанса. Например, в [95] на частоте около 1 МГц был изучен монокристаллический образец с номинальным составом $\text{La}_{0,83}\text{Sr}_{0,17}\text{MnO}_3$ с известной ориентацией кристаллических осей. Поскольку температура перехода из ромбоэдрической фазы в орторомбическую оказалась выше температуры Кюри, в действительности концентрация стронция была несколько меньше $x = 0,17$. Найденные в [95] значения упругих модулей близки к приведённым в [93, 94].

Во многих работах использовался метод составного вибратора, основанный на измерении резонансной частоты и добротности механической системы, состоящей из исследуемого образца в виде стержня и приклеенного к нему пьезоэлектрического преобразователя. Этот метод пригоден для исследования не только монокристаллических, но и поликристаллических образцов. Частота возбуждаемых в стержне продольных колебаний обычно порядка 100 кГц. Скорость распространения продольных волн определяется модулем Юнга E : $V_1 = \sqrt{E/\rho}$, где ρ — плотность. Модуль Юнга зависит от ориентации оси цилиндра относительно кристаллических осей. В случае кубического кристалла [96]

$$\frac{1}{E} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})} + \left(\frac{1}{c_{44}} - \frac{2}{c_{11} - c_{12}} \right) P(\mathbf{n}), \quad (14)$$

где $P(\mathbf{n}) = n_x^2 n_y^2 + n_x^2 n_z^2 + n_y^2 n_z^2$, \mathbf{n} — единичный вектор вдоль оси цилиндра. В работе [93] для монокристалла $\text{La}_{0,835}\text{Sr}_{0,165}\text{MnO}_3$ при $T = 4 \text{ К}$ получены следующие значения упругих модулей: $c_{11} = 13 \times 10^{11} \text{ эрг см}^{-3}$, $(c_{11} - c_{12})/2 = 4,9 \times 10^{11} \text{ эрг см}^{-3}$, $c_{44} = 5,9 \times 10^{11} \text{ эрг см}^{-3}$, так что $E = [0,085 - 0,035P(\mathbf{n})]^{-1} \times 10^{11} \text{ эрг см}^{-3}$. Поскольку $P(\mathbf{n}) \leq 1/3$, второе (зависящее от \mathbf{n}) слагаемое в формуле (14) на порядок меньше первого. Можно предположить, что это верно и в случае других монокристаллов манганитов.

На рисунке 8 показаны температурные зависимости скорости продольных колебаний в монокристаллах

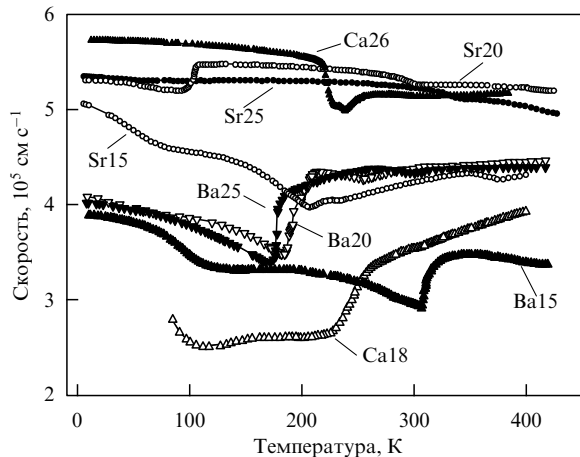


Рис. 8. Температурная зависимость продольных звуковых колебаний в монокристаллах манганитов лантана из работ [53, 97–99].

манганитов из работ [53, 97–99]. Хорошо видны особенности, обусловленные структурным переходом из низкотемпературной орторомбической в высокотемпературную ромбоэдрическую фазу. Особенности на кривой для $\text{La}_{0,82}\text{Ca}_{0,18}\text{MnO}_3$ связаны с переходами между двумя орторомбическими (O' и O^*) фазами. Скорость звука в фазе O' с сильными ян-теллеровскими искажениями меньше, чем в структуре O^* , где такие искажения отсутствуют.

Переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние весьма слабо влияет на величину $V_1(T)$, он более заметен на температурных зависимостях скорости крутильных колебаний [100].

Особый случай представляет кристалл $\text{La}_{0,74}\text{Ca}_{0,26}\text{MnO}_3$, поскольку при $T = T_C$ имеет место скачок скорости продольного звука, сопоставимый со скачком при структурном переходе, причём в ферромагнитном состоянии V_1 больше, чем в парамагнитном [53].

Продольные колебания в $\text{La}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ на частотах около 70 кГц исследовались в [101] с использованием поликристаллического образца. Температура Кюри $T_C \sim 340$ К. Кривая температурной зависимости скорости звука оказалась аналогичной показанным на рис. 8 кривым для монокристаллов $\text{La}_{0,80}\text{Ba}_{0,20}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$. Структурный переход, который идентифицировался как переход из $R\bar{3}c$ в $Im\bar{3}m$ -фазу, происходил при температуре около 190 К, а при самых низких температурах скорость звука была близка к 4×10^5 см с^{-1} . По-видимому, скорость звука в $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ при $x \geq 0,20$ слабо зависит от концентрации бария.

В работе [102] изучались акустические колебания высококачественного поликристаллического образца $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ на частотах 53–55 МГц в магнитном поле до 40 кЭ. Температура Кюри была близка к 200 К. Температурная зависимость скорости продольных волн вблизи T_C аналогична представленной на рис. 8 для монокристалла $\text{La}_{0,74}\text{Ca}_{0,26}\text{MnO}_3$. В магнитном поле особенность, обусловленная магнитным переходом, сдвигается в сторону более высоких температур со скоростью, несколько меньшей 1 К кЭ^{-1} , что хорошо согласуется с приведённой в разделе 4.2 величиной $dT_C/dH = B_M = 0,8$ К кЭ^{-1} .

В области фазовых переходов наблюдаются пики внутреннего трения Q^{-1} . Кроме того, на кривых $Q^{-1}(T)$

имеются иные особенности, по крайней мере некоторые из которых обусловлены наличием точечных дефектов [97].

Структурные переходы характеризуются чрезвычайно протяжённым (гигантским) температурным гистерезисом скорости звука и внутреннего трения. Исключение составляет только $\text{La}_{0,82}\text{Ca}_{0,18}\text{MnO}_3$. В монокристалле $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ различие между скоростью звука, измеренной при нагреве и охлаждении, заметно в интервале от 50 до 350 К, т.е. очень далеко от температуры перехода $Pnma - R\bar{3}c$, которая равна ≈ 95 К [97, 98]. Следовательно, включения орторомбической фазы в ромбоэдрической матрице могут существовать в очень широком температурном интервале, что связано, очевидно, с близостью термодинамических потенциалов этих фаз.

Используя данные, представленные на рис. 8, можно оценить температуру Дебая. Как известно [103], $k_B\theta_D = \hbar\bar{u}(6\pi^2 Nn/v)$, где N — число элементарных ячеек, n — число атомов в ячейке, v — объём, $3/\bar{u} = (1/V_1 + 2/V_t)$, $V_{1(t)}$ — скорость продольных (поперечных) звуковых волн. Для простоты будем считать элементарную ячейку кубической с $a = 3,9$ Å, $n = 5$, скорость продольных волн примем равной 5×10^5 см с^{-1} , а V_t — равной скорости крутильных колебаний $3,4 \times 10^5$ см с^{-1} в монокристалле $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (см. статью [100]). Тогда $\bar{u} = 3,8 \times 10^5$ см с^{-1} и температура Дебая $\theta_D \approx 500$ К, что находится в хорошем согласии с данными по теплоёмкости.

5.2. Оптические фононы

В работах [104–106] подробно исследованы фононы в нелегированном манганите LaMnO_3 с орторомбической ячейкой. Такая ячейка содержит 20 атомов, поэтому число фононных ветвей равно 60, три из которых акустические. В точке Γ зоны Бриллюэна фононы классифицируются по неприводимым представлениям группы D_{2h} следующим образом [104, 105]:

$$\begin{aligned} \Gamma_A &= B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}, \\ \Gamma_O &= 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g} + 9B_{1u} + \\ &+ 7B_{2u} + 9B_{3u} + 8A_u, \end{aligned} \quad (15)$$

где Γ_A и Γ_O обозначают акустические и оптические моды. Моде A_u является оптически неактивной, но её можно исследовать методом неупругого рассеяния нейтронов.

В работе [106] на основе анализа спектра оптической плотности поликристалла LaMnO_3 было идентифицировано 14 типов колебаний. Оказалось, что фононные частоты лежат в диапазоне от 10^2 до $6,2 \times 10^2$ см^{-1} (10^{-2} – 8×10^{-2} эВ), их температурная зависимость является слабой.

Столь детальное описание редко оказывается возможным ввиду наличия заметного затухания колебаний. Так, в работе [107] в оптических спектрах ряда манганитов лантана были обнаружены только две полосы, которые удалось описать с помощью всего двух фононных частот: $\omega_1 = 647$ см^{-1} ($\approx 8,0 \times 10^{-2}$ эВ) и $\omega_2 = 531$ см^{-1} ($\approx 6,6 \times 10^{-2}$ эВ). Замещение части лантана кальцием, стронцием или барием слабо влияет на частоты фононов, поскольку высокочастотные фононы в манганитах лантана связаны в основном с колебаниями кислородного октаэдра.

Данных по зависимости фоновых частот от волнового вектора немного. Так, в статье [108] приведены (в кубическом приближении) дисперсионные кривые для $\text{La}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$, в работе [109] экспериментальные данные для ромбоэдрических манганитов $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ даются в сопоставлении с результатами модельных расчётов.

5.3. Магноны

Спиновые волны в манганитах исследовались многими авторами. К настоящему времени спектр магнонов в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ хорошо изучен [110–114], тогда как данных для $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ крайне мало [115, 116]. Обработка экспериментальных данных проводится обычно в кубическом приближении.

Вблизи центра зоны Бриллюэна спектр спиновых волн квадратичен по волновому вектору: $\omega(q) = \Delta + Dq^2$. Поскольку по порядку величины поле анизотропии $\sim 10^3$ Э, можно ожидать, что Δ имеет величину 0,01–0,1 мэВ, т.е. очень мала. Так обычно и бывает, но есть и исключения. Например, согласно [51], для кристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $0,1 \leq x \leq 0,2$ при $T = 15$ К щель в спектре равна примерно 0,2 мэВ, в случае $\text{La}_{0,83}\text{Sr}_{0,17}\text{MnO}_3$ величина щели $\Delta = 0,18$ мэВ [108].

Температурная зависимость коэффициента спиновой жёсткости D в широкой области температур описывается выражением $D(T) = D(0)(1 - \alpha T^{5/2})$, где $\alpha = \text{const}$ [111].

Константа спиновой жёсткости характеризует спектр магнонов только вблизи центра зоны Бриллюэна. Вблизи границы зоны Бриллюэна происходит смягчение спектра спиновых волн. Подробные данные для $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{MnO}_3$ опубликованы в [113]. Кристаллическая решётка считалась кубической. Оказалось, что зависимость энергии магнонов от волнового вектора может быть успешно описана в рамках модели Гейзенберга, но необходимо учитывать обменное взаимодействие не только между ближайшими соседями (т.е. вдоль связи Mn–O–Mn), которое описывается обменным интегралом J_1 , но и взаимодействие J_4 между ионами марганца в четвёртой координационной сфере (т.е. вдоль Mn–O–Mn–O–Mn). Отношение J_4/J_1 равно приблизительно 0,065 в случае $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ и $J_4/J_1 \approx 0,20$ для $\text{La}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{MnO}_3$, так что роль взаимодействия с ионами в четвёртой сфере возрастает при увеличении содержания кальция.

6. Магнитный резонанс

Исследования ферромагнитного (при $T < T_C$) и парамагнитного (при $T > T_C$) резонанса в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ дали схожие результаты [52, 91, 92, 117–124]. Во всех случаях обнаружена анизотропия, которую часто можно считать одноосной. Величина g -фактора близка к двум, причём наблюдается заметная температурная зависимость (см., например, [122]). В ферромагнитном состоянии, помимо основной резонансной линии, были обнаружены линии, обусловленные возбуждением магнитостатических волн; может присутствовать и сигнал антирезонанса [92]. Анализ данных по электронному парамагнитному резонансу (ЭПР) показал, что несколько выше T_C в парамагнитной матрице имеются включения ферромагнитной фазы [92, 120, 121], что некоторыми авторами рассмат-

ривается как свидетельство существования фазы Гриффитса.

Наименьшая ширина ΔH основной резонансной линии наблюдалась в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Рост содержания стронция приводит к уменьшению ΔH . Например, при температуре перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние ширина резонансной линии исследованных в [117] монокристаллов равна 300 Э при $x = 0,1$, тогда как при $x = 0,3$ величина $\Delta H = 50$ Э (на частоте около 9 ГГц). Другие авторы дают несколько большее значение ΔH , что связано, скорее всего, с разным качеством исследованных образцов.

В $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ резонансная линия заметно шире, чем в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Температурная зависимость ширины линии имеет одинаковый характер во всех рассматриваемых манганитах. Минимум ΔH достигается вблизи T_C . В ферромагнитной области понижение температуры приводит к возрастанию ΔH , что указывает на магнитную неоднородность [118]. В парамагнитном состоянии удаление от точки магнитного перехода также приводит к увеличению ΔH , причём по линейному закону: $\Delta H(T) = \Delta H(T_C) + b(T - T_C)$. Коэффициент b уменьшается при возрастании содержания легирующей примеси [117]. Для монокристаллов $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ из данных работы [122] следует то же значение $b = 2,5$ Э К⁻¹, что и найденное в [117] для $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Ширина линии в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ резко уменьшается примерно на 180 Э во всём исследованном интервале температур (200–600 К) при возрастании x от 0,18 до 0,20, тогда как при дальнейшем увеличении содержания кальция ширина линии ЭПР убывает незначительно [122]. Такой скачок, как и рассмотренные выше скачки в электронном вкладе в теплоёмкость и в величине спиновой жёсткости, обусловлен изменениями в электронной подсистеме и связанными с ними изменениями обменных взаимодействий.

Закономерности изменения ширины линии магнитного резонанса в манганитах лантана подробно обсуждаются в [124].

Измерения ЭПР могут быть использованы для исследования структурных переходов. В [52] измерялся сигнал ЭПР в окрестности структурных переходов в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с x от 0,1 до 0,18, а также $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,85}\text{Ba}_{0,15}\text{MnO}_3$. Обработка экспериментальных данных в предположении гауссовой функции распределения концентрации легирующего элемента позволила определить стандартное отклонение Δ температуры структурного перехода. Оказалось, что в кристаллах La–Ca ширина структурного перехода при увеличении x уменьшается от 32 К при $x = 0,1$ до 14 К при $x = 0,18$, в случае $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ стандартное отклонение $\Delta = 33$ К. Эти значения согласуются, например, с результатами работ [97, 99]. Для монокристалла $\text{La}_{0,85}\text{Ba}_{0,15}\text{MnO}_3$ величина Δ не превышает 2 К, что намного меньше, чем следует, например, из результатов ультразвуковых измерений [98]. Причины этого расхождения неясны.

Во многих манганитах изучался ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Этот метод является одним из наиболее информативных при изучении локальных свойств магнитных соединений, поскольку из анализа спектров ЯМР можно получить сведения о локальном зарядовом распределении. В частности, с помощью ЯМР были полу-

чены надёжные данные о зарядово-неоднородном состоянии манганитов. В настоящей статье мы не будем заниматься изложением полученных в этой области результатов, поскольку они подробно анализируются в недавнем обзоре [125], где даны также ссылки на многочисленные оригинальные работы.

7. Явления переноса

7.1 Основные результаты расчётов зонной структуры

Зонная структура $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ была установлена теоретически около 20 лет назад [126–128]. Вследствие обменного взаимодействия 3d-уровни ионов Mn расщеплены по спину (обменное расщепление ~ 3 эВ). Октаэдрическое положение Mn приводит к тому, что 3d-уровни расщепляются под действием кристаллического поля на группу из трёх t_{2g} -орбиталей и группу из двух e_g -орбиталей, причём t_{2g} -уровни имеют более низкую энергию. Двукратно вырожденные e_g -уровни расщепляются за счёт эффекта Яна–Теллера, из-за которого появляются тетрагональные искажения октаэдров. Электроны, находящиеся на t_{2g} -уровнях, образуют локализованный спин $S = 3/2$. В формировании электронных зон принимают участие как указанные волновые функции Mn, так и (в значительной степени) волновые p -функции кислорода. Уровни La^{3+} находятся значительно выше уровня Ферми. В исходном соединении LaMnO_3 , которое является антиферромагнитным изолятором, экстремумы валентной зоны и зоны проводимости находятся в разных точках зоны Бриллюэна, так что оптическая щель является не прямой. Этот вывод подтверждается оптическими экспериментами [129], согласно которым величина не прямой щели равна 0,3 эВ при $T = 293$ К и 0,4 эВ при $T = 80$ К.

Если содержание двухвалентного иона x около 1/3, то при $T \ll T_C$ плотность состояний на уровне Ферми для электронов со спином "вверх", $N_{\uparrow}(E_F)$, порядка 1 состояния на эВ Mn, что обеспечивает проводимость металлического типа. Для электронов со спином "вниз" имеется щель, так что такие манганиты являются полуметаллическими ферромагнетиками (half-metallic ferromagnets). Большая, хотя и не всегда 100%-ная, спиновая поляризация подтверждена экспериментально (см. обзор [130]). Поверхность Ферми состоит из электронного сфероида в центре зоны Бриллюэна и большого дырочного кубоида около точки R [127]. Такая форма поверхности Ферми была обнаружена экспериментально в работах [131, 132].

Электронная структура слабо легированных манганитов с низким содержанием двухвалентных ионов изучена недостаточно. Нам известна лишь одна работа [133], в которой была вычислена плотность состояний для соединения $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$. Расчёт проводился с использованием сверхъядейки, содержащей 16 атомов марганца. Оказалось, что в области энергетической щели имеются два "примесных" пика плотности состояний, один из которых расположен вблизи потолка валентной зоны, другой примыкает к дну зоны проводимости. Оба пика сформированы d-состояниями Mn. Уровень Ферми расположен в яме между потолком валентной зоны и близлежащим "примесным" пиком, причём $N(E_F) = 0$.

Такая картина представляется вполне естественной, поскольку в случае малой концентрации двухвалентных

ионов манганит можно рассматривать как легированный полупроводник. Существенной особенностью манганитов является наличие, помимо взаимодействия с примесями, сильного взаимодействия e_g -электронов с локализованными спинами. Расчёт методом когерентного потенциала, проведённый в [134], учитывает оба этих взаимодействия. При определённом выборе параметров вид плотности состояний вблизи потолка валентной зоны в парамагнитной области, вычисленный для $x = 0,2$, оказался подобным $N(E_F)$, рассчитанной в [133] для $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$: выше потолка зоны имеется примесный пик, отделённый от зоны щелью. При переходе в ферромагнитное состояние эта щель может исчезнуть, что означает переход к металлической проводимости. При другом выборе параметров щель существует как ниже, так и выше T_C .

Причину такого изменения плотности состояний легко понять в рамках s - d -модели с сильным s - d -взаимодействием, которую принято называть моделью двойного обмена (DE-model, см., например, [16, 19], а также [135]). В DE-модели интеграл перескока между узлами i и j зависит от угла θ_{ij} между спинами \mathbf{S}_i и \mathbf{S}_j : $t_{ij}(\theta_{ij}) = t_{ij} \cos(\theta_{ij}/2)$. Очевидно, что

$$\cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j}{S^2}}.$$

Предположим, что все спины имеют одну и ту же проекцию на ось z , которая параллельна намагниченности \mathbf{M} . Тогда в сферической системе координат $\mathbf{S}_i = S(\sin \theta \cos \varphi_i, \sin \theta \sin \varphi_i, \cos \theta)$ и аналогично для \mathbf{S}_j . Будем считать φ_i и φ_j независимыми случайными переменными. Вычисляя $\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$ и усредняя по φ_i и φ_j , получаем $\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j / S^2 = m^2$, где $m = \cos \theta$ есть относительная намагниченность $m = M/M_s$, M_s — намагниченность насыщения. Ширина зоны определяется интегралом перескока и, следовательно, m^2 . В области магнитного перехода намагниченность мала, так что $\sqrt{1 + m^2} \approx 1 + m^2/2$; иначе говоря, ширина зоны в парамагнитном состоянии, $m = 0$, оказывается примерно в полтора раза меньше, чем в ферромагнитном. Следовательно, если при $T > T_C$ в спектре имеется щель, то при переходе в ферромагнитное состояние она уменьшается или исчезает вовсе.

Уширение зоны при переходе в ферромагнитное состояние имеет место и в широкозонной s - d -модели [135], но в этом случае сдвиг края зоны пропорционален m , а не m^2 .

7.2 Сопротивление и магнетосопротивление

Сопротивление и магнетосопротивление монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ исследовались многими авторами. Типичные кривые показаны на рис. 9 и 10. В ферромагнитной области температур при изменении x происходит концентрационный переход металл–полупроводник: при $x < x_c$ температурная зависимость сопротивления $\rho(T)$ имеет полупроводниковый характер, т.е. сопротивление сильно возрастает при понижении температуры, а при $x > x_c$ производная $d\rho(T)/dT > 0$, что типично для металлов. Критическая концентрация $x_c = 0,17$ для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [30], для $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ получена оценка $0,20 < x_c < 0,25$ [45, 136–138], а в случае $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ концентрационный переход происходит при $x_c \approx 0,22$ [86]. Если x заметно меньше x_c , то в ферромагнитной

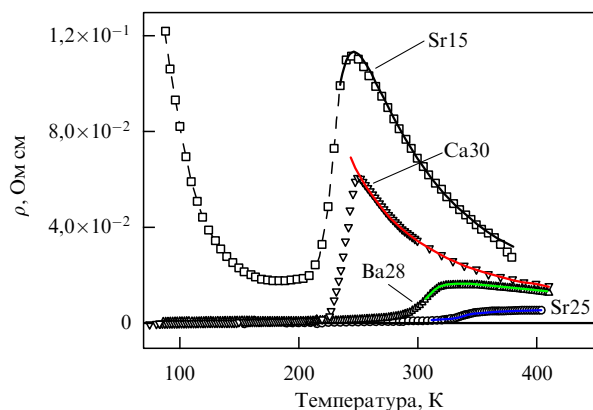


Рис. 9. Температурная зависимость сопротивления монокристаллов манганитов лантана [138, 140, 144].

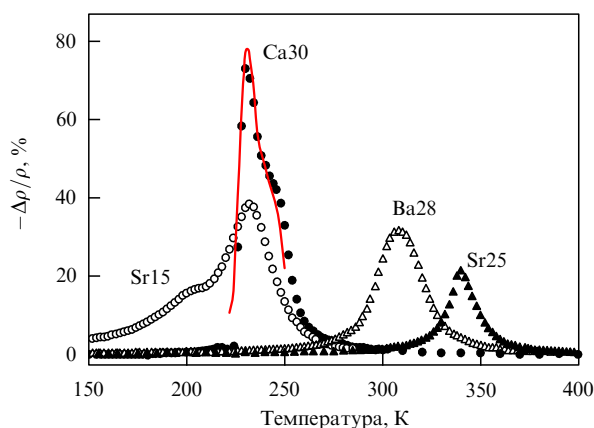


Рис. 10. Магнетосопротивление монокристаллов манганитов лантана в поле $H = 10$ кЭ [138, 140, 144]. Сплошная линия — расчёт магнетосопротивления монокристалла $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ по формуле (19).

области при удалении от точки магнитного перехода наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. При $x > x_c$ в этой температурной области вплоть до T порядка 200 К температурная зависимость сопротивления хорошо описывается соотношением $\rho(T) = \rho(0) + AT^2$ [30, 86], что типично для "плотных" металлов. Увеличение концентрации двухвалентных ионов приводит к уменьшению A ; например, в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ этот коэффициент уменьшается от $\approx 4 \times 10^{-8}$ Ом см K^{-2} при $x = 0,20$ до $\approx 1 \times 10^{-8}$ Ом см K^{-2} при $x = 0,40$ [30]. Остаточное сопротивление $\rho(0)$ при возрастании x также уменьшается. Величины $\rho(0)$ и A в кристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ заметно больше, чем в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [86, 138, 139, 45].

В парамагнитном состоянии в большинстве случаев температурная зависимость сопротивления имеет полупроводниковый характер. Естественно ожидать, что в отсутствие магнитного поля $\rho(T) = \rho_0 \exp(E_0/k_B T)$. Такая зависимость действительно наблюдается, если в точке Кюри происходит переход первого рода (см. рис. 9). В монокристалле $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [140] энергия активации $E_0 = 78$ мэВ, $\rho_0 = 1,7 \times 10^{-3}$ Ом см.

В манганитах с магнитным переходом второго рода простая экспоненциальная зависимость наблюдается только при значительном удалении от T_C , что связано, очевидно, с нарастанием флуктуаций параметра порядка

при приближении к точке перехода. Известно [141], что в ферромагнетиках со слабым s-d-обменом рост флуктуаций приводит к появлению особенностей в производной $d\rho/dT$ при $T = T_C$. Можно ожидать, что в манганитах происходит то же самое, и производная dE_0/dT имеет особенности в точке перехода. Удобно анализировать локальную энергию активации $\varepsilon_a = d \ln \rho / d(T^{-1})$, поскольку $\varepsilon_a = E_0 - T(dE_0/dT)$. Анализ данных по температурной зависимости сопротивления различных манганитов лантана показал [138], что

$$\varepsilon_a(T) = \varepsilon_a^\infty - \frac{C}{T - T_a}, \quad (16)$$

где $C = \text{const}$, а T_a близка к температуре Кюри (точнее, её среднему значению). Например, для монокристалла $\text{La}_{0.72}\text{Ba}_{0.28}\text{MnO}_3$ ($T_C = 311$ К) получены следующие значения: $\varepsilon_a^\infty = 0,072$ эВ, $T_a = 304$ К, $C = 2,33$ эВ К.

Определить $E_0(T)$ из данных для ε_a , вообще говоря, нельзя, поскольку предэкспоненциальный множитель ρ_0 неизвестен. Можно, однако, использовать то, что при удалении от точки фазового перехода локальная энергия активации стремится к ε_a^∞ . Рассматривая выражение ε_a через E_0 как дифференциальное уравнение для E_0 с граничным условием $E_0(T \rightarrow \infty) = \varepsilon_a^\infty$, легко найти, что

$$E_0 = \varepsilon_a^\infty + \frac{C}{T_a} \left[1 + \frac{T}{T_a} \ln \left(1 - \frac{T_a}{T} \right) \right]. \quad (17)$$

Здесь $T > T_a$. Вычисление E_0 по этой формуле показало [138], что E_0 и ε_a отличаются друг от друга даже при заметном удалении от температуры Кюри ($\varepsilon_a(T = 400 \text{ К}) \approx 0,048$ эВ, тогда как $E_0(T = 400 \text{ К}) \approx 0,066$ эВ).

Результаты вычисления сопротивления для $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.72}\text{Ba}_{0.28}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ по приведённым формулам показаны на рис. 9 сплошными линиями. Теоретические кривые очень хорошо согласуются с данными эксперимента.

Заметим, что использование выражения (17) позволяет хорошо описать температурную зависимость сопротивления и для $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$, хотя в парамагнитной области $d\rho/dT > 0$. Величина $\varepsilon_a^\infty = 0,022$ эВ называется, однако, меньше, чем $k_B T$. Говорить о чисто экспоненциальной зависимости сопротивления от температуры не приходится, но и металлическая проводимость вряд ли имеет место, тем более что при $T > T_C$ проводимость заметно меньше минимальной металлической проводимости σ_{min} , которая в манганитах порядка $1 \text{ мОм}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [14, 15]. Поведение кристаллов манганитов La-Sr с $x \geq 0,25$ напоминает, скорее, поведение не металлов, а бесщелевых или узкощелевых полупроводников.

Вблизи температуры Кюри при понижении температуры сопротивление во всех манганитах резко уменьшается. На рисунке 11 показана зависимость $\ln \rho(T, H = 10 \text{ кЭ})$ от квадрата относительной намагниченности $m^2(T, H = 10 \text{ кЭ})$ для кристаллов с магнитным переходом второго рода. Начиная от намагниченности, близкой к нулю, и до $m^2 \approx 0,4$ логарифм ρ линейным образом зависит от m^2 . Сопротивление $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ в указанной области меняется в пять раз, а в случае двух других кристаллов — более чем на порядок. Отсюда следует, что падение сопротивления в области перехода есть следствие уменьшения энергии активации E_a , иначе говоря, в

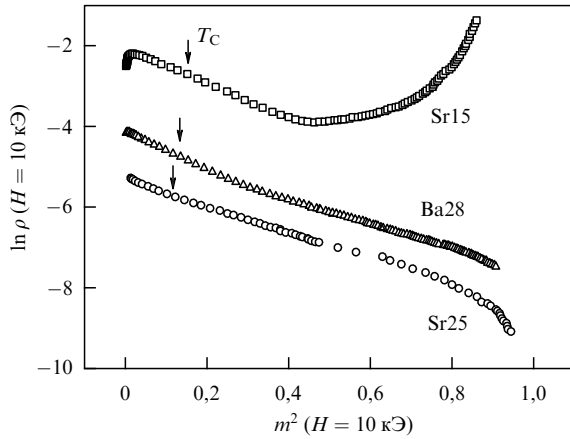


Рис. 11. Зависимость сопротивления ρ , снятого в поле $H=10$ кЭ, от относительной намагниченности m , измеренной в том же поле [138, 144].

этой области $E_a = E_0 - E_1 m^2$, так что

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_0 - E_1 m^2}{k_B T}\right), \quad (18)$$

где E_0 зависит от температуры описанным выше образом. Относительно зависимости $E_1(T)$ данных мало; по-видимому, эта зависимость является слабой [138]. Простые оценки показывают, что E_1 порядка 0,1 эВ.

В магнитном поле энергия активации уменьшается, так что магнетосопротивление

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)}$$

оказывается отрицательным. Из (18) следует

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \exp\left[-\frac{E_1(m^2(H) - m^2(0))}{k_B T}\right] - 1.$$

В слабом магнитном поле изменение намагниченности невелико, поэтому

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{E_1}{k_B T} [m^2(H) - m^2(0)].$$

Квадратичная зависимость магнетосопротивления от намагниченности наблюдалась во многих материалах [141], для лантан-стронциевых манганитов она была установлена в работе [30]. Детальные данные для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ опубликованы в [45].

В манганитах с магнитным переходом первого рода формула (18) справедлива только в парамагнитной области, где магнетосопротивление невелико. Большие значения $\Delta\rho/\rho$ наблюдаются вблизи температуры Кюри, точнее, её средней величины. Будем считать, что значения локальной температуры Кюри $\tau_C(\mathbf{r})$ лежат в области, ширина которой δ_c много меньше $T_C = \langle\tau_C\rangle$. В области магнитного перехода сопротивление зависит от разности $T - \tau_C(\mathbf{r})$, некритический вклад в ρ является плавной функцией температуры. В магнитном поле сопротивление зависит от H благодаря изменению вероятности рассеяния, концентрации носителей заряда и т.д., а также из-за сдвига температуры перехода в магнитном поле.

Сопротивление, следовательно, является функционалом от $T - \tau_C(\mathbf{r})$: $\rho(T) = F_{T,H}\{T - \tau_C(\mathbf{r})\}$, где нижние индексы указывают на наличие некритической зависимости от T и H . Сдвиг температуры перехода можно считать не зависящим от \mathbf{r} . Будем считать также, что изменением некритического вклада в сопротивление в интересующей нас области температур можно пренебречь. Тогда

$$\begin{aligned} \rho(T, H) &= F_{T=T_C, H=0}\{T - \tau_C(\mathbf{r}, H=0) - \Delta T_C(H)\} = \\ &= \rho(T - \Delta T_C(H), H=0), \end{aligned}$$

где $\Delta T_C(H) = B_M H$, и для магнетосопротивления получаем простую формулу:

$$\frac{\Delta\rho(T, H)}{\rho} = \frac{\rho(T - \Delta T_C(H)) - \rho(T)}{\rho(T)}, \quad (19)$$

где $\rho(T) = \rho(T, H=0)$. В работе [139] показано, что эта формула хорошо описывает зависимость магнетосопротивления монокристалла $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ от температуры в постоянном магнитном поле. Следовательно, в области магнитного перехода первого рода форма кривой $\Delta\rho(T, H = \text{const})/\rho$ определяется температурной зависимостью в нулевом поле и сдвигом температуры Кюри в магнитном поле.

Сделанные предположения легко понять, если учесть, что вблизи T_C в образце имеется смесь металлической ферромагнитной и полупроводниковой парамагнитной фаз. Приложение магнитного поля вызывает увеличение объёма металлической фазы вследствие сдвига температуры перехода и, следовательно, уменьшение сопротивления. Указанные предположения означают пренебрежение температурной и магнитополевой зависимостью сопротивления указанных фаз. Ранее аналогичные приближения были нами сделаны при описании магнитокалорического эффекта.

Изложенные соображения о происхождении магнетосопротивления являются феноменологическими и ничего не говорят о природе параметров, с помощью которых описывается зависимость $\Delta\rho/\rho$ от температуры и магнитного поля. Легко видеть, однако, что зависимость энергии активации от намагниченности аналогична зависимости ширины электронной зоны. Можно, следовательно, полагать, что суть дела состоит в перестройке электронной зонной структуры при изменении состояния магнитной подсистемы кристалла.

7.3. Эффект Холла

В ферромагнетиках эффект Холла определяется не только индукцией B магнитного поля в образце, но и намагниченностью [142]:

$$\rho_H = R_0 B + R_s M, \quad (20)$$

где ρ_H — холловское сопротивление, R_0 и R_s — нормальный (обычный) и аномальный (спонтанный, экстраординарный) коэффициенты Холла. Измерения эффекта Холла обычно проводятся на образцах в виде тонких пластин, поэтому можно индукцию B считать равной внешнему полю H .

При $T \ll T_C$ намагниченность практически не зависит от поля, так что второй член в правой части (20) можно считать равным $R_s M_s$, где M_s — намагниченность насыщения. В этом случае коэффициенты Холла легко

определить, строя кривую зависимости ρ_H от H , что обычно и делается. При повышении температуры зависимость намагниченности от поля становится существенной, и коэффициенты Холла удобнее определять из кривых ρ_H/H от M/H . В парамагнитной области $M = \chi H$, так что $\rho_H = (R_0 + \chi R_s) H = R_{\text{eff}} H$. Определить R_0 и R_s по зависимости ρ_H от H в этом случае невозможно. Однако, если R_0 и R_s слабо (по сравнению с χ) зависят от температуры, то их можно найти, построив зависимость R_{eff} от χ .

Экспериментальных данных по эффекту Холла, полученных на монокристаллических образцах, сравнительно немного. Первые измерения (см. [143]) были проведены на монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0,18 \leq x \leq 0,50$). Позднее появились работы [144–146], в которых исследовались монокристаллы La-Sr , La-Ba и La-Ca ; аналогичные данные были опубликованы в [147, 148] для кристаллов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Основные результаты, полученные в указанных работах, состоят в следующем.

Аномальный коэффициент Холла во всех манганитах отрицателен. Величина R_s возрастает при приближении к точке фазового перехода и вблизи T_C на один-два порядка превышает R_0 , что указывает на сильное спин-орбитальное взаимодействие. В металлах связь между аномальным коэффициентом Холла и сопротивлением можно представить в виде [149, 150]

$$R_s = a_1 \rho + a_2 \rho^2, \quad (21)$$

где постоянные a_1 и a_2 описывают вклад асимметричного (косого, skew-scattering) рассеяния и бокового смещения (side-jump). Если в ферромагнитной области имеет место проводимость металлического типа и $\rho(T) = \rho(0) + AT^2$, то зависимость R_s от ρ в манганитах обычно (но не всегда, см. [143]) близка к линейной. В парамагнитной области в окрестности T_C аномальный коэффициент Холла остаётся отрицательным и большим по величине [138, 144]. Если же при $T < T_C$ реализуется полупроводниковый тип проводимости, как, например, в $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ [144], то поведению R_s удаётся описать формулой, полученной в [145]:

$$R_s = \rho_{xy}^{(0)} \frac{(1 - m^2)^2}{(1 + m^2)^2}, \quad (22)$$

где $\rho_{xy}^{(0)} = \text{const}$; для парамагнитной области данных нет.

Температурное поведение нормального коэффициента Холла зависит от уровня легирования и типа магнитного фазового перехода. В кристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x > x_c$ коэффициент R_0 положителен в ферромагнитной области температур [143, 144]. Зависимость R_0 от содержания Sr в интервале $0,18 < x < 0,5$ является слабой. Если принять, что $R_0 = 1/en_{\text{eff}}$, то для концентрации носителей получается значение $n_{\text{eff}} \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$, соответствующее одной-двум дыркам на ион стронция, что значительно больше, чем можно было бы ожидать исходя из уровня легирования. Очевидно, столь малое значение R_0 указывает на наличие не только дырочного, но и электронного вклада, что согласуется с приведёнными в разделе 7.1 расчётами зонной структуры. В монокристалле $\text{La}_{0,72}\text{Ba}_{0,28}\text{MnO}_3$ нормальный коэффициент Холла отрицателен при $T < 145 \text{ К}$, что свидетельствует о большей роли электронов в этом манганите [138]. При возрастании температуры R_0 увеличивается, вблизи T_C этот рост

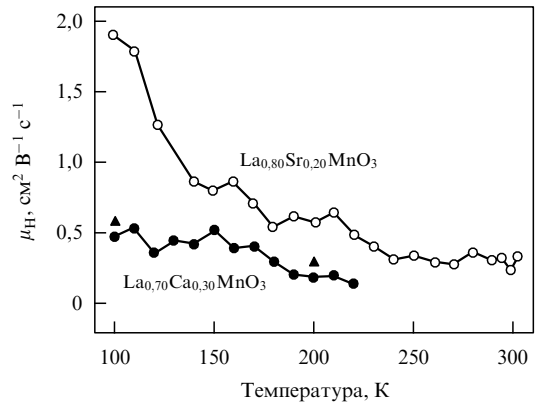


Рис. 12. Холловская подвижность в монокристаллах $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ ($T_C = 308 \text{ К}$, светлые символы, данные [144]) и $\text{La}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{MnO}_3$ ($T_C(0) = 227 \text{ К}$, тёмные символы, кружки — данные из [140], треугольники — из [145]).

становится резким. Если в ферромагнитном состоянии реализуется проводимость полупроводникового типа, т.е. если $x < x_c$, то при низких температурах $R_0 < 0$ [136–138, 144], однако при приближении к температуре Кюри R_0 может стать положительным.

Возрастание R_0 при $T \rightarrow T_C$ наблюдается, только если магнитный переход является переходом второго рода. Если же магнитный переход — первого рода, как в случае $\text{La}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{MnO}_3$, то рост R_0 в окрестности T_C отсутствует [139, 144].

Важную информацию о механизмах проводимости можно получить из данных по температурной зависимости холловской подвижности $\mu_H = R_0/\rho$. На рисунке 12 показана температурная зависимость μ_H для монокристаллов $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ ($T_C = 308 \text{ К}$) и $\text{La}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{MnO}_3$ ($T_C(0) = 227 \text{ К}$). В $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ вплоть до температуры $\approx 200 \text{ К}$, т.е. там, где $\rho(T) = \rho(0) + AT^2$, температурная зависимость подвижности типична для "плохого" металла, в котором дырки являются основными носителями, а сопротивление обусловлено уменьшением их подвижности. Однако выше $200\text{--}250 \text{ К}$ подвижность практически не зависит от T и мала по величине, $\mu_H \approx 0,3 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, так что основной вклад в проводимость дают носители с энергией вблизи края подвижности [151], а рост сопротивления обусловлен уменьшением концентрации носителей тока в делокализованных состояниях. Отсюда следует, что переход металл–полупроводник происходит в интервале $200\text{--}250 \text{ К}$, а не при температуре, соответствующей максимуму сопротивления, которая в нашем случае равна $\approx 340 \text{ К}$.

В монокристалле $\text{La}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{MnO}_3$ подвижность монотонно уменьшается, что указывает на металлический характер проводимости вплоть до температуры $T = 220 \text{ К}$, при которой начинается резкий рост сопротивления.

Если в ферромагнитной области имеет место проводимость полупроводникового типа, то подвижность $\mu_H < 0$ и мала по величине (порядка $0,1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ или менее), что, как известно [151], указывает на прыжковую проводимость.

Данных об эффекте Холла в парамагнитной области вдали от температуры Кюри крайне мало. Для монокристалла $\text{La}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{MnO}_3$ при $T = 400 \text{ К}$, т.е. достаточно далеко от точки Кюри, коэффициент R_{eff} оказывается

порядка -10^{-9} Ом м Тл $^{-1}$ [139, 140]. Сопротивление кристалла при 400 К составляет около 10^{-2} Ом см. Если считать, что при указанной температуре $R_{\text{эфф}}$ целиком определяется R_0 , а аномальным эффектом Холла можно пренебречь, то получается оценка: $\mu_H \sim -0,1$ см 2 В $^{-1}$ с $^{-1}$. Величина и знак μ_H указывают на то, что при $T \gg T_C$ реализуется прыжковая проводимость между ближайшими соседями.

7.4. ТермоЭДС

ТермоЭДС S и её зависимость от температуры и магнитного поля изучались многими авторами. Рассмотрим сначала зависимость $S(T, H)$ в манганитах с магнитным переходом второго рода. Детальные данные имеются для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [144, 152, 153]. В случае $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ ($x < x_c$) термоЭДС положительна почти при всех температурах, за исключением $T < 50$ К. На кривой $S(T)$ имеются два максимума, первый из которых расположен при $T \approx 100$ К, а второй несколько выше температуры Кюри T_C . Максимальное значение S_{max} по данным работы [144] равно 56 мкВ К $^{-1}$, тогда как согласно [153] $S_{\text{max}} = 35$ мкВ К $^{-1}$. Разница в S_{max} обусловлена, скорее всего, небольшим различием в содержании стронция. В образцах с $x > x_c = 0,17$ величина термоЭДС значительно меньше, максимум при $T = T_C$ выражен слабо, а при $x > 0,20$ вообще отсутствует. Хотя о ферромагнитных манганитах с содержанием двухвалентных ионов с $x < 0,5$ принято говорить как о материалах с дырочным типом проводимости, в кристаллах с $x = 0,20$ и $0,25$ знак S является положительным только в ферромагнитной области температур, а при $T > T_C$ термоЭДС отрицательна. В кристаллах с содержанием стронция $x = 0,4$ термоЭДС отрицательна при всех температурах [152]. Заметим, что нормальный коэффициент Холла остаётся при этом положительным [143].

Приложение магнитного поля приводит к уменьшению $|S|$, наиболее значительному вблизи температуры Кюри, где разность $\Delta S = S(H) - S(0)$ пропорциональна квадрату относительной намагниченности: $\Delta S \sim m^2$.

Аналогичные зависимости характерны и для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ [136–138, 154].

Если имеет место магнитный переход первого рода, как в монокристалле $\text{La}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{MnO}_3$ [140], то зависимость термоЭДС от температуры и магнитного поля является другой. На кривой $S(T)$ вблизи температуры Кюри имеется резкий максимум, который отсутствует в кристаллах La-Sr и La-Ba с таким же уровнем легирования. Этот максимум не подавляется, а сдвигается магнитным полем в сторону больших температур, что обусловлено сдвигом температуры перехода в магнитном поле. В области перехода зависимость S от T и H определяется сосуществованием низкотемпературной (lt) ферромагнитной и высокотемпературной (ht) парамагнитной фаз, причём в области перехода эта зависимость хорошо описывается простой формулой, полученной в [155]:

$$S(T, H) = \frac{1}{\rho_{\text{ht}}(T) - \rho_{\text{lt}}(T)} [\rho_{\text{ht}}(T) S_{\text{lt}}(T) - \rho_{\text{lt}}(T) S_{\text{ht}}(T) + \rho(T, H)(S_{\text{ht}}(T) - S_{\text{lt}}(T))], \quad (23)$$

где $\rho(T, H)$ — сопротивление образца в магнитном поле, $\rho(T) = \rho(T, H = 0)$.

Во всех случаях в парамагнитной области зависимость S от T хорошо описывается соотношением

$$S = \frac{k_B}{e} \left(\frac{E_a^S}{k_B T} + A^S \right), \quad (24)$$

где $k_B/e \approx 87$ мкВ К $^{-1}$, E_a^S — энергия активации термоЭДС, A^S — константа порядка единицы. Например, в случае $\text{La}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{MnO}_3$ энергия активации $E_a^S = 12$ мэВ, $A^S = -0,47$ [140], для других манганитов получены аналогичные значения. Следует отметить, что величина энергии активации E_a^S заметно меньше $k_B T$. Это невозможно понять, если считать, что термоЭДС и сопротивление обусловлены электронами в зоне проводимости или дырками в валентной зоне. Если же принять, в соответствии с данными по эффекту Холла, что в парамагнитной области имеет место прыжковая проводимость, то указанные особенности получают естественное объяснение, поскольку в этом случае E_a^S обусловлена асимметрией (хотя бы малой) плотности состояний вблизи уровня Ферми [156].

Особенности, обусловленные магнитными и структурными переходами, наблюдаются также на температурных зависимостях коэффициента теплопроводности, измеренных на поликристаллических и монокристаллических образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [153, 157], а также на поликристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [158].

8. Оптические свойства

Важную информацию об электронной зонной структуре может дать исследование оптических свойств, однако количество статей, посвящённых оптике манганитов, невелико.

Наиболее подробные данные имеются для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [159–163]. При энергии фотона $\hbar\omega > 6$ эВ на спектральной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_2 обнаружены широкие максимумы при энергиях около 25, 17 и 8 эВ. Положение этих пиков практически не зависит от x [159]. При $\hbar\omega < 6$ эВ на кривых зависимости оптической проводимости $\sigma_{\text{опт}}$ от частоты имеются два широких пика при энергиях около 2 и 4,5 эВ, в этой области наблюдается существенная зависимость спектров от концентрации стронция и температуры. Если $\hbar\omega$ меньше ≈ 1 эВ, то в случае нелегированного LaMnO_3 поглощение очень мало, что указывает на наличие в электронном спектре прямой щели, однако истинный край поглощения формируется, как указано выше, непрямыми переходами (см. [162]). Замена части лантана на стронций приводит к сдвигу указанных пиков в сторону меньших энергий и росту $\sigma_{\text{опт}}$. Когда $\hbar\omega < 0,1$ эВ, в спектре доминирует взаимодействие с колебаниями решётки.

Интерпретация оптических спектров обычно основана на анализе оптических переходов в комплексах, образованных ионом марганца и окружающими его ионами кислорода, а не на базе имеющихся зонных расчётов. Исключением является статья [162], где экспериментальный спектр оптической проводимости монокристалла $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ сравнивается с расчётом, основанным на результатах работы [128].

Если $x > x_c$, то при $T \ll T_C$ наблюдается квазидрудевский рост оптической проводимости при уменьшении частоты, что обусловлено наличием металлической проводимости. В парамагнитной области квазидрудевский

пик отсутствует, даже если температурная зависимость сопротивления имеет характерный "металлический" вид, т.е. $d\rho/dT > 0$, как в случае $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ [163]. Понижение температуры приводит к постепенному росту оптической проводимости, причём отчетливое квазидревское поведение в этом монокристалле ($T_C = 366$ К) наблюдается только при $T < T^*$, где T^* примерно равна комнатной температуре. Для монокристалла $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$ с температурой Кюри $T_C = 283$ К величина T^* составляет порядка 200 К [160]. Легко видеть, что эти данные полностью согласуются с результатами нашего анализа явлений переноса.

Аналогичные результаты были получены для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ [164].

В манганите $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, в котором магнитный переход является переходом первого рода, эволюция оптических спектров имеет более резкий характер. В [165] приводятся результаты измерения оптических спектров плёнки $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ толщиной 165 нм ($T_C = 256$ К). При $T \geq 255$ К кривые $\sigma_{\text{опт}}(\omega)$ имеют вид, характерный для полупроводникового состояния, тогда как уже для $T = 245$ К вид кривой вполне аналогичен тому, что наблюдается в $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$ при значительно более низких температурах.

Приведённые результаты показывают, что при $\hbar\omega < 6$ эВ оптические свойства КМС-манганитов сильно зависят от состояния магнитной подсистемы. Вблизи температуры Кюри это состояние меняется при приложении даже сравнительно слабого магнитного поля, что должно приводить к существенной зависимости поглощения и отражения света от величины H . Такие эффекты, названные гигантскими магнитопротеканием и магнитоотражением, действительно наблюдаются и имеют перспективы практического применения [166, 167]. К сожалению, зависимость этих эффектов от параметров магнитной подсистемы пока изучена недостаточно.

Характерное для манганитов наличие различного рода неоднородностей приводит к тому, что в некотором температурном интервале металлические и полупроводниковые области сосуществуют. О таком сосуществовании часто говорят как о "разделении фаз". Возникает вопрос о соотношении объёмов этих областей и о том, связан ли эффект колоссального магнетосопротивления с разделением фаз. В работах [168, 164] показано, что исследование оптического поглощения КМС-манганитов в области взаимодействия света с носителями заряда позволяет дать ответ на этот вопрос.

Идея состоит в сравнении температурных зависимостей статической проводимости $\sigma_{\text{dc}} = 1/\rho$ и коэффициента поглощения α . Исследования проводились на монокристаллах с $x < x_c$. В парамагнитной области зависимости $\sigma_{\text{dc}}(T)$ и $\alpha(T)$ имеют одинаковый характер: при охлаждении от комнатной температуры до T_C коэффициент поглощения уменьшается, как в полупроводниках, а при $T < T_C$ поглощение возрастает, как в проводящих материалах. Поскольку в ферромагнитной области сопротивление исследованных кристаллов увеличивается при понижении T , рост поглощения можно объяснить только наличием областей с "металлической" проводимостью, которые отделены друг от друга полупроводниковой матрицей и потому не дают заметного вклада в σ_{dc} . В предположении, что проводимость в металлических каплях по порядку величины равна минимальной металлической проводимости σ_{min} , которая порядка $1 \text{ мОм}^{-1} \text{ см}^{-1}$,

авторы [168] оценили относительный объём $\Delta v/v$ металлических областей в некоторых слабо легированных манганитах. Оказалось, что в $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ даже при $T = 100$ К объём металлической фазы составляет только 0,2 % объёма образца, в кристаллах с меньшим содержанием двухвалентных ионов величина $\Delta v/v$ заметно меньше. Для $\text{La}_{0,85}\text{Ba}_{0,15}\text{MnO}_3$ аналогичным образом получено значение $\Delta v/v = 0,6$ % при $T = 190$ К [164]. Вблизи температуры Кюри, где наблюдается колоссальное магнетосопротивление, содержание металлической фазы ещё меньше. Отсюда следует, что КМС-эффект не связан с появлением металлических капель.

Анализ оптических свойств позволил прояснить вопрос о существовании и роли носителей поляронного типа в манганитах. В статье Мостовщиковой [169] были рассмотрены оптические свойства (коэффициенты отражения $R(\omega)$ и поглощения $\alpha(\omega)$) монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ с $A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ при температурах $T > T_C$. Основной особенностью спектров отражения для манганитов, содержащих не более 15 % ионов замещения, является слабая зависимость коэффициента отражения от энергии в области $\hbar > 0,1$ эВ. Такой вид характерен для материалов с поляронным типом проводимости, в частности для ферритов [170] и титанатов бария [171], поэтому было сделано предположение, что поляроны играют главную роль и в указанных манганитах. Использование известных теоретических формул для электростатических поляронов малого радиуса позволило с хорошей точностью описать спектр отражения и определить энергию активации поляронов E_a^{pol} . Полученные значения E_a^{pol} были использованы для вычисления спектров поглощения, которые затем сравнивались с экспериментальными. Рассчитанные кривые $\alpha(E)$ для манганитов $\text{La}_{0,92}\text{Ca}_{0,08}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,85}\text{Ba}_{0,15}\text{MnO}_3$ практически совпадают с экспериментальными в области $\hbar\omega > 0,16$ эВ. Для $\text{La}_{0,93}\text{Sr}_{0,07}\text{MnO}_3$ различие между экспериментальными и рассчитанными значениями коэффициента поглощения является заметным, а в случае $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (для манганитов La-Sr $x_c = 0,17$) расчётные и экспериментальные кривые $\alpha(\omega)$ существенно расходятся. Это указывает на то, что в монокристалле $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$, сопротивление которого невелико, поляроны малого радиуса не являются основными носителями заряда.

Сравнение значений энергии активации электросопротивления E_0 и E_a^{pol} показало, что радиус волновой функции полярона больше расстояния до ближайших к Mn соседей (ионов кислорода), так что в формировании полярона участвует не один ион марганца. Отсюда следует, что поляроны в манганитах не являются чисто электростатическими, и обменное взаимодействие между моментами Mn даёт некоторый (скорее всего, небольшой) вклад в E_a^{pol} . Магнитный момент такого образования отличен как от момента Mn^{3+} , так и от момента Mn^{4+} . Корреляционная длина при повышении температуры уменьшается, что должно приводить к уменьшению магнитного момента полярона, так что при температурах, много больших T_C , моменты ионов Mn друг от друга не зависят. Именно такое поведение эффективного магнитного момента следует из анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости ряда манганитов [172, 173].

Подчёркнём, что поляроны указанного типа являются основными носителями заряда только в случае сла-

бого легирования. Причина состоит, по-видимому, в том, что рост числа двухвалентных ионов приводит к перекрытию волновых функций отдельных поляронов.

9. Заключение

Многообразии кристаллических фаз, обнаруженных в манганитах различного состава, а также малая величина теплоты структурных переходов указывают на близость энергий этих фаз. Эта близость является естественным следствием того, что кристаллическая решётка манганитов является относительно слабо искажённой перовскитной, так что в самом грубом приближении её можно считать кубической. На слабость искажений перовскитной структуры указывает и то, что магнитная анизотропия во многих случаях хорошо описывается как кубическая.

Близость энергий кристаллических структур, порождённых искажением перовскитной решётки, приводит к большой чувствительности кристаллической структуры манганитов к деталям процессов синтеза и термообработки образцов, а также к малым отклонениям от стехиометрического состава. Как следствие, в манганитах были обнаружены самые разные кристаллические структуры — от кубической до моноклинной. При построении фазовых диаграмм мы использовали данные, которые считали наиболее надёжными.

Фазовый переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние в манганитах может быть не только второго рода, как в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, но и первого рода, как в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x \geq 0,25$ и ряде других кристаллов. Структурная неоднородность, присущая всем манганитам, приводит к магнитной неоднородности и размытию перехода вследствие разброса значений температуры Кюри. По этой причине указания среднего значения T_C , чем ограничиваются почти все авторы, совершенно недостаточно: необходимо указывать и стандартное отклонение σ_{T_C} для температуры Кюри. Наши оценки показывают, что наиболее однородными являются монокристаллы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, в которых σ_{T_C} около 1 К, а самыми неоднородными — $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, для которых σ_{T_C} оказывается порядка 5–7 К. В случае сильного размытия магнитного фазового перехода использование известного критерия Банерджи для определения типа перехода может привести к неверному заключению.

Спектр магнонов в манганитах может быть успешно описан в рамках модели Гейзенберга, но необходимо учитывать обменное взаимодействие не только между ближайшими соседями (т.е. вдоль связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$), но и между ионами марганца в четвёртой координационной сфере вдоль $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$.

Основные особенности термодинамических характеристик и явлений переноса обусловлены сильным взаимодействием носителей заряда с магнитной подсистемой кристалла, вследствие чего поведение сопротивления и термоЭДС определяется величиной намагниченности и спиновыми корреляциями. В парамагнитной области, как правило, реализуется прыжковая проводимость между ближайшими соседями с не зависящей от температуры энергией активации. Если число ионов Mn^{4+} мало, то носителями заряда являются электростатические поляроны, в энергию активации которых вносит вклад взаимодействие между ионами марганца. В даль-

ней ферромагнитной области температурная зависимость сопротивления имеет вид, типичный для "плохих" металлов, и характеризуется низкой (порядка $1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) подвижностью, если концентрация двухвалентных ионов выше критической, $x > x_c$. Если $x < x_c$, то температурная зависимость сопротивления имеет полупроводниковый вид, в ряде случаев реализуется прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка.

Характер изменения сопротивления при магнитном переходе зависит от того, какого рода этот переход: первого или второго. В случае перехода первого рода манганит в ферромагнитной фазе является металлом, а в парамагнитной — полупроводником, так что магнитный переход — это одновременно и переход металл–полупроводник. В области перехода металлические и полупроводниковые области сосуществуют. Магнетосопротивление $\Delta\rho/\rho$ в таком случае определяется температурной зависимостью сопротивления в нулевом поле и сдвигом температуры Кюри в магнитном поле.

В случае магнитного перехода второго рода ситуация иная. При приближении температуры к T_C из парамагнитной фазы происходит нарастание спиновых флуктуаций, что приводит к уменьшению сопротивления вследствие уменьшения энергии активации E_a , причём температурная зависимость $E_a(T)$ имеет критический характер. Переход в упорядоченное состояние приводит к дальнейшему уменьшению энергии активации, которое описывается соотношением $E_a(T) = E_0 - E_1 m^2(T)$. Такое поведение E_a приводит к максимуму сопротивления несколько выше T_C . Анализ результатов измерения сопротивления и эффекта Холла с учётом оптических данных показывает, что манганит при этом находится в полупроводниковом состоянии, а пик сопротивления не является указанием на переход металл–полупроводник, который происходит в ферромагнитной области при существенном удалении от температуры Кюри. Большая величина $\Delta\rho/\rho$ в окрестности T_C (т.е. эффект колоссального магнетосопротивления) обусловлена изменением энергии активации в магнитном поле.

Во многих работах утверждается, что эффект КМС является следствием появления металлических капель в полупроводниковой матрице, а магнетосопротивление возникает благодаря увеличению объёма этих капель в магнитном поле. Приведённые в настоящем обзоре данные показывают, что это верно только в случае магнитного перехода первого рода. В случае манганитов с магнитным фазовым переходом второго рода объём металлических включений в области перехода согласно оптическим данным заметно меньше 1% и, следовательно, изменение объёма этих включений не может являться причиной КМС-эффекта. Увеличение объёма капель и образование односвязной металлической области происходят только в ферромагнитной области.

Результаты оптических исследований показывают, что изменение свойств манганитов происходит благодаря перестройке электронного спектра и исчезновению энергетической щели при переходе в ферромагнитную фазу. Отсюда следует, что последовательная теория КМС-эффекта должна учитывать наличие, по крайней мере, двух электронных зон.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить своих друзей и соавторов Н.Н. Лошкареву, Е.В. Мостовщикову, Ю.П. Сухорукова и Е.А. Ганьшину

за многочисленные дискуссии о свойствах КМС-манганитов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема "Спин" 01201463330) и Программы УРО РАН № 15-12-2-17.

Список литературы

- Jonker G H, van Santen J H *Physica* **16** 337 (1950)
- Zener C *Phys. Rev.* **82** 403 (1951)
- Anderson P W, Hasegawa H *Phys. Rev.* **100** 675 (1955)
- de Gennes P-G *Phys. Rev.* **118** 141 (1960)
- Methfessel S, Mattis D C, in *Handbuch der Physik* Vol. 18 (Ed. H P J Wijn) (Berlin: Springer, 1968) p. 389
- von Helmholtz R et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331 (1993)
- Jin S et al. *Science* **264** 413 (1994)
- Kagan M Yu, Khomskii D I, Mostovoy M V *Eur. Phys. J. B* **12** 217 (1999)
- Кугель К И и др. *ЖЭТФ* **125** 648 (2004); Kugel K I et al. *JETP* **98** 572 (2004)
- Kugel K I et al. *Phys. Rev. B* **78** 155113 (2008)
- Dagotto E *New J. Physics* **7** 67 (2005)
- Fäth M et al. *Science* **285** 1540 (1999)
- Uehara M et al. *Nature* **399** 560 (1999)
- Coe J M D, Viret M, von Molnár S *Adv. Phys.* **48** 167 (1999)
- Salamon M B, Jaime M *Rev. Mod. Phys.* **73** 583 (2001)
- Изыюмов Ю А, Скрябин Ю Н *УФН* **171** 121 (2001); Izyumov Y A, Skryabin Yu N *Phys. Usp.* **44** 109 (2001)
- Каган М Ю, Кугель К И *УФН* **171** 577 (2001); Kagan M Yu, Kugel' K I *Phys. Usp.* **44** 553 (2001)
- Dagotto E *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance* (Berlin: Springer-Verlag, 2003)
- Edwards D M *Adv. Phys.* **51** 1259 (2002)
- Дунаевский С М *ФТТ* **46** 193 (2004); Dunaevskii S M *Phys. Solid State* **46** 193 (2004)
- Goodenough J B *Rep. Prog. Phys.* **67** 1915 (2004)
- Gor'kov L P, Kresin V Z *Phys. Rep.* **400** 149 (2004)
- Tokura Y *Rep. Prog. Phys.* **69** 797 (2006)
- Аксенов В Л, Балагуров А М, Помякушин В Ю *УФН* **173** 883 (2003); Aksenov V L, Balagurov A M, Pomyakushin V Yu *Phys. Usp.* **46** 856 (2003)
- Бebenin Н Г *ФММ* **111** 242 (2011); Bebenin N G *Phys. Met. Metallogr.* **111** 236 (2011)
- Криворучко В Н *ФНТ* **40** 756 (2014); Krivoruchko V N *Low Temp. Phys.* **40** 586 (2014)
- Hwang H Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 2041 (1996)
- Gupta A et al. *Phys. Rev. B* **54** R15629 (1996)
- Koohpayeh S M, Fort D, Abell J S *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **54** 121 (2008)
- Urushibara A et al. *Phys. Rev. B* **51** 14103 (1995)
- Balbashov A M et al. *J. Cryst. Growth* **167** 365 (1996)
- Shulyatev D et al. *J. Cryst. Growth* **237–239** 810 (2002)
- Shulyatev D et al. *J. Cryst. Growth* **291** 262 (2006)
- Prabhakaran D et al. *J. Cryst. Growth* **237–239** 806 (2002)
- Tofield B C, Scott W R J *Solid State Chem.* **10** 183 (1974)
- Töpfer J, Goodenough J B J. *Solid State Chem.* **130** 117 (1997)
- Dabrowski B et al. *Phys. Rev. B* **58** 2716 (1998)
- Dabrowski B et al. *Phys. Rev. B* **60** 7006 (1999)
- Dabrowski B et al. *J. Solid State Chem.* **146** 448 (1999)
- Bebenin N G, Zainullina R I, Ustinov V V *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 963 (2010)
- International Tables for Crystallography, <http://it.iucr.org>
- Найш В Е *ФММ* **92** 3 (2001)
- Kawano H et al. *Phys. Rev. B* **53** R14709 (1996)
- Paraskevopoulos M et al. *J. Phys. Condens. Matter* **12** 3993 (2000)
- Tomioaka Y, Ito T, Sawa A *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** 024703 (2015)
- Rotiroti N et al. *Phys. Rev. B* **74** 104423 (2006)
- Radaelli P G et al. *Phys. Rev. B* **56** 8265 (1997)
- Beznosov A B et al. *Phys. Rev. B* **68** 054109 (2003)
- Gaviko V S, Bebenin N G, Mukovskii Ya M *Phys. Rev. B* **77** 224105 (2008)
- Kim K H et al., cond-mat/0212113
- Biotteau G et al. *Phys. Rev. B* **64** 104421 (2001)
- Rozenberg E et al. *App. Phys. Lett.* **92** 222506 (2008)
- Zainullina R I et al. *Phys. Rev. B* **76** 014408 (2007)
- Radaelli P G et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 4488 (1995)
- De Teresa J M et al. *Phys. Rev. B* **54** 1187 (1996)
- Aselage T L et al. *Phys. Rev. B* **68** 134448 (2003)
- Huang Q et al. *Phys. Rev. B* **58** 2684 (1998)
- Loa I et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 125501 (2001)
- Pinsard-Gaudart L et al. *Phys. Rev. B* **64** 064426 (2001)
- Neifeld E A et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **295** 77 (2005)
- Asamitsu A et al. *Phys. Rev. B* **54** 1716 (1996)
- Laukhin V et al. *Phys. Rev. B* **63** 214417 (2001)
- Архипов В Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **71** 169 (2000); Arkhipov V E et al. *JETP Lett.* **71** 114 (2000)
- Arkhipov V E et al. *Phys. Rev. B* **61** 11229 (2000)
- Moritomo Y, Asamitsu A, Tokura Y *Phys. Rev. B* **51** 16491(R) (1995)
- Laukhin V et al. *Phys. Rev. B* **63** 214417 (2001)
- Neumeier J J et al. *Phys. Rev. B* **52** R7006 (1995)
- Phan M H et al. *J. Alloys Compounds* **508** 238 (2010)
- Shtrikman S, Wohlfarth E P *Physica* **60** 427 (1972)
- Абдулвагидов Ш Б и др. *Письма в ЖЭТФ* **84** 33 (2006); Abdulvagidov Sh B et al. *JETP Lett.* **84** 31 (2006)
- Sarkar P et al. *Phys. Rev. B* **78** 012415 (2008)
- Rivadulla F, Rivas J, Goodenough J B *Phys. Rev. B* **70** 172410 (2004)
- Banerjee B K *Phys. Lett.* **12** 16 (1964)
- Bebenin N G et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **354** 76 (2014)
- Shannon R D *Acta Cryst. A* **32** 751 (1976)
- Mira J et al. *Phys. Rev. B* **65** 024418 (2001)
- Королева Л И и др. *ЖЭТФ* **131** 85 (2007); Koroleva L I et al. *JETP* **104** 76 (2007)
- Кадомцева А М и др. *ФТТ* **42** 1077 (2000); Kadomtseva A M et al. *Phys. Solid State* **42** 1110 (2000)
- Tishin A M, Spichkin Y I *The Magnetocaloric Effect and its Applications* (Bristol: IOP Publ., 2003)
- Gschneidner K A (Jr.), Pecharsky V K, Tsokol A O *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479 (2005)
- Phan M-H, Yu S-C *J. Magn. Magn. Mater.* **308** 325 (2007)
- Kuz'min D, Richter M, Tishin A M *J. Magn. Magn. Mater.* **321** L1 (2009)
- Bebenin N G, Zainullina R I, Ustinov V V *J. Appl. Phys.* **113** 073907 (2013)
- Szymczak R et al. *J. Mater. Sci.* **43** 1734 (2008)
- Okuda T et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 3203 (1998)
- Okuda T et al. *Phys. Rev. B* **61** 8009 (2000)
- Hamilton J J et al. *Phys. Rev. B* **54** 14926 (1996)
- Lin P et al. *J. Appl. Phys.* **87** 5825 (2000)
- Ziese M, Semmelhack H C, Busch P J. *Magn. Magn. Mater.* **246** 327 (2002)
- Likodimos V, Pissas M *Phys. Rev. B* **73** 214417 (2006)
- Markovich V et al. *Phys. Rev. B* **65** 144402 (2002)
- Виглин Н А, Наумов С В, Муковский Я М *ФТТ* **43** 1855 (2001); Viglin N A, Naumov S V, Mukovskii Ya M *Phys. Solid State* **43** 1934 (2001)
- Nazama H et al. *Phys. Rev. B* **62** 15012 (2000)
- Голенищев-Кутузов А В и др. *ФТТ* **57** 1596 (2015); Golenishchev-Kutuzov A V et al. *Phys. Solid State* **57** 1633 (2015)
- Darling T W et al. *Phys. Rev. B* **57** 5093 (1998)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Теория упругости* (М.: Физматлит, 2003); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Theory of Elasticity* (Oxford: Pergamon Press, 1986)
- Zainullina R I et al. *Phys. Rev. B* **66** 064421 (2002)
- Zainullina R I et al. *J. Alloys Compounds* **394** 39 (2005)
- Зайнуллина Р И, Бebenin Н Г, Устинов В В, Шулятев Д А *ФТТ* **59** 275 (2017); Zainullina R I, Bebenin N G, Ustinov V V, Shulyatev D A *Phys. Solid State* **59** 283 (2017)
- Zainullina R I et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **300** e137 (2006)
- Fertman E et al. *AIP Adv.* **5** 077189 (2015)
- Belevtsev V I et al. *Phys. Rev. B* **74** 054427 (2006)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Физматлит, 2002); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics* (Oxford: Pergamon Press, 1980)
- Iliev M N et al. *Phys. Rev. B* **57** 2872 (1998)

105. Wdowik U D, Koza M M, Chatterji T *Phys. Rev. B* **86** 174305 (2012)
106. Fedorov I et al. *Phys. Rev. B* **60** 11875 (1999)
107. Mostovshchikova E V *Sol. State Commun.* **150** 1884 (2010)
108. Hennion M, Moussa F *New J. Phys.* **7** 84 (2005)
109. Reichardt W, Braden M *Physica B* **263** 416 (1999)
110. Endoh Y, Hirota K *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 2264 (1997)
111. Vasiliu-Doloc L et al. *J. Appl. Phys.* **83** 7342 (1998)
112. Adams C P et al. *Phys. Rev. B* **70** 134414 (2004)
113. Ye F et al. *Phys. Rev. B* **75** 144408 (2007)
114. Moussa F et al. *Phys. Rev. B* **76** 064403 (2007)
115. Tapan T, Regnault L P, Schmidt W *Phys. Rev. B* **66** 214408 (2002)
116. Arsenov A A et al. *Phys. Status Solidi A* **189** 673 (2002)
117. Lofland S E et al. *Phys. Lett. A* **233** 476 (1997)
118. Lofland S E et al. *Phys. Rev. B* **56** 13705 (1997)
119. Ivannikov D et al. *Phys. Rev. B* **65** 214422 (2002)
120. Deisenhofer J et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 257202 (2005)
121. Еремина Р М и др. *Письма в ЖЭТФ* **85** 57 (2007); Eremina R M et al. *JETP Lett.* **85** 51 (2007)
122. Яцък И В и др. *Письма в ЖЭТФ* **87** 517 (2008); Yatsik I V et al. *JETP Lett.* **87** 447 (2008)
123. Auslender M et al. *J. Appl. Phys.* **109** 07D705 (2011)
124. Auslender M et al. *J. Appl. Phys.* **113** 17D705 (2013)
125. Михалев К Н, Волкова З Н, Герашенко А П *ФММ* **115** 1204 (2014); Mikhalev K N, Volkova Z N, Gerashchenko A P *Phys. Met. Metallogr.* **115** 1139 (2014)
126. Pickett W E, Singh D J *Phys. Rev. B* **53** 1146 (1996)
127. Pickett W E, Singh D J *J. Magn. Magn. Mater.* **172** 237 (1997)
128. Papanastasiou D A, Pickett W E *Phys. Rev. B* **57** 12751 (1998)
129. Лошкарева Н Н и др. *ЖЭТФ* **121** 412 (2002); Loshkareva N N et al. *JETP* **94** 350 (2002)
130. Криворучко В Н, Дьяченко А И, Таренков В Ю *ФНТ* **39** 276 (2013); Krivoruchko V N, D'yachenko A I, Tarenkov V Yu *Low Temp. Phys.* **39** 211 (2013)
131. Livesay E A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **11** L279 (1999)
132. Hamid A S, Arima T *Phys. Status Solidi B* **241** 345 (2004)
133. Korotin M, Fujiwara T, Anisimov V *Phys. Rev. B* **62** 5696 (2000)
134. Auslender M, Kogan E *Eur. Phys. J. B* **19** 525 (2001)
135. Нагаев Э Л *Физика магнитных полупроводников* (М.: Наука, 1979); Пер. на англ. яз.: Nagaev E L *Physics of Magnetic Semiconductors* (Moscow: Mir Publ., 1983)
136. Bebenin N G et al. *J. Phys. Condens. Matter* **17** 5433 (2005)
137. Бебенин Н Г и др. *ЖЭТФ* **117** 1181 (2000); Bebenin N G et al. *JETP* **90** 1027 (2000)
138. Бебенин Н Г и др. *ФММ* **103** 271 (2007); Bebenin N G et al. *Phys. Met. Metallogr.* **103** 261 (2007)
139. Бебенин Н Г и др. *ФММ* **108** 243 (2009); Bebenin N G et al. *Phys. Met. Metallogr.* **108** 232 (2009)
140. Bebenin N G et al. *Phys. Rev. B* **78** 064415 (2008)
141. Alexander S, Helman J S, Balberg I *Phys. Rev. B* **13** 304 (1976)
142. Вонсовский С В *Магнетизм* (М.: Наука, 1971); Пер. на англ. яз.: Vonsovskii S V *Magnetism* (New York: Wiley, 1974)
143. Asamitsu A, Tokura Y *Phys. Rev. B* **58** 47 (1998)
144. Bebenin N G et al. *Phys. Rev. B* **69** 104434 (2004)
145. Lyanda-Geller Y et al. *Phys. Rev. B* **63** 184426 (2001)
146. Bebenin N G et al. *J. Phys. Condens. Matter* **17** 5433 (2005)
147. Chun S H, Salamon M B, Han P D *Phys. Rev. B* **59** 11155 (1999)
148. Kuwahara H et al. *J. Appl. Phys.* **93** 7367 (2003)
149. Hurd C M *The Hall Effect in Metals and Alloys* (New York: Plenum Press, 1972)
150. Ведяев А В, Грановский А Б, Котельникова О А *Кинетические явления в неупорядоченных ферромагнитных сплавах* (М.: Изд-во МГУ, 1992)
151. Mott N F, Davis E A *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford: Clarendon Press, 1979); Пер. на русск. яз.: Мотт Н, Дэвис Э *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М.: Мир, 1982)
152. Asamitsu A, Moritomo Y, Tokura Y *Phys. Rev. B* **53** R2952 (1996)
153. Uhlenbruck S et al. *Phys. Rev. B* **57** R5571 (1998)
154. Зайнуллина Р И и др. *ФТТ* **45** 1671 (2003); Zainullina R I et al. *Phys. Solid State* **45** 1754 (2003)
155. Jaime M et al. *Phys. Rev. B* **60** 1028 (1999)
156. Zvyagin I P "The hopping thermopower", in *Hopping Transport in Solids* (Amsterdam: North-Holland, 1991)
157. Zhou J-S, Goodenough J B *Phys. Rev. B* **64** 024421 (2001)
158. Fujishiro H, Ikebe M *AIP Conf. Proc.* **554** 433 (2001)
159. Okimoto Y et al. *Phys. Rev. B* **55** 4206 (1997)
160. Takenaka K et al. *Phys. Status Solidi B* **215** 637 (1999)
161. Номерованная Л В, Махнев А А, Румянцев А Ю *ФТТ* **41** 1445 (1999); Nomerovannaya L V, Makhnev A A, Romyantsev A Yu *Phys. Solid State* **41** 1322 (1999)
162. Номерованная Л В, Махнев А А, Румянцев А Ю *ФММ* **89** 51 (2000)
163. Takenaka K, Shiozaki R, Sugai S *Phys. Rev. B* **65** 184436 (2002)
164. Bebenin N G et al. *J. Phys. Condens. Matter* **22** 096003 (2010)
165. Rauer R, Rübhausen M, Dörr K *Phys. Rev. B* **73** 092402 (2006)
166. Sukhorukov Yu P et al. *J. Appl. Phys.* **91** 4403 (2002)
167. Telegin A V et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **383** 104 (2015)
168. Mostovshchikova E V, Bebenin N G, Loshkareva N N *Phys. Rev. B* **70** 012406 (2004)
169. Mostovshchikova E V *Solid State Commun.* **150** 1884 (2010)
170. Самохвалов А А, Тутиков Н М, Скорняков Г П *ФТТ* **10** 2760 (1986)
171. Gerthsen P et al. *Sol. State Commun.* **3** 165 (1965)
172. Арбузова Т И, Наумов С В, Бебенин Н Г *Письма в ЖЭТФ* **98** 88 (2013); Arbuzova T I, Naumov S V, Bebenin N G *JETP Lett.* **98** 80 (2013)
173. Арбузова Т И, Наумов С В *Письма в ЖЭТФ* **101** 857 (2015); Arbuzova T I, Naumov S V *JETP Lett.* **101** 760 (2015)

Colossal magnetoresistance manganites

N.G. Bebenin, R.I. Zainullina, V.V. Ustinov

Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. S. Kovalevskoi 18, 620108 Ekaterinburg, Russian Federation
E-mail: bebenin@imp.uran.ru

We review lattice, thermodynamic, transport, high frequency, and optical properties of $Re_{1-x}D_x\text{MnO}_3$ manganites, where Re is rare earth, D is usually alkaline-earth element. The most famous effect observed in the manganites near Curie temperature is colossal magnetoresistance (CMR). We show that the temperature and magnetic field dependence of the magnetocaloric effect, resistivity, magnetoresistance, and thermopower near T_C depends on whether the magnetic transition is of first or second order. The possibility of application of the well-known Banerjee criterion is discussed. Special attention is paid to various inhomogeneities characteristic of the manganites, including coexistence of different crystallographic phases, metallic inclusions in semiconductor matrix, and polarons.

Keywords: manganites, colossal magnetoresistance

PACS numbers: 72.15.Gd, 73.43.Qt, **75.47.-m**, 75.47.Lx

Bibliography — 173 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **188** (8) 801–820 (2018)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.07.038180>

Received 15 June 2017, revised 14 July 2017

Physics – Uspekhi **61** (8) (2018)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.07.038180>