

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением

Э.Л. Нагаев

Дан обзор кристаллографических, магнитных и электрических свойств манганитов лантана и родственных материалов с гигантским магнитосопротивлением (ГМС). Анализом экспериментальных данных для частично замещенных манганитов лантана показано, что состояние этих материалов с ненасыщенным спонтанным магнитным моментом есть двухфазное ферро-антиферромагнитное и один из возможных механизмов ГМС состоит в изменении такого состояния полем. В области насыщенного ферромагнитного состояния эти материалы обнаруживают пик сопротивления вблизи точки Кюри, который вызван взаимодействием носителей заряда с пространственными флуктуациями электрического потенциала и локальной намагниченности. Подавление этого пика магнитным полем ведет к ГМС ферромагнитных проводников.

PACS number: 75.90.+w

Содержание

1. Введение (833).
2. Кристаллографические свойства манганитов лантана (834).
3. Магнитные свойства манганитов лантана (835).
 - 3.1. Незамещенные манганиты лантана. 3.2. Замещенные манганиты: неколлинеарный антиферромагнетизм или ферро-антиферромагнитное разделение фаз? 3.3. Ферромагнитное состояние замещенных манганитов лантана.
4. Гигантское магнитосопротивление при ферро-антиферромагнитном разделении фаз и зарядом упорядочении (838).
 - 4.1. Электронное разделение фаз. Рекордное магнитосопротивление. 4.2. Примесное разделение фаз. 4.3. Природа разделения фаз в замещенных манганитах. 4.4. Переход изолятор–металл в манганитах празеодима, индуцированный магнитным полем.
5. Сопротивление и магнитосопротивление манганитов лантана (843).
 - 5.1. Общие электрические свойства. 5.2. Гигантское отрицательное изотропное магнитосопротивление в кристаллах. 5.3. Гигантское отрицательное изотропное магнитосопротивление в пленках.
6. Теория кинетических явлений в вырожденных ферромагнитных полупроводниках (847).
 - 6.1. Качественная картина магнитопримесных рассеяния и локализации носителей заряда. 6.2. Исходный гамильтониан s-d модели. 6.3. Функция отклика на электрическое поле в случае широких s-зон. 6.4. Функция отклика в критической области.

- 6.5. Функция отклика в случае двойного обмена. 6.6. Пик сопротивления, переход изолятор–металл и гигантское магнитосопротивление. 6.7. Квантовая теория неколлинеарного антиферромагнитного состояния и его магнитоэлектрическая неустойчивость.

7. Заключение (856).

Список литературы (857).

1. Введение

В связи с актуальными проблемами микроэлектроники очень остро встала задача создания систем с большим изотропным отрицательным магнитосопротивлением, работающих при комнатных температурах. В частности, они нужны для создания головок магнитной записи, для надежного хранения информации и т. д. В последние годы основные работы в этой области велись в направлении создания многослойных магнитных пленок и гранулированных магнитных систем. Наибольшее значение относительного магнитосопротивления $\delta_H = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(H)$, которое принято брать при поле $H = 6$ Тл, было найдено в пленках Fe-Cr при 4,2 К: оно составляет -150% [1].

Такой путь может оказаться неоптимальным, поскольку существуют магнитные полупроводники с гигантским магнитосопротивлением (ГМС), на много порядков превосходящим эту величину у многослойных пленок и гранулированных систем, и эти полупроводники могут работать при комнатных температурах. Например, в пленках $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_y$ получены значения относительного магнитосопротивления δ_H , достигающие -127000% при 77 К и -1300% при комнатной температуре [2]. Конечно, это очень много по сравнению с многослойными пленками и гранулированными системами, но отнюдь не предел того, что может быть

Э.Л. Нагаев. Институт физики высоких давлений РАН,
142092 Троицк, Московская обл., Россия
Факс (095)334-00-12
E-mail: tsir@elch.chem.msu.su

Статья поступила 27 февраля 1996 г.,
после доработки 22 апреля 1996 г.

достигнуто в сильнолегированных полупроводниках. Рекордсменом, безусловно, является сильнолегированный антиферромагнитный полупроводник EuSe , у которого при гелиевых температурах достигаются совершенно фантастические значения $\delta_H \sim 10^{11} \%$ [3]. Но и в системе La-Ca-Mn-O магнитосопротивление при низких температурах (57 К) может достигать более чем внушительных значений: $\sim -10^8 \%$ [4].

В самое последнее время перспективность магнитных полупроводников была, наконец, осознана, и началось массированное исследование магнитно-полупроводниковых манганитов лантана и родственных им материалов, которые особенно перспективны для практических приложений. Об этом свидетельствует резкий рост числа публикаций в журналах на эту тему в 1995 г. (только в *Physical Review Letters* их опубликовано на порядок больше, чем во всех журналах за предыдущее десятилетие) и буквально бум вокруг этих материалов на 40-й конференции по магнетизму и магнитным материалам (Филадельфия, ноябрь 1995 г.) [4–31].

В настоящей работе дан обзор кристаллографических, магнитных и электрических свойств лантан-содержащих перовскитов и родственных им материалов. Хотя их высокопроводящее состояние с ферромагнитным упорядочением часто называют металлическим, на самом деле их проводимость на несколько порядков ниже, чем у металлов, и имеет порядок, характерный для вырожденных полупроводников. Учитывая еще, что исходный материал для высокопроводящих составов LaMnO_3 является полупроводником, естественно причислить их к ферромагнитным вырожденным полупроводникам. По этой причине также приведена теория вырожденных ферромагнитных полупроводников, позволяющая объяснить эти свойства. Последняя сформулирована в виде гораздо более общего, чем необходимо для конкретного класса материалов, которые инициировали настоящий обзор. Соответственно, его можно рассматривать и как обзор по общим свойствам вырожденных ферромагнитных полупроводников.

2. Кристаллографические свойства манганитов лантана

Основой для вырожденных ферромагнитных полупроводников рассматриваемого здесь класса является LaMnO_3 . Если заместить в нем La на двухвалентный металл, например Ca , то в пределе полного замещения он перейдет в CaMnO_3 . Оба эти материала имеют структуру перовскита [32, 33]. Структуру идеального кубического перовскита ABO_3 можно представить как совокупность правильных октаэдров BO_3 , которые касаются друг друга вершинами [34, 35]. Здесь A — большой катион, который находится в центре кубооктаэдра, B — малый катион, который находится в центре октаэдра. В вершинах полиэдров расположены ионы кислорода. В случае LaMnO_3 большой катион — это La^{3+} с радиусом 122 пм, а малый — Mn^{3+} с радиусом 70 пм. Радиус Ca^{2+} составляет 106 пм, а Mn^{4+} — 52 пм [36].

Соединения со структурой кубического перовскита встречаются редко. Обычно кристаллическая решетка имеет различного рода искажения, которые можно разбить на две группы: 1) обусловленные несоответствием размеров катионов размерам занимаемых ими

пор; 2) обусловленные эффектом Яна–Теллера [35, 37]. В первом случае минимум свободной энергии достигается путем поворота октаэдров BO_6 вокруг одной или нескольких осей исходной решетки. Если октаэдры поворачиваются вокруг оси [100], имеет место тетрагональное искажение, если вокруг оси [110] — орторомбическое ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) и вокруг оси [111] — ромбоэдрическое.

Во втором случае искажение вызвано тем, что ион Mn^{3+} , входящий в рассматриваемые здесь манганиты, в кубическом поле вырожден по d -орбиталям: такое поле расщепляет атомный d -уровень на двукратно и трехкратно вырожденные подуровни e_g и t_{2g} . Первый из них лежит выше второго, и потому четыре d -электрона иона Mn^{3+} занимают уровень t_{2g} полностью, а уровень e_g — лишь частично. Этим и обусловлена возможность кооперативного эффекта Яна–Теллера, который уменьшает энергию такой вырожденной системы путем понижения ее симметрии, снимающего вырождение с электронных уровней.

Ряд авторов старались выяснить, какой из двух уровней, соответствующих e_g , оказывается ниже из-за эффекта Яна–Теллера. Этот вопрос детально обсужден в [38], где сделан вывод, что в ортоманганитах основным состоянием e_g -электрона является d_{z^2} . Такие орбитали упорядочиваются антиферродисторсионно, что проявляется в O' -орторомбической структуре кристалла.

Несколько иные результаты получены другими авторами. Согласно [39, 40], структура $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x = 0$ и 300 К моноклинная, а с ростом x переходит сначала в орторомбическую (около $x = 0,05$), а затем в кубическую (около $x = 0,15$). В моноклинной фазе угол между осями a и b меньше, чем на 1° , отличается от 90° . При $x \neq 0$ подъем температуры вызывает переход моноклинной фазы в орторомбическую, а орторомбической — в кубическую. Однако в [41] был сделан вывод, что структура LaMnO_3 ниже 875 К — сильно искаженная орторомбическая. Согласно [42], структура $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ орторомбическая при x меньших 0,175. При больших x она ромбоэдрическая (рис. 1).

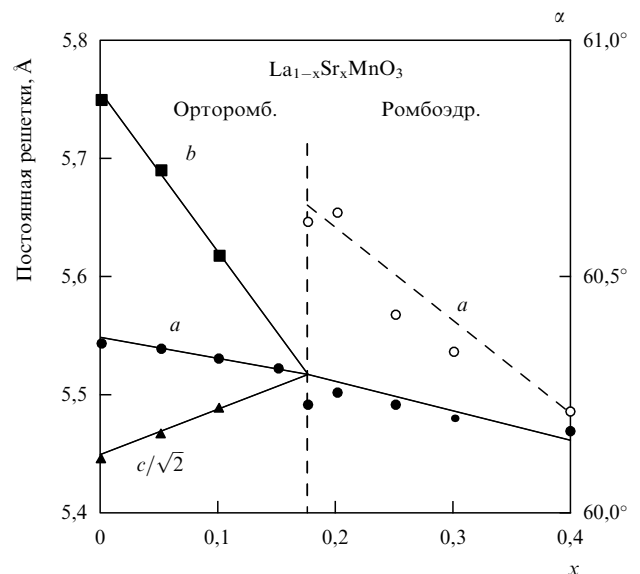


Рис. 1. Постоянные решетки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при 300 К [42].

Согласно [38], при малых x в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, как и в чистом LaMnO_3 , реализуется O' -ромбоэдрическая структура. Фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x < 0,15$ характеризуется широким интервалом сосуществования O - и O' -орторомбических фаз. С повышением температуры O' -фаза постепенно заменяется O -фазой. При $x = 0,4$ происходит еще одно кристаллографическое превращение, природа которого точно не установлена (рис. 2).

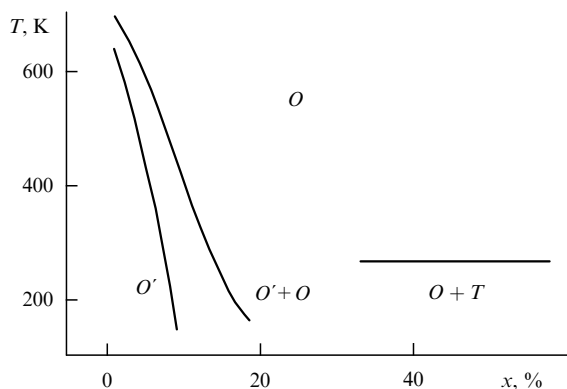


Рис. 2. Кристаллоструктурная фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [38]. Фазы O и O' определены в тексте. Фаза T не идентифицирована однозначно.

Структуре рассматриваемых кристаллов и их зонному спектру посвящены теоретические работы [43, 44], выполненные с использованием приближения локальной спиновой плотности. В последней из них указана важность учета отклонений от кубической структуры для корректного описания магнитной структуры и изолирующего состояния LaMnO_3 . Аналогичный вывод сделан в [15]: для получения щели на поверхности Ферми необходим учет искажения решетки из-за эффекта Яна-Теллера. Как и в [43], здесь тоже получена значительная гибридизация состояний $\text{Mn}(d)$ и $\text{O}(p)$.

3. Магнитные свойства манганитов лантана

3.1. Незамещенные манганиты лантана

Магнитная структура LaMnO_3 была установлена нейтронографическими исследованиями в [34]. Она представляется антиферромагнитной решеткой, состоящей из ферромагнитных слоев ионов Mn , но чередующиеся плоскости (100) имеют противоположные ориентации спинов. Если выбрать направление вектора антиферромагнетизма за ось z , то моменты должны лежать в плоскости xz или очень близко к ней.

Согласно [40], температура Нееля этого материала T_N равна 141 К, и LaMnO_3 обнаруживает слабый ферромагнетизм из-за поля Дзялошинского. Хотя его легко спутать с ферромагнетизмом, появляющимся из-за нестехиометричности образца, в пользу истинности слабого ферромагнетизма говорит тот факт, что в наиболее совершенных образцах самопроизвольная намагниченность обращается в нуль как раз при той температуре, когда восприимчивость обнаруживает кинк, типичный для антиферромагнетиков. Об этом

свидетельствует также гистерезис вдоль оси намагничивания при охлаждении образца во внешнем поле, типичный для слабых ферромагнетиков.

В [34] была также определена магнитная структура CaMnO_3 с $T_N = 131$ К. В нем каждый ион Mn^{4+} окружен шестью соседними ионами Mn^{4+} , спины которых антипараллельны спину данного иона. Такая структура может быть представлена двумя взаимопроникающими гранцентрированными кубическими решетками с противоположными ориентациями спинов. Ту же самую структуру имеет и SrMnO_3 с $T_N = 260$ К.

3.2. Замещенные манганиты: неколлинеарный антиферромагнетизм или ферро-антиферромагнитное разделение фаз?

Как было установлено в [45], замена трехвалентных ионов La двухвалентными ионами Ca , Ba или Sr приводит к появлению спонтанной намагниченности у кристаллов LaMnO_3 . При малых x она ненасыщенная и достигает насыщения только при $x = 30\%$. В районе $x = 50\%$ момент резко исчезает вновь, что вполне естественно, поскольку, как уже указывалось, CaMnO_3 антиферромагнитен (рис. 3).

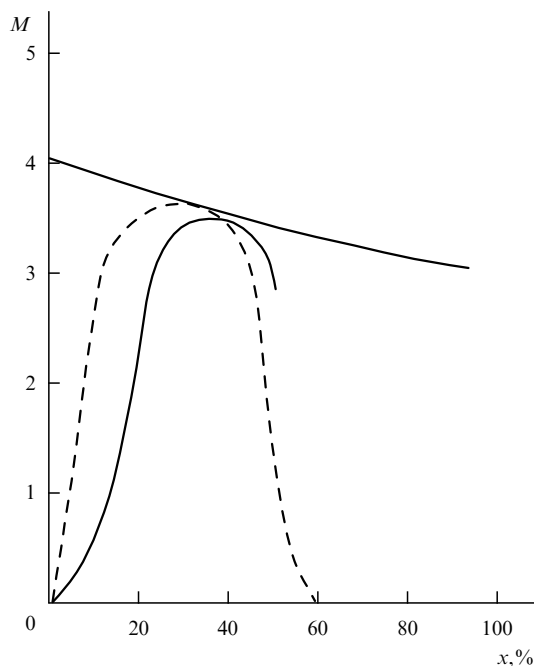


Рис. 3. Зависимость намагниченности M (в условных единицах) системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ от x . Сплошная линия — из [34], штриховая — из [45]. Верхняя линия — намагниченность насыщения.

Природа ненасыщенного намагниченного состояния в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ была выяснена в [34] путем нейтронографических исследований. В области значений x , при которых полное ферромагнитное состояние не установилось, спектры рассеяния нейтронов при 4,2 К представляют собой суперпозицию спектров, соответствующих ферромагнитному и антиферромагнитному упорядочениям. На рисунке 4 представлен спектр образца с $x = 18\%$. Заштрихованы антиферромагнитные рефлексы, остальные рефлексы ферромагнитные.

В принципе, такие спектры могут быть связаны как с двухфазным состоянием образца, когда он представляет

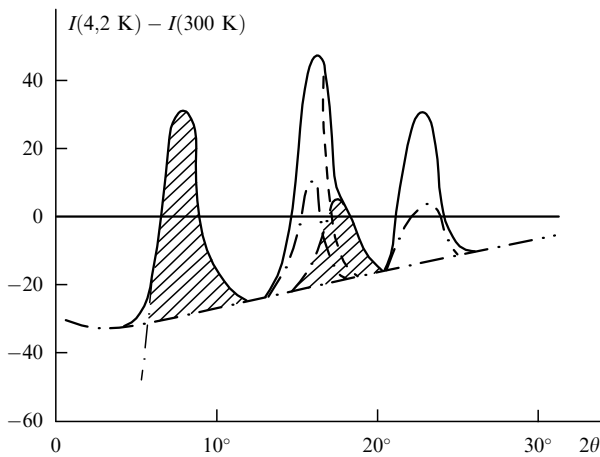


Рис. 4. Интенсивность рассеяния нейтронов (в произвольных единицах) в зависимости от угла рассеяния 2θ в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0,18$ при 4,2 К за вычетом интенсивности при 300 К. Заштрихованы антиферромагнитные пики, не заштрихованы ферромагнитные. Штриховые и штрихпунктирные линии изображают тот же самый спектр в поле 4,5 кЭ [34].

собой смесь ферромагнитных и антиферромагнитных областей, так и с однофазным двухподрешеточным состоянием, у которого момент отличен от нуля. Такими являются, например, неколлинеарное антиферромагнитное упорядочение или коллинеарное состояние ферромагнитного типа.

Однозначный выбор между двухфазным и однофазным состояниями может быть сделан путем исследования зависимости нейтронографических спектров от внешнего магнитного поля. Если направить поле вдоль единичного вектора рассеяния нейтронов \mathbf{q} , то ферромагнитные рефлексы должны ослабиться, а в пределе сильных полей исчезнуть вообще. Это следует из того факта, что интенсивность ферромагнитного рассеяния I_{FM} пропорциональна $[1 - (\mathbf{q} \cdot \mathbf{m})^2]$, где \mathbf{m} — единичный вектор, направленный вдоль магнитного момента (см., например, [46]). Чем сильнее поле, тем ближе направление \mathbf{m} к направлению поля \mathbf{H} , и тем меньше интенсивность I_{FM} , которая обращается в нуль при $H \rightarrow \infty$.

С другой стороны, интенсивность антиферромагнитного рассеяния I_{AF} пропорциональна $[1 - (\mathbf{q} \cdot \mathbf{l})^2]$, где \mathbf{l} — единичный вектор, направленный вдоль разности моментов подрешеток. Если система двухфазна, то векторы \mathbf{m} и \mathbf{l} не связаны друг с другом и магнитное поле, меньшее или сравнимое с полем анизотропии H_A , будет поворачивать только вектор магнетизма \mathbf{m} , не влияя на вектор антиферромагнетизма \mathbf{l} . Действительно, если поле направлено вдоль оси анизотропии, то вектор \mathbf{l} скачком меняет ориентацию только в гораздо большем поле $\sim (H_A H_E)^{1/2}$, где H_E — обменное поле (см., например, [47]). Таким образом, в слабых полях антиферромагнитное рассеяние нейтронов не должно измениться.

Если же система однофазна, то вместе с вектором \mathbf{m} повернется и вектор \mathbf{l} , и поэтому при ферромагнитном упорядочении ($\mathbf{m} \parallel \mathbf{l}$) антиферромагнитное рассеяние должно ослабиться тоже, а при неколлинеарном антиферромагнитном упорядочении ($\mathbf{m} \perp \mathbf{l}$) — усилиться.

Из рисунка 4 четко видно, что поле 4,5 кЭ более чем наполовину ослабляет ферромагнитное рассеяние и

совершенно не влияет на антиферромагнитное рассеяние. Отсюда остается заключить, что кристалл находится в двухфазном ферро-антиферромагнитном состоянии.

К сожалению, эти выводы [34] были проигнорированы де Женом в его работе [48], где появление спонтанной намагниченности было приписано неколлинеарному антиферромагнитному упорядочению. С тех пор эта ошибочная версия повторялась очень многими авторами. Между тем, она противоречит не только нейтронографическим, но и электрическим данным. Действительно, согласно [48], такое упорядочение может установиться только в результате свободного движения носителей по кристаллу, которое означает, что кристалл находится в высокопроводящем состоянии. На самом же деле при $x < 0,15$ кристалл с ненасыщенной намагниченностью при $T = 0$ ведет себя как изолятор [49] (см. раздел 5.1).

К этому следует добавить, что имеются экспериментальные данные (см. раздел 5.1), согласно которым двойной обмен между ионами Mn, на котором основана теория [48], на самом деле отсутствует в манганитах, так как дырки в них движутся не по ионам Mn, а по ионам кислорода.

Между тем, сейчас получены и данные ФМР, подтверждающие неоднородное состояние эпитаксиальных пленок $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{MnO}_{3-y}$ ($\text{A} = \text{Ln}, \text{Nd}$; $\text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): они состоят из высокопроводящих областей с сопротивлением меньше 10^{-2} Ом см и низкопроводящих областей с сопротивлением в 100 и более раз выше [30].

Недавно получено также подтверждение существования ферромагнитных микрообластей диаметром 7–10 нм при температурах ниже 30 К в пленках $\text{R}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_2$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Pr}$) с дефицитом кислорода [10]. Эти спиновые кластеры приводят к возникновению у пленок суперпарамагнитных свойств, которые проявляются 1) в увеличенной разности между намагниченностями при охлаждении образца в поле и без него; 2) в резком спаде второй из них при низких температурах; 3) в сильно увеличенном значении парамагнитной температуры Кюри; 4) в резком спаде коэрцитивной силы при низких температурах с ростом T .

Еще раньше было установлено [39, 40], что при малых x парамагнитная температура Кюри θ системы La–Ca–Mn–O с ростом x быстро возрастает, а температура Нееля остается практически неизменной. Автор работ [39, 40] совершенно справедливо указывает, что это свидетельствует о существовании ферромагнитных областей внутри кристалла, которые не взаимодействуют друг с другом. Действительно, как было показано в [47, 50], если полупроводник невырожденный, то вокруг неионизированных доноров или акцепторов образуются намагниченные области, сильно увеличивающие θ , но практически не влияющие на T_N . Неизменность T_N , установленная в работах [39, 40], свидетельствует о том, что упорядочение в основной части кристалла с точностью до врожденного слабого ферромагнетизма остается коллинеарным антиферромагнитным, хотя в [39, 40] оно считается неколлинеарным антиферромагнитным с моментом, растущим с концентрацией дырок.

Следует отметить, что существуют и другие данные магнитных измерений, которые заведомо нельзя объяснить в терминах неколлинеарного антиферромагнитного упорядочения, но которые, возможно, удастся объяснить

двухфазностью состояния. Так, в [39, 40] исследование ЯМР на Mn^{55} показало, что при $x < 0,175$ спектр состоит из двух частей, а для образцов с $x = 0,2$ и $x = 0,3$ — из одной части, которая отождествляется с линией, суженной благодаря трансляционному движению электронов по ионам Mn, и потому связывается с высокой проводимостью этих кристаллов. Но тогда остается непонятным существование двух пиков в предполагаемой области неколлинеарности, которая должна была являться как раз следствием трансляционного движения носителей заряда по кристаллу и потому быть однотипной по свойствам с ферромагнитной областью.

Точно также трудно объяснить результаты по ЯМР на ядрах ^{139}La в работе [51], в которой наблюдалось большое поле на этих ядрах в $La_{0,9}Na_{0,1}MnO_3$ даже после исчезновения намагниченности кристалла (эта работа развивает исследования [52]).

В заключение следует сказать, что против неколлинеарного антиферромагнитного состояния есть также возражения и теоретического характера. Как показано в разделе 6.8, такое состояние в антиферромагнитном проводнике с двойным обменом, во-первых, может быть энергетически выгоднее коллинеарных структур только при достаточно больших концентрациях носителей, а вторых, оно неустойчиво относительно электростатических флуктуаций, заставляющих переходить кристалл в неоднородное состояние. Каким должно быть это состояние, может решить только детальное исследование этого вопроса. В частности, оно может соответствовать разбиению на ферромагнитные области, в которых сосредоточены все носители заряда, и коллинеарные антиферромагнитные области, в которых носителей нет (электронное разделение фаз, см. раздел 4.1).

3.3. Ферромагнитное состояние замещенных манганитов лантана

При достаточно высоких степенях легирования ($x = 0,2-0,6$; см. рис. 3) соединения $La_{1-x}D_xMnO_3$ становятся полностью ферромагнитными. Температуры Кюри T_C зависят от состава. Например, для $D = Ca$ с $x = 0,3$ эта температура равна 250 К [39]. Для $D = Sr$ в интервале от $x = 0,25$ до 0,5 величина T_C от x зависит слабо, будучи близка к 350 К [42], а для $D = Pb$ она достигает максимального значения 370 К при $x = 0,4$ [53].

Чисто ферромагнитные материалы можно получить и без легирующих добавок путем создания нестехиометрических составов. Так, ферромагнитен $LaMnO_{3,11}$, имеющий T_C около 160 К [54, 55]. К ферромагнетизму приводит и недостаток La: эпитаксиальные тонкие пленки $La_{1-x}MnO_{3-y}$, осажденные на подложке $SrTiO_3$, ферромагнитны уже при $x = 0$. Но с ростом дефицита La температура Кюри свежесаженных пленок возрастает от 135 К при $x = 0$ до 265 К при $x = 0,33$. Отжиг в атмосфере кислорода поднимает температуру Кюри почти до комнатной [9, 56].

Исследования зависимости T_C от давления P были проведены в [57]. В монокристаллах $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ они показали, что в интервале $0,15 \leq x \leq 0,5$ температура T_C растет с давлением. Однако сдвиг T_C зависит от x : $d \ln T_C / dP \approx 0,065$ ГПа⁻¹ при $x = 0,15$ и только 0,005 ГПа⁻¹ при $x = 0,4-0,5$.

В [20] проведены исследования магнитно-однородных пленок $La_{0,67}Ba_{0,33}MnO_3$ в полностью ферромагнитном состоянии. Намагниченность при низких температу-

рах падает с ростом температуры по закону Блоха $T^{3/2}$. Это свидетельствует о том, что магнотны в них являются четко определенными элементарными возбуждениями.

Как показано в [58], в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ концентрационный переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние с ростом x происходит скачком при $x = 0,5$. Намагниченность такого состава при $T \rightarrow 0$ в поле 1 Тл мала, не меняясь заметно до 200 К. Однако при дальнейшем росте T намагниченность проходит через высокий максимум в районе 220 К, а затем убывает, как это и должно быть в парамагнитном состоянии. При обратном температурном ходе намагниченность после достижения 220 К продолжает расти почти до 170 К, а затем резко падает, замыкая петлю гистерезиса вблизи 125 К. Наряду с гистерезисом намагниченности в этом образце наблюдается и гистерезис сопротивления.

Описанное выше поведение намагниченности означает, что при низких температурах этот материал антиферромагнитен, а при повышении температуры обнаруживает фазовый переход первого рода в ферромагнитное состояние, характеризуемый очень широкой петлей гистерезиса. Факт существования ферромагнитного состояния при высоких температурах подтверждается почти полностью насыщением намагниченности в поле 2 Тл, когда она достигает 70 % от значения насыщения. Антиферромагнитное упорядочение при низких температурах установлено нейтронографическими исследованиями.

Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют об аномально сильной связи между магнитной подсистемой и решеткой в манганитах лантана. Так, в [59] при исследовании $La_{0,60}Y_{0,07}Ca_{0,33}MnO_3$ обнаружено аномально большое тепловое расширение решетки с пиком в точке T_C , которое подавлялось приложенным магнитным полем.

Особенно заметна магнитно-решеточная связь при некоторых выделенных степенях замещения. Так, согласно [39, 40], охлаждение $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ в магнитном поле от комнатной температуры до температуры жидкого азота в узком интервале значений x около 17,5 % приводит к появлению в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ заметной наведенной анизотропии. Это может свидетельствовать о зависимости кооперативного эффекта Яна–Теллера от магнитного упорядочения.

Согласно [60], в $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ с $x = 0,17$ кристаллическая структура может меняться магнитным полем — при низких температурах необратимо, а при высоких температурах обратимо — с орторомбической на ромбоэдрическую. Следует заметить, что такое значение x как раз соответствует переходу от полупроводниковой к металлической проводимости в области низких температур [42, 49].

Другая выделенная точка — это $x = 0,5$, где кристалл "выбирает" между ферромагнитным и антиферромагнитным упорядочением. При понижении температуры ниже T_C в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ происходит эффект Яна–Теллера с резким уменьшением постоянной решетки вдоль оси b и увеличением вдоль осей a и c , однако без изменения объема элементарной ячейки. Искажение решетки в самой точке T_C с резким уменьшением всех ее постоянных обнаружено при $x = 0,25$. Там относительное изменение объема достигает очень большой величины 0,13 %, что связывается авторами [61] с изменением типа проводимости в этой точке.

В [62] при анализе данных магнитных измерений по кристаллам рассматриваемой системы был сделан вывод, что косвенный обмен в этой системе хорошо описывается теорией РККИ. В то время такой вывод казался парадоксальным, поскольку, если дырки находятся в состояниях типа Mn^{4+} , условия применимости теории РККИ для них заведомо не выполнены. Однако уже упоминавшиеся результаты (раздел 5.1), согласно которым дырки движутся по ионам кислорода, при больших концентрациях дырок делают такую ситуацию вполне реалистичной. Если же дырки действительно движутся по ионам Mn^{4+} , то косвенный обмен в такой системе описывается при помощи теории, развитой в [47, 63] (частично она изложена в разделе 6.6).

4. Гигантское магнитосопротивление при ферро-антиферромагнитном разделении фаз и зарядовом упорядочении

Прежде чем проанализировать природу разделения фаз в манганитах лантана, целесообразно проанализировать разделение фаз как физическое явление. Прежде всего следует указать, что существует тривиальное врожденное разделение фаз из-за химической неоднородности образца, например из-за неоднородности распределения по нему примесных атомов, возникшей в момент его синтеза и замороженной при его охлаждении. Такое разделение фаз не подвержено влиянию внешних факторов (температура или магнитное поле) и потому является фиксированным индивидуальным свойством каждого конкретного образца.

Однако существует и нетривиальное термодинамически равновесное разделение фаз, изменяемое внешними воздействиями и потому управляемое. Известны два механизма такого обратимого разделения фаз в вырожденных магнитных полупроводниках: электронное, происходящее при замороженных положениях примеси [47, 63–66], и магнитопримесное, происходящее путем диффузии примесных атомов [65–69]. Оба они связаны здесь с тем, что ферромагнитное упорядочение более энергетически выгодно для носителей заряда, чем антиферромагнитное [47]. Поэтому они стремятся установить ферромагнитное упорядочение. Но сделать это во всем кристалле можно только при достаточно высокой концентрации носителей. Если она недостаточна для этого, то все носители могут собраться в отдельных областях кристалла и установить там ферромагнитное упорядочение. Остальная часть кристалла остается изолирующей и антиферромагнитной.

4.1. Электронное разделение фаз.

Рекордное магнитосопротивление

В случае электронного разделения фаз сосредоточение носителей в части кристалла, где они вызывают появление ферромагнитного упорядочения, приводит к взаимному зарядению фаз, так как ионизованная донорная или акцепторная примесь с зарядом, противоположным носителям, в отличие от них распределена равномерно по кристаллу. Таким образом, появляются сильные кулоновские поля, стремящиеся перемешать друг с другом области ферромагнитной и антиферромагнитной фаз, чтобы понизить кулоновскую энергию системы.

При относительно небольших концентрациях носителей высокопроводящие ферромагнитные области образуют отдельные, не соприкасающиеся друг с другом капли внутри изолирующей антиферромагнитной матрицы (рис. 5а). Так как они разделены изолирующими прослойками, кристалл в целом при $T = 0$ является изолятором (с точностью до токов, возникающих в результате туннелирования носителей между каплями).

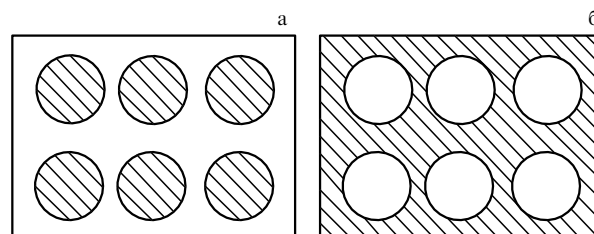


Рис. 5. Двухфазное состояние вырожденного антиферромагнитного полупроводника: (а) изолирующее, (б) проводящее (заштрихована ферромагнитная часть, не заштрихована антиферромагнитная часть кристалла) [64].

По мере роста концентрации носителей объем ферромагнитной фазы увеличивается, и, начиная с некоторой критической концентрации n_p , ферромагнитные капли приходят в контакт друг с другом, т.е. наступает перколяция ферромагнитного упорядочения и электронной жидкости. Тем самым, происходит концентрационный переход изолятор–металл. При дальнейшем росте концентрации геометрия двухфазного состояния радикально изменяется: ферромагнитная область из многосвязной превращается в односвязную, т.е. антиферромагнитная фаза представляет собой изолированные друг от друга капли внутри ферромагнитной матрицы (рис. 5б). Наконец, при еще более высокой концентрации носителей весь кристалл становится ферромагнитным.

Такое разделение фаз осуществляется в сильнолегированных антиферромагнитных полупроводниках EuSe и EuTe (см. экспериментальные доказательства этого в [47,65,66]). В частности, оно приводит не просто к гигантскому, а к супергигантскому магнитосопротивлению. Особенно ярко это проявилось в случае EuSe, который является изотропным метамагнетиком с очень малым полем перехода в ферромагнитное состояние [47]. При средней концентрации электронов проводимости несколько ниже 10^{19} см^{-3} основная часть кристалла при температурах ниже 5 К антиферромагнитна, и все электроны сосредоточены в изолированных друг от друга ферромагнитных каплях (конфигурация рис. 5а). Сопротивление такого образца превышает 10^7 Ом см .

Однако уже поле 10 кЭ понижает сопротивление до 10^{-2} Ом см , т.е. на 9 порядков (рис. 6а). Происходит это из-за перехода всего кристалла в ферромагнитное состояние, в результате чего электроны проводимости, запертые ранее в каплях, разливаются по всему кристаллу. По-видимому, в этом случае достигается абсолютный рекорд изотропного отрицательного магнитосопротивления ($\delta_H \sim -10^{11} \%$). В случае конфигурации рис. 5б, осуществляющейся при больших концентрациях электронов, и сопротивление, и магнитосопротивление типичны для вырожденного ферромагнитного полупро-

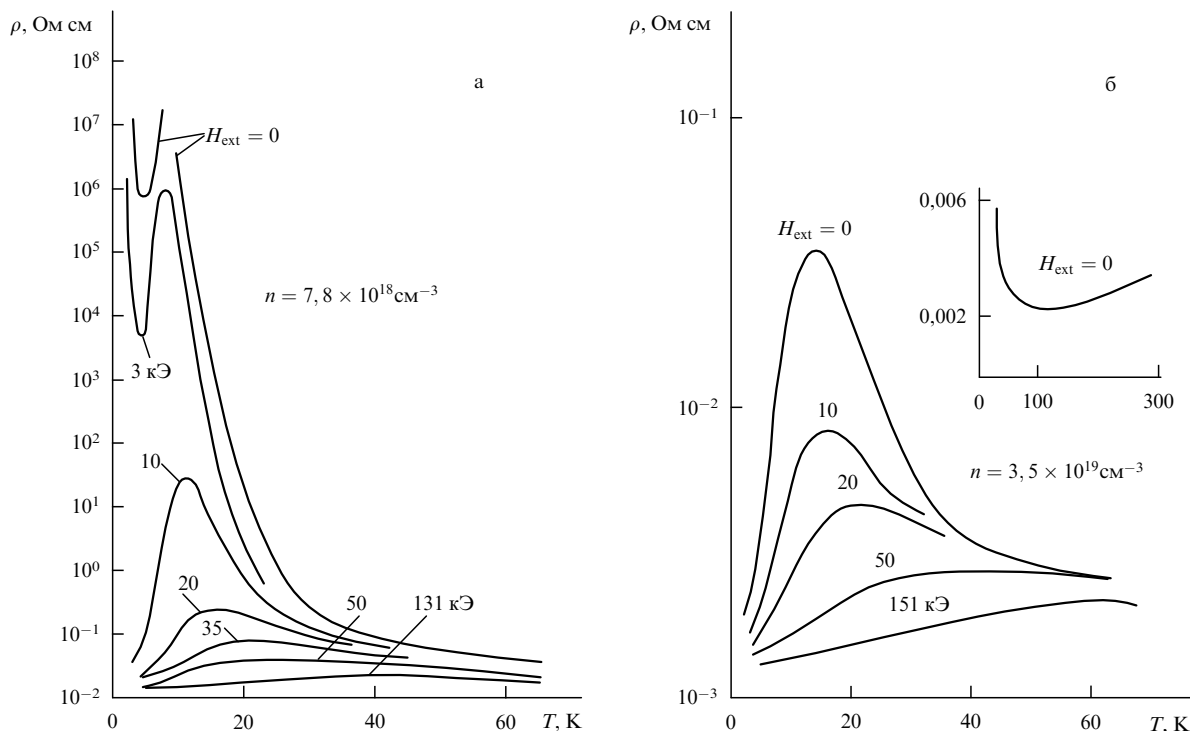


Рис. 6. Сопротивление ρ при разных полях H_{ext} как функция температуры T для образцов EuSe с двумя различными концентрациями n электронов проводимости при 297 К [3].

водника: сопротивление обнаруживает пик вблизи T_C , а поле 10 кЭ понижает его в 5 раз (рис. 6б). Представленный на рис. 6а переход изолятор–металл в поле одно-типен с изображенным на рис. 7.

Следует упомянуть и гигантское магнитосопротивление EuTe, находящегося в состоянии типа изображенного на рис. 5а, в слабых полях: при 4,2 К поле меньше 200 Э понижает сопротивление образца вдвое [70]. Эффект можно объяснить тем, что магнитное поле приводит к росту размеров ферромагнитных капель и тем облегчает туннелирование электронов между ними.

Кроме того, оно ориентирует одинаково моменты различных капель, что тоже облегчает туннелирование. Наконец, поле стремится разрушить ферромагнитные капли [47]. Потому оно повышает энергию электронов в каплях и облегчает тем самым их переход в делокализованное состояние (зона носителей в антиферромагнитной части кристалла). Туннельные переходы, а следовательно, связанное с ним магнитосопротивление не обращаются в нуль даже при $T = 0$.

Следует подчеркнуть, что такое двухфазное состояние является основным состоянием кристалла и при повышении температуры разрушается. Тогда кристаллы, находившиеся при $T = 0$ в изолирующем состоянии типа, показанного на рис. 5а, переходят в высокопроводящее состояние, так как перестают существовать изолирующие области.

4.2. Примесное разделение фаз

Альтернативой электронному разделению фаз является магнитопримесное разделение фаз, которое обусловлено двумя факторами одновременно:

1) Взаимодействие друг с другом примесных донорных или акцепторных атомов, в результате которого из них образуется "примесный металл", т.е. происходит

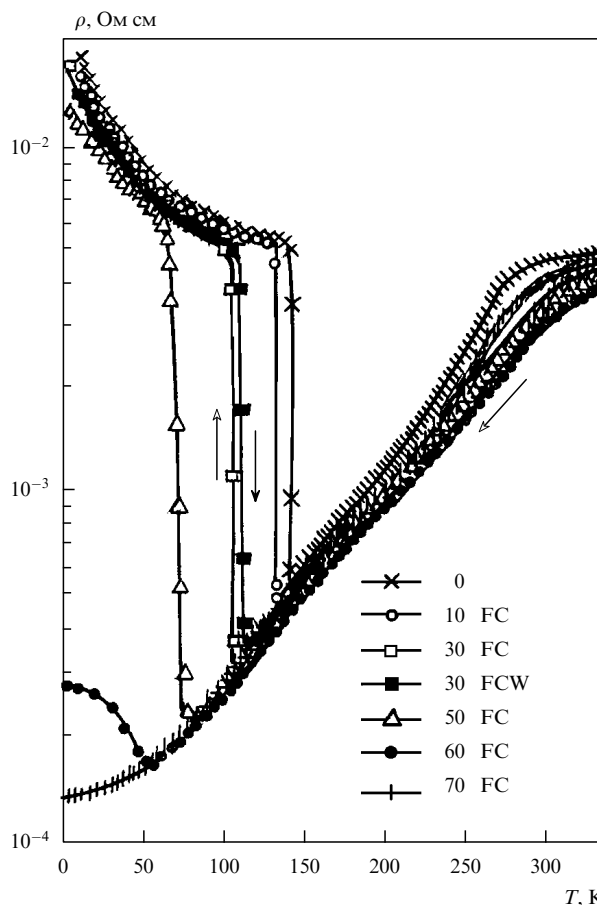


Рис. 7. Температурная зависимость сопротивления $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ в магнитном поле. Результаты получены при охлаждении образца от 330 К до 4,2 К в различных магнитных полях (в кЭ). Для поля 30 кЭ представлены обе кривые, соответствующие охлаждению в поле (FC) и отогреву охлажденных в поле образцов (FCW) [73].

делокализация носителей заряда по хорошо известному механизму Мотта. При этом в полной аналогии с обычным металлом возникает тенденция установить такое расстояние между примесными атомами, чтобы их полная энергия была минимальна. Если средняя концентрация примесных атомов по кристаллу меньше такой оптимальной концентрации, то им энергетически выгодно собраться в определенной части кристалла, а в остальной части кристалла их тогда не останется.

2) То же стремление носителей установить ферромагнитное упорядочение, что и при электронном разделении фаз, заставляет электроны или дырки собраться вместе. Однако здесь вместе с ними в какой-то части кристалла собираются и "породившие" их примесные атомы.

Существенным отличием примесного разделения фаз от электронного является отсутствие взаимного заряжения фаз, так как заряды носителей скомпенсированы зарядами протиффундировавших вместе с ними примесных ионов. В результате области ферромагнитной фазы могут быть достаточно большого размера и даже при малых концентрациях носителей. Но здесь размеры областей фаз лимитируются упругими силами, не позволяющими, например, кристаллу обычных размеров распасться только на две области разных фаз. Поэтому здесь тоже по мере роста концентрации носителей должно происходить изменение топологии высокопроводящей ферромагнитной фазы при некоторой концентрации протекания n_p с концентрационным фазовым переходом из изолирующего в высокопроводящее состояние.

В принципе, магнитное поле и при примесном разделении фаз должно увеличивать размеры ферромагнитных областей, облегчая туннелирование электронов между ними. Поэтому и здесь сам факт разделения фаз является одним из механизмов отрицательного магнитосопротивления.

При повышении температуры двухфазное состояние должно разрушаться, и распределение примеси по кристаллу должно стать однородным. Таким образом, средняя концентрация примеси в кристалле будет ниже, чем была локальная концентрация в областях, обогащенных примесью. Между тем, делокализация электронов доноров или дырок акцепторов может происходить только при достаточно больших концентрациях примеси. Поэтому, в принципе, возможна ситуация, когда при разрушении изолирующего двухфазного примесного состояния типа рис. 5а кристалл не переходит в высокопроводящее состояние. Действительно, если концентрация примеси в обогащенных областях была достаточна для ее металлизации, то после разрушения двухфазного состояния она может оказаться для этого недостаточной.

Впрочем, она может оказаться и достаточной для металлизации, и тогда разрушение двухфазного состояния приведет к переходу кристалла в высокопроводящее состояние. В случае ситуации, изображенной на рис. 5б, изменения металлического типа проводимости при разрушении двухфазного состояния не происходит.

Разумеется, для реализации примесного разделения фаз необходимо, чтобы коэффициент диффузии примеси при актуальных температурах был достаточно велик. Имеются прямые экспериментальные данные о высоком коэффициенте диффузии кислорода в ряде перовскитов, где он при комнатных температурах может достигать значений $\sim 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, обеспечивающих быструю диф-

фузию при этих температурах. Более того, в перовските $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ разделение кристалла на области, обогащенные и обедненные кислородом, происходит даже при 265 К. Существует большое количество других ВТСП, в которых обнаружено примесное разделение фаз (см. [65, 66]).

4.3. Природа разделения фаз в замещенных манганитах

Относительно природы двухфазного состояния в манганитах лантана марганца следует сказать, что, как отмечалось в [34], обе фазы не отличаются друг от друга по своей кристаллографической структуре. Таким образом, они должны различаться либо по содержанию примеси, либо по концентрации носителей. Далее, вряд ли можно приписать ферромагнитную фазу образованию в ней комплексов ионов Mn^{4+} , так как обмен между ними антиферромагнитен, о чем свидетельствует тип магнитного упорядочения в CaMnO_3 . Но повышенное содержание носителей заряда не означает появления таких ионов. Если дырки действительно движутся по ионам Mn (а это сейчас ставится под вопрос, см. [71]), то это означает, что ионы Mn находятся в однородном состоянии с валентностью промежуточной между 3 и 4. В связи с этим представляется странным утверждение, сделанное в [16], что обнаружено электронное разделение фаз для состояний Mn^{3+} и Mn^{4+} , приводящее к неоднородному состоянию со смешанной валентностью.

Далее, можно однозначно заключить, что ферромагнитная фаза является высокопроводящей, а антиферромагнитная — изолирующей. Это очевидно из сравнения близких друг к другу данных по проводимости $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [42, 49] (рис. 8) и данных по намагниченно-

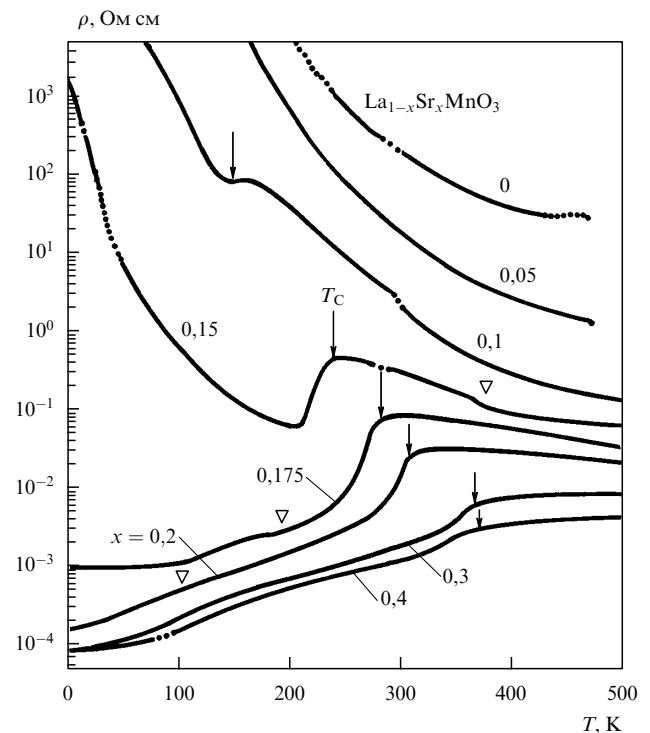


Рис. 8. Температурные зависимости сопротивления кристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Стрелками отмечены точки Кюри. Аномалии, обозначенные светлыми треугольниками, связаны со структурными превращениями [42].

сти того же материала [34, 49], очень сходных с представленными на рис. 3. Очевидно, в области, где намагниченность невелика, и основная часть кристалла антиферромагнитна, он ведет себя как изолятор. Когда же его намагниченность велика, велика и его проводимость.

Используя данные из раздела 4.2, согласно которым при малых x ферромагнитные области занимают меньшую часть объема, остается заключить, что здесь осуществляется ситуация, изображенная на рис. 5а, т.е. соответствующая изолирующему состоянию. С ростом же x независимо от механизма возникновения двухфазного состояния должно наступить протекание дырочной жидкости и состояния ферромагнетизма с возникновением топологии рис. 5б. Таким образом, образцы должны переходить в высокопроводящее состояние еще до достижения полной намагниченности, как и наблюдается в эксперименте (см. рис. 3 и 8). Как уже указывалось, такой концентрационный переход изолятор–металл не объясним в рамках гипотезы о неколлинеарном антиферромагнетизме.

К сожалению, неясен механизм разделения фаз в манганитах лантана. Если допустить, что оно электронное, то нужно объяснить следующие факты. 1) На кривых зависимости сопротивления от температуры (см. рис. 7) отсутствует резкий переход из низкопроводящего в высокопроводящее состояние с ростом T , который характерен для электронного разделения фаз (рис. 6а). 2) Области различных фаз настолько велики, что они дают резкие пики рассеяния нейтронов, наблюдавшиеся в [34] (см. рис. 4). В случае электронного разделения фаз вдали от концентрации перколяции n_p размеры капель неосновной фазы малы, и они не могут дать четких пиков, а могут привести только к малоугловому рассеянию нейтронов.

Ответы могут быть таковы. Во-первых, исследования проводимости манганитов проводились не до очень высоких температур, и переход изолятор–металл может быть расположен выше. Во-вторых, вблизи концентрации протекания, которой соответствует рис. 4, области обеих фаз могут иметь большие размеры. Поэтому необходимы более детальные экспериментальные исследования этих материалов.

Косвенным доводом в пользу электронного разделения фаз является аномально большое значение магнитосопротивления системы La–Ca–Mn–O с ее антиферромагнитной стороны, обнаруженное в [4]: оно на несколько порядков больше, чем у чисто ферромагнитных материалов. Были достигнуты значения δ_H равные $-830\ 000\ %$ при 125 К и $-10^8\ %$ при 57 К. Последнее значение лишь на 3 порядка ниже, чем рекордное магнитосопротивление EuSe.

Что же касается гипотезы об обратимом примесном разделении фаз, то вряд ли это может касаться легирующей двухвалентной примеси. Например, представляется сомнительным высокое значение коэффициента диффузии Са, поскольку его атомный радиус велик — 197,3 пм. Однако атомный радиус кислорода гораздо меньше — только 66 пм [36]. Поэтому можно высказать гипотезу, что введение в LaMnO₃ атомов Са приводит к примесному разделению фаз по кислороду [72а].

Области, обогащенные кислородом, должны тогда обладать повышенной концентрацией носителей, так как и избыточный кислород, и Са работают как акцепторы. Области же, обедненные кислородом, дол-

жны обладать свойствами компенсированных полупроводников, так как дефицит кислорода означает появление в них доноров. Рекомбинация электронов неионизованных доноров с дырками неионизованных акцепторов должна приводить к исчезновению носителей заряда. Потому области с дефицитом кислорода должны иметь низкую проводимость и антиферромагнитное упорядочение.

Таким образом, здесь должны быть две физические причины разделения фаз по кислороду: 1) в обедненной им области должен иметь место выигрыш в энергии за счет рекомбинации электронов и дырок; 2) в обогащенной им области выигрыш в энергии происходит за счет установления ферромагнитного упорядочения.

Разумеется, эта гипотеза нуждается в экспериментальной проверке. Однако сказанное выше согласуется с прямыми экспериментами по La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_{3+y}, который ферромагнитен при $y = 0$, но антиферромагнитен и изолирующ при $y = -0, 2$ [72б].

Остается только обсудить возможность необратимого разделения фаз, вызванного неравномерным распределением примеси по кристаллу, т.е. несовершенством технологии. Но трудно допустить, чтобы почти за полвека, прошедшего с появления этих материалов [45,49], эта технология, над которой работают многочисленные исследователи, не улучшилась. Далее, свойства кристаллов, приготовленных различными авторами различными методами, очень близки друг к другу. Например, почти у всех переход от полупроводникового режима к металлическому происходит при $x = 0, 175$ (например, [42, 45]). Это означает независимость свойств от биографии образца.

И наконец, как было установлено в [30], области различных фаз отличаются друг от друга по проводимости более чем на два порядка. Вряд ли такое чрезвычайно неоднородное распределение примеси возникает из-за дефектов технологии, а не по глубоким физическим причинам типа тех, которые приводят к обратимому разделению фаз.

Таким образом, вопрос о природе разделения фаз в манганитах лантана еще ждет своего экспериментального решения.

4.4. Переход изолятор–металл в манганитах праезодима, индуцированный магнитным полем

Как было описано в разделе 4.1, магнитное поле вызывает резкий переход некоторых образцов EuSe из изолирующего в высокопроводящее состояние: в поле 1 Тл скачок проводимости может достигать 9 порядков, а упорядочение в кристалле меняется с антиферромагнитного на ферромагнитное. Сходные явления наблюдаются и в манганитах праезодима.

В [73, 74] был исследован Pt_{0,5}Sr_{0,5}MnO₃. При низких температурах он антиферромагнитен, а около 140 К обнаруживает фазовый переход первого рода в ферромагнитное состояние (см. рис. 7). В низкотемпературной фазе его проводимость растет с температурой, как у невырожденных полупроводников, хотя ее значение того же порядка, что у вырожденных полупроводников. В точке перехода проводимость возрастает скачком примерно в 10 раз и дальше спадает с ростом температуры, приближаясь к низкотемпературному значению. При температурах ниже 140 К антиферромагнитную фазу можно перевести в ферромагнитную внешним

магнитным полем. Если это поле превышает 7 Тл, то кристалл при любых температурах находится в ферромагнитном состоянии. При $T \rightarrow 0$ поле 7 Тл увеличивает проводимость на два порядка ($\delta_H \sim -10^4\%$). Такой скачок проводимости на грани того, при котором можно говорить о переходе изолятор–металл, индуцированном магнитным полем.

Истинный переход изолятор–металл, индуцированный магнитным полем, наблюдался в $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [75–81]. При $x = 0,3$ в материале наблюдается несколько фазовых переходов [78]. При 200 К изменяется симметрия кристаллической решетки, при 140 К устанавливается коллинеарное антиферромагнитное упорядочение так называемого SE-типа, когда чередуются друг с другом ферромагнитные и антиферромагнитные плоскости, и моменты наиболее близких друг к другу ферромагнитных плоскостей противоположны. Ниже 110 К у кристалла появляется ненасыщенная спонтанная намагниченность, что интерпретируется в [78] как переход к неколлинеарной антиферромагнитной структуре.

Эти выводы основывались на анализе нейтронографических данных и намагниченности. Ферромагнитному дальнему порядку соответствуют рефлексы с вектором рассеяния $\mathbf{q} = (h, k, 0)$ при h и k целых, а $h + k$ четном. При понижении температуры интенсивность рефлекса (1, 1, 0) уменьшается ниже ≈ 200 К, когда, по мнению авторов этой работы, образуется сверхрешетка ионов Mn^{4+} с одновременным слабым искажением симметрии кристалла в целом. Последнее объясняет возникновение рефлексов с индексами, слегка отличающимися от целочисленных. Ферромагнитные рефлексы резко усиливаются ниже ≈ 110 К, когда у кристалла появляется намагниченность.

Что же касается антиферромагнитных рефлексов для SE-структуры, то им соответствуют векторы рассеяния нейтронов $((2n + 1)/2, (2m + 1)/2, 0)$ и $(n, (2m + 1)/2, 0)$, где n и m — целые числа. Их интенсивности резко возрастают при 140 К и продолжают расти до самых низких температур.

Однако, если допустить, что во всем кристалле установилось скошенное антиферромагнитное упорядочение, то величина магнитного момента на ячейку оказалась бы равной $2,36\mu_B$, в то время как у ионов Mn ожидается момент $3,7\mu_B$. Чтобы объяснить это расхождение, делается предположение, что из-за неравенства концентраций ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} часть кристалла находится в состоянии спинового стекла, т.е. что кристалл неоднороден.

При 4,2 К поле 4 Тл устанавливает насыщенное ферромагнитное упорядочение. Одновременно кристалл испытывает переход из изолирующего состояния в высокопроводящее. Исследование поведения нейтронографических рефлексов в поле показывает, что интенсивность ферромагнитного рефлекса (1, 1, 0) растет с полем, достигая насыщения при 4 Тл. Антиферромагнитный же рефлекс (1/2, 1/2, 0), наоборот, в этом поле исчезает. Ослабляются также рефлексы (2, 1; 5, 0), соответствующие искаженной кристаллографической структуре.

Более детально сопротивление и магнитосопротивление составов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в интервале значений $0,3 \leq x \leq 0,5$ было исследовано в [79], где было обнаружено, что там можно говорить об истинном переходе изолятор–металл под действием поля. Сопротивление

всех образцов при 300 К имеет порядок 10^{-2} Ом см, но при понижении температуры до 100 К оно возрастает на 6–7 порядков. Поле 6 Тл не меняет полупроводникового характера роста сопротивления при понижении T до 100 К у образца с $x = 0,5$. В образцах с $x = 0,35$ и $0,3$ это поле вызывает переход в высокопроводящее состояние при температурах ниже 100 К, причем скачок сопротивления при $x = 0,35$ достигает 6 порядков, а при $x = 0,3$ — 4 порядков. Оба эти состава делаются металлическими при всех температурах в поле 12 Тл. Однако состав с $x = 0,5$ в этом поле при понижении температуры сначала уменьшает свое сопротивление, а затем скачком повышает его при 160 К на три порядка, так что оно при более низких температурах становится тем же, что и при $H = 0$. Все эти составы обнаруживают сильный гистерезис в магнитном поле. Сходные результаты получены в [80, 81].

К числу материалов с похожими свойствами относятся также $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ [82] и соединения, манганитами не являющиеся — $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ [83].

Общепринята интерпретация результатов этих работ в терминах зарядового упорядочения, состоящего в следующем. Изолирующее состояние рассматриваемых материалов связано с упорядочением дырок, образующим внутри кристалла сверхрешетку. Именно, если дыркам соответствуют ионы Mn^{4+} , то эти ионы должны регулярным образом чередоваться с ионами Mn^{3+} . Причиной этому является кулоновское взаимодействие между дырками, при котором в случае узких энергетических зон должно образовываться из них что-то вроде кристалла Вигнера. Очень заманчиво объявить, что в случае $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и $x = 0,5$ ионы Mn^{4+} и Mn^{3+} чередуются в антиферромагнитном порядке. В такой картине переход из изолирующего в металлическое состояние означает плавление сверхрешетки локализованных дырок.

Однако такая модель при всем ее несомненном изяществе сильно упрощает ситуацию даже в случае материалов с $x = 0,5$. Во-первых, не все ионы Ca и аналогичные двухвалентные ионы могут играть роль акцепторов. Строго говоря, из них электроактивны только те, которые изолированы от остальных ионов Ca. Те из них, которые образуют кластеры, электроактивными не являются, т.е. число дырок может быть заметно меньше числа атомов Ca. Потому числа ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} при $x = 0,5$ не обязательно равны друг другу. Сложности с ними при $x < 0,5$ еще более очевидны.

Далее, в модели разделения зарядов не учитывается тот факт, что дырки в кристалле взаимодействуют кулоновскими силами с породившими их акцепторами. Дырка остается привязанной каждая к своему акцептору, пока не будет выполнен критерий Мотта их делокализации (58). Если он не выполнен, то сверхрешетка, предполагающая отрыв дырок от акцепторов, просто не возникает. Поэтому изолирующее состояние отнюдь не обязательно обусловлено разделением зарядов. Кстати, описанные выше результаты нейтронографических исследований [78] отнюдь не свидетельствуют о разделении зарядов при 200 К, как это считается в [78]. Они только указывают на искажение решетки.

Но сверхрешетка и не является необходимой для объяснения перехода изолятор–металл. Достаточно

учесть, что эффективная масса дырки сильно понижается при переходе из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние (см. (60), (61)). Поэтому, если в первом из них критерий (58) не выполняется, то во втором он может быть выполнен, и тогда поле должно вызывать переход из изолирующего в высокопроводящее состояние.

Наконец, возможен еще один механизм такого перехода в этих материалах — разделение фаз на высокопроводящую ферромагнитную и изолирующую антиферромагнитную типа описанного в разделе 4.1. Кстати, те же нейтронографические данные [78] можно интерпретировать не только в терминах неколлинеарного антиферромагнитного упорядочения, но и в терминах разделения фаз на ферромагнитную и антиферромагнитную. О том же свидетельствуют и результаты [10] (см. раздел 3.2). Разделение фаз позволяет и объяснить переход изолятор–металл в магнитном поле подобно тому, как это сделано в разделе 4.1 для EuSe. Таким образом, разделение фаз представляет для обсужденных здесь материалов теорию, альтернативную зарядовому упорядочению.

5. Сопротивление и магнитосопротивление манганитов лантана

5.1. Общие электрические свойства

Коль скоро описанные выше сценарии разделения фаз предсказывают концентрационный переход из изолирующего в высокопроводящее состояние, следует сравнить это предсказание с экспериментом. Согласно [49], действительно, при x меньших 0,2 система $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ведет себя как невырожденный полупроводник, а от $x = 0,2$ вплоть до $x = 0,5$ — как вырожденный полупроводник с сопротивлением типичным для таких материалов — порядка 10^{-2} – 10^{-3} Ом см (оно на несколько порядков ниже, чем у металлов).

Аналогичные результаты были получены в [14] и в [42, 84] при исследовании монокристаллов той же системы (рис. 8 [42]). При $x \leq 0,15$ кристаллы обладают проводимостью полупроводникового типа, а при $x \geq 0,175$ проводимость у них металлического типа, но вблизи T_C , как и на рис. 6б, наблюдается пик сопротивления. Таким образом, между $x = 0,15$ и $0,175$ должно происходить протекание дырочной жидкости в результате превращения высокопроводящей фазы из многосвязной в односвязную. В [42] сопротивление сопоставлено кристаллической структуре образца. Как видно из рис. 8, заметные особенности в точке изменения кристаллической структуры отсутствуют.

Пик сопротивления еще ранее был обнаружен на монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ с $0,25 < x < 0,45$ [85]. При той же температуре, близкой к $T_C = 290$ К, расположен и пик термоэдс, а термомагнитный эффект меняет знак. Считается, что низкотемпературная сторона пика соответствует металлической проводимости, а высокотемпературная сторона — полупроводниковой с энергией активации около 0,05 эВ. Сходную температурную зависимость обнаруживает и сопротивление монокристаллов $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_{3-y}$ и $\text{Nb}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_{3-y}$ [53]. Пик в районе точки Кюри свойствен и другим вырожденным ферромагнитным полупроводникам [47], и его происхождение объяснено в разделе 6 примесным рассеянием, зависящим от намагниченности.

Нужно сделать терминологическое замечание: вопреки тому, как это часто делается в литературе по манганитам лантана, повышение сопротивления в пике на десятки или даже сотни процентов и его спад при росте температуры с энергией активации, сравнимой с T_C , еще нельзя считать признаком перехода из металлического в полупроводниковое состояние. Настоящий переход металл–полупроводник означает уменьшение проводимости на несколько порядков и энергию активации проводимости, значительно превышающую тепловую энергию. Именно так обстоит дело в EuO в определенном интервале концентраций примеси: скачок сопротивления при 50 К там достигает 19 порядков, а энергия активации составляет 0,3 эВ (см. раздел 6.1).

Следует указать на существенное отличие результатов работ [42,53], а также [86] от других исследований: в этих работах получилось, что пик сопротивления точно совпадает с точкой Кюри, в то время как в других вырожденных ферромагнитных полупроводниках эти температуры близки, но не совпадают [47]. Кстати, не совпадают они и в [57, 87], где тоже исследовались монокристаллы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, и в [85, 88]. В [89] специально указано, что T_C в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ лежит выше температуры максимума сопротивления. Следует отметить, что также нет совпадения и в пленках манганитов, примером чему служат пленки $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$, имеющие T_C выше комнатной температуры при x от 0,26 до 0,4 [27].

В [16] фотоэмиссионными спектроскопическими и рентгеновскими поглощательными спектроскопическими исследованиями $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ было установлено, что выше T_C в электронном спектре существует щель, закрывающаяся при понижении температуры через T_C с ростом спектрального веса на уровне Ферми. Аналогичные результаты были получены при исследовании $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0,175$, т.е. вблизи границы концентрационного перехода изолятор–металл [89]. Спектральными исследованиями [90а] щель обнаружена и в спектре элементарных возбуждений $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с x от 0 до 0,4, но она не закрывалась и в области металлической проводимости, что представляется странным. Эти спектральные данные согласуются с шириной щели 0,2 эВ при 300 К.

Представляет большой интерес определение концентрации носителей как в двухфазном, так и в однофазном состояниях. Попытка сделать это была предпринята в [25], где измерялись продольное и поперечное сопротивление пленок $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ в перпендикулярном поле до 2 Тл. Продольное сопротивление обнаруживает резкий пик в интервале 230–270 К. Этот пик сдвигается полем, приводя к магнитосопротивлению, пик которого расположен при температуре несколько более низкой, чем пик сопротивления.

Поперечное сопротивление обнаруживает часть нечетную по полю, и она интерпретируется как сопротивление Холла. Знак эффекта Холла соответствует дыркам. Их холловская концентрация уменьшается от 290 К до температуры пика сопротивления, где она составляет 0,01 дырки на элементарную ячейку. При дальнейшем понижении температуры холловская концентрация вновь растет, достигая при низких температурах значения 0,3 дырки на ячейку. Холловская подвижность тоже меняется с температурой, но слабее, чем концентрация.

К сожалению, неясно, насколько близки эти величины к истинным, поскольку интерпретация эффекта Холла в ферромагнитных проводниках затруднена из-за собственного им аномального эффекта Холла, который может на несколько порядков превышать нормальный эффект Холла [47]. Вместе с тем, тот факт, что согласно [42, 53] сопротивление некоторых образцов ниже 10^{-3} Омсм и находится на границе между сопротивлением вырожденных полупроводников и металлов, делает правдоподобными значения концентраций из [25].

Во избежание недоразумений следует отметить, что число дырок отнюдь не равно числу введенных в кристалл двухвалентных атомов. Этот факт хорошо известен в физике сильнолегированных полупроводников: отнюдь не все введенные в кристалл примесные атомы электроактивны. Чтобы такой атом был электроактивен, необходимо, чтобы он был изолированным от остальных примесных атомов. Если же атом входит в комплексы с другими атомами, то он перестает быть электроактивным. В результате концентрация носителей заряда может быть на несколько порядков ниже, чем концентрация примесных атомов.

Коль скоро замена трехвалентного La двухвалентными атомами приводит к появлению в кристалле дырок, казалось бы естественным, что эти дырки означают появление ионов Mn^{4+} вместо ионов Mn^{3+} , поскольку именно ионы Mn^{4+} реализуются в системе $CaMnO_3$.

Однако исследование электронной структуры $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ при $0,2 \leq x \leq 0,6$ методами фотоэмиссии и рентген-поглощающей спектроскопии показывает, что состояние дырки — кислородного типа [71]. Дырки связаны антиферромагнитно с высокоспиновой конфигурацией иона Mn^{3+} . Соответственно, возбуждение пары электрон-дырка означает переход заряда с р-уровня кислорода на d-уровень Mn.

Результат [71] согласуется с результатами расчета зонной структуры системы La–Ca–Mn–O, проведенного методом самосогласованной локальной спиновой плотности [43]. Там тоже получена сильная гибридизация d-уровней марганца и р-уровней кислорода.

Но это еще не вся правда про носители тока в манганитах. Оказывается, что при $x < 0,20$ термоэдс $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ меняет свой знак с положительного на отрицательный при температурах выше T_C , что, по-видимому, означает изменение типа проводимости с дырочного на электронный. В материалах же с $x > 0,3$ изменение знака термоэдс происходит еще при ферромагнитном упорядочении [906]. Детально объяснения этого эффекта еще не дано, хотя его можно связать с разбросом в энергиях ионов Mn или O из-за хаотичности расположения легирующей примеси, приводящим к нескольким максимумам и минимумам плотности уровней внутри электронной (дырочной) зоны.

Представляет интерес, насколько влияет на электрические свойства материалов взаимодействие дырок с решеткой. Структура $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ с $x = 0,15; 0,175$ и $0,2$ меняется с орторомбической на ромбоэдральную. Как видно из рис. 8, сопротивление слабо чувствительно к этим изменениям. Вместе с тем, в пленках, исследованных в [30], обнаружено искажение решетки при температуре, соответствующей пику сопротивления.

Результаты работы [11] тоже свидетельствуют о возможной роли теплового разупорядочения решетки как причины появления электросопротивления. Соглас-

но им, при понижении температуры неупорядоченность решетки убывает гораздо сильнее, чем следует из картины дебаевских фононов. Это убывание хорошо коррелирует с температурной зависимостью сопротивления.

5.2. Гигантское отрицательное изотропное магнитосопротивление в кристаллах

Этот раздел будет посвящен наиболее интересному для технических приложений свойству рассматриваемых материалов — их гигантскому отрицательному изотропному магнитосопротивлению (ГМС), впервые обнаруженному в [91]. Обычно в качестве характеристики относительного магнитосопротивления принято брать величину $\delta_H = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(H)$. Но многие авторы используют вместо δ_H обычное относительное магнитосопротивление $\delta_0 = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$. Величина δ_H может на 2–3 порядка превосходить δ_0 .

Типичны результаты, полученные при исследовании $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ в [42, 84]. Основная черта ГМС состоит в том, что оно максимально в районе пика сопротивления при $H = 0$, т.е. вблизи T_C . Там оно непосредственно связано с подавлением этого пика полем. Действительно, все образцы обнаруживают максимум ГМС вблизи T_C (рис. 9). При $x = 0,2$, когда образец остается высокопроводящим и при $T \rightarrow 0$, ГМС при низких температурах очень мало. Однако вблизи концентрационного перехода изолятор–металл ГМС отлично от нуля даже при 78 К, когда намагниченность кристалла близка к максимально возможной в двухфазном состоянии.

Качественно сходные результаты получены и при исследовании той же системы в [14]. При $x \geq 0,13$ она обнаруживает касп ГМС с характерным значением максимального магнитосопротивления $R(0)/R(10 \text{ Тл}) = 10$. Для образца с $x = 0,1$ ГМС остается значительным далеко ниже точки Кюри 140 К. Поскольку это область двухфазного состояния, где проводимость чисто полупроводникового типа, то, как указывалось выше, большое низкотемпературное ГМС может быть связано с туннельными переходами электронов между ферромагнитными областями (см. разделы 4.1, 4.2).

Но такое объяснение, по-видимому, не универсально. Значительное низкотемпературное магнитосопротивление в том же материале наблюдалось и при $x = 0,25$, когда образец должен вести себя при $T \rightarrow 0$ как металл. При низких температурах оно росло с понижением температуры, приближаясь к $\delta_0 = -40\%$, что всего вдвое ниже максимума ГМС в районе T_C [58]. Сходное поведение наблюдалось и в ряде пленок (см. раздел 5.3). Возможно, что здесь существенную роль играет подавление полем доменной структуры или капель изолирующей фазы в двухфазном состоянии типа рис. 6б.

Анализ температурной и полевой зависимостей сопротивления привел авторов [42, 84] к заключению, что на него влияет только намагниченность M независимо от того, как достигается заданное значение намагниченности — изменением температуры или поля. В результате предложено следующее выражение, описывающее ГМС при относительно малых намагниченностях:

$$-\delta_0 = C(x) \left(\frac{M}{M_s} \right)^2,$$

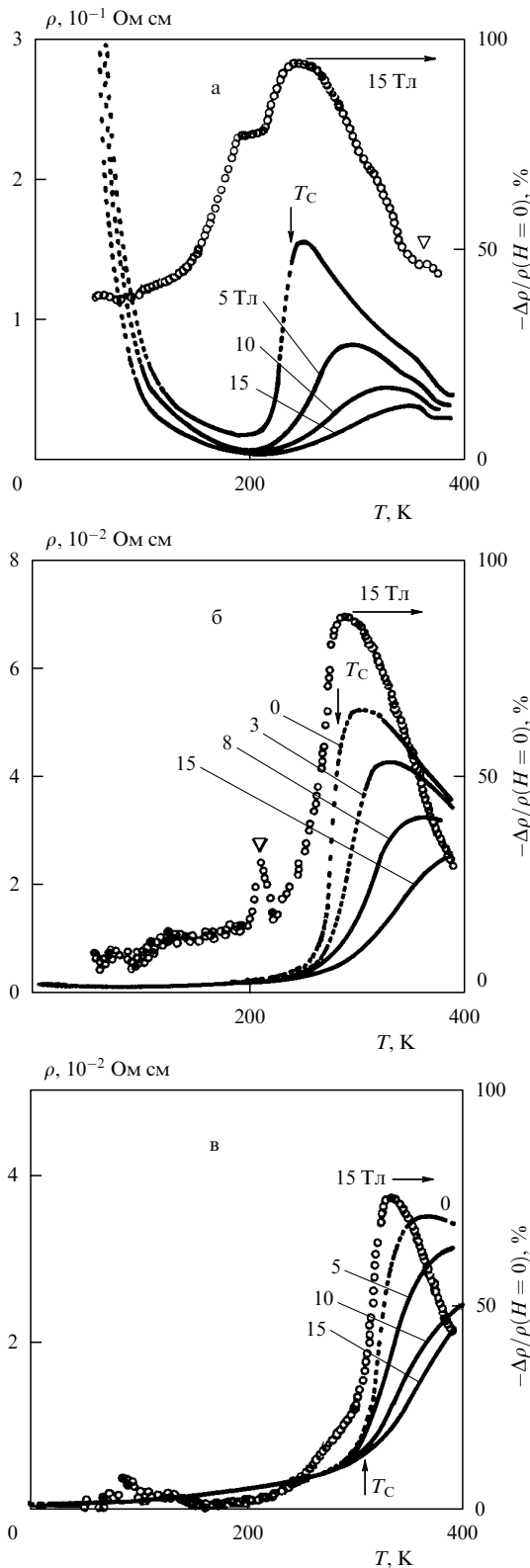


Рис. 9. Температурные зависимости сопротивления кристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в различных магнитных полях для $x = 0,15$ (а), $x = 0,175$ (б) и $x = 0,20$ (в). Светлые кружки соответствуют зависимости $-\delta_0$ в поле 15 Тл, светлые треугольники — структурным переходам [42].

где M_s — намагниченность насыщения. Константа C близка к 4 вблизи границы перехода изолятор–металл, но убывает до 1 при $x = 0,4$. В [31] тоже в попытке напрямую связать особенности сопротивления таких материалов с их намагниченностью выведено феноменологическое соотношение между этими величинами.

Большое магнитосопротивление было обнаружено в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$: в максимуме $\delta_0 = -20\%$ при $H = 1$ Тл [85]. Оно наблюдалось также в [92, 93]. В [53] было исследовано ГМС в монокристаллах $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_{3-y}$ и $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_{3-y}$. При качественном сходстве соответствующих результатов для этих материалов существенная разница состоит в том, что в первом из них магнитосопротивление остается большим и при комнатных температурах (рис. 10).

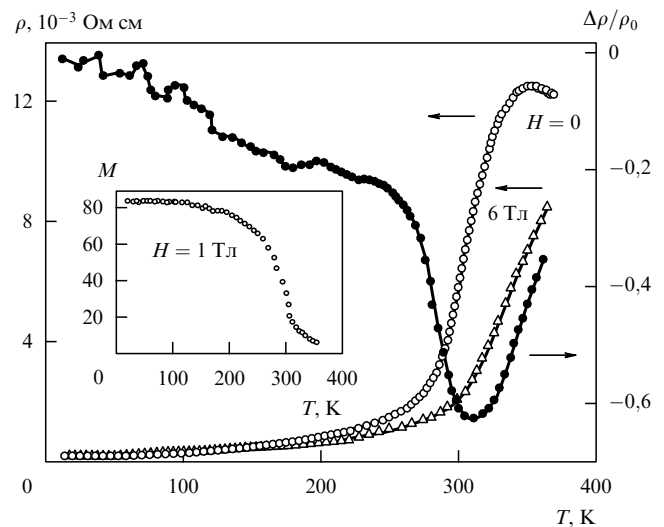


Рис. 10. Температурные зависимости сопротивления и магнитосопротивления δ_0 для монокристалла $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$. На вставке изображена температурная зависимость намагниченности M в ЭМЕ/г в поле 1 Тл для того же кристалла [53].

Как указывалось в разделе 4.4, ГМС наблюдалось не только в манганитах лантана, но и в других манганитах. Так, оно было обнаружено на монокристаллах $\text{Nd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MnO}_3$ где при 11 Тл ГМС $\delta_0 = -99\%$ [94].

И сопротивление, и магнитосопротивление манганитов весьма чувствительны к давлению. Соответствующие исследования были проведены на системе $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Sr}$) с ромбоэдральной структурой. Ниже T_C давление до 1,1 ГПа понижает ρ более чем на 60 %, но эффект менее заметен выше T_C . Для материалов под давлением ГМС составляет около $-10\% T^{-1}$ [95]. Как показали исследования монокристаллов $\text{Nb}_{0,5}\text{Sr}_{0,36}\text{Pb}_{0,14}\text{MnO}_{3-y}$, давление сильно понижает и сопротивление, и магнитосопротивление этого манганита тоже [96].

Измерения на поликристаллах дают, в общем, результаты, близкие к полученным на монокристаллах. Так, в [97] были исследованы поликристаллы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Величина δ_0 в них увеличивалась при понижении температуры T_m , при которой расположен пик ГМС: она составляла -90% при $T_m = 100$ К (это соответствует $x = 0,5$) и 72% при $T_m = 240$ К ($x = 0,1$).

5.3. Гигантское отрицательное изотропное магнитосопротивление в пленках

Гораздо более многочисленны исследования пленок. Их свойства очень сильно зависят от состава и способа приготовления. В этом отношении очень поучительна работа [21], в которой пленки $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ готовились совершенно идентичными способами, но осаждались на различных подложках. В результате одни из них были эпитаксиальными, а другие поликристаллическими, и их сопротивления различались на два порядка, сильно различались их температуры магнитных переходов и пиков сопротивления.

С другой стороны, исследование ФМР в пленках $\text{La}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_2$ показало, что свежеприготовленные пленки магнитно-неоднородны и становятся однородными только после отжига в атмосфере кислорода [20]. Насколько чувствительны свойства пленок к обработке, видно из [98], где исследовались эпитаксиальные пленки того же состава. В свежеприготовленных пленках T_C и намагниченность насыщения гораздо меньше, чем в массивных образцах. На рисунках 11 и 12 представлены сопротивление и магнитосопротивление этих пленок как функции T и H . Величина δ_0 при 300 К достигает -60% .

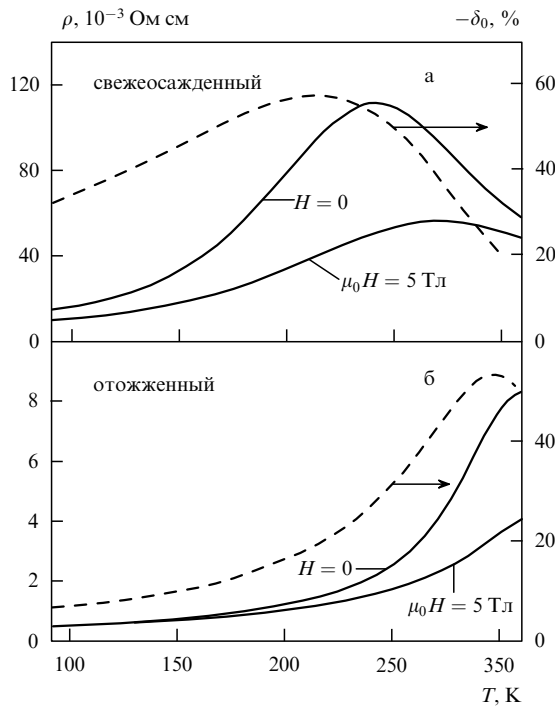


Рис. 11. Температурные зависимости сопротивления без поля и в поле 5 Тл для пленки $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_2$, свежеосажденной при 600°C (а) и после произведенного затем отжига при 900°C в течение 12 ч (б). Пунктирные линии — магнитосопротивление $-\delta_0$ [98].

В [99] были исследованы эпитаксиальные пленки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_2$ толщиной около 400 нм при $0,16 \leq x \leq 0,33$. В свежеприготовленных пленках T_C существенно ниже, а магнитный переход гораздо шире, чем в массивных образцах. Однако отжиг в атмосфере N_2 приводит к росту их T_C , момента насыщения, проводимости и ГМС по сравнению со свежеприготовленными пленками. В отожженных пленках при поле 5 Тл относительное магнитосопротивление при $x = 0,2$ достигает

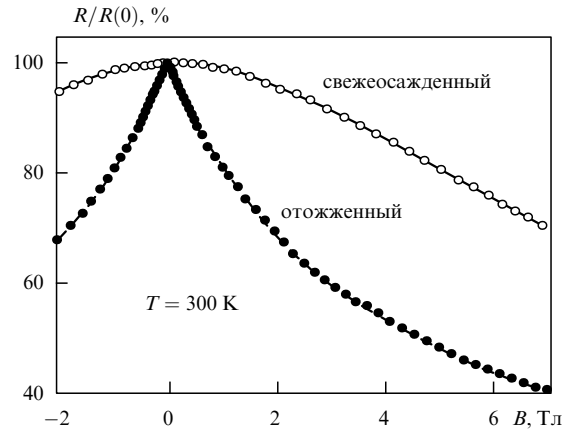


Рис. 12. Сопротивление как функция поля при 300 К для тех же образцов, что и на рис. 11 [98].

максимума $\delta_0 = -60\%$ при $T_m = 260$ К, а при $x = 0,33$ величина $\delta_0 = -35\%$ при $T_m = 330$ К. Эти температуры слегка ниже температур пиков сопротивления T_R , но выше T_C , определенной по максимальному наклону dM/dT (M — намагниченность). Например, при $x = 0,2$ $T_C = 250$ К, $T_m = 260$ К, $T_R = 290$ К.

Как видно из рис. 13, в пленке с $x = 0,16$, кроме пика ГМС в районе T_C , наблюдается низкотемпературный рост ГМС при понижении температуры, подобный наблюдаемому на монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (см. раздел 5.2). Такое явление наблюдается и в других пленках. Например, в эпитаксиальных пленках La-Ca-Mn-O большое магнитосопротивление существует даже при 5 К [8].

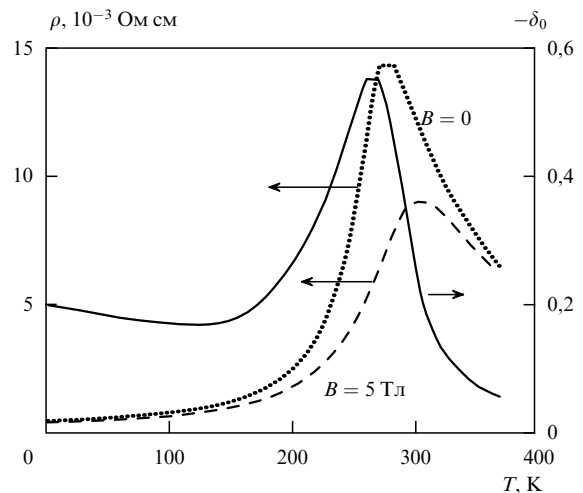


Рис. 13. Температурная зависимость сопротивления и магнитосопротивления ($-\delta_0$) отожженных тонких пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0,16$ без поля и в поле 5 Тл [99].

Если $H = 0$, при $x = 0,16$ сопротивление $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в области температур выше пика описывается экспоненциальной температурной зависимостью с энергией активации около 70 мэВ для отожженных и 100 мэВ для неотожженных пленок, что близко к значению,

полученному для керамических образцов [100]. Аналогичные выражения предложены для более широкого класса пленок в [30] (но см. раздел 5.1).

Данные по пленкам $\text{La}_{0,76}\text{Pb}_{0,24}\text{MnO}_3$, полученным радиочастотным напылением путем осаждения на Si в смешанной атмосфере $\text{Ar}-\text{O}_2$, таковы: их температура T_C равна 325 К, намагниченность при 4,2 К на 14 % ниже, чем должна была бы быть при полном насыщении. Пик сопротивления без поля расположен при $T_R = 250$ К. Их ГМС характеризуется максимальным значением $\delta_0 = -22\%$ при поле 2 Тл, достигаемым при T_R . Во всем интервале температур от 4,2 К до 300 К значение δ_0 не опускается ниже -15% , оставаясь равным -10% даже при 380 К [27]. Близкие по составу пленки $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ характеризуются величиной $\delta_0 = -40\%$ при 300 К в поле 6 Тл [101].

Как уже указывалось выше, абсолютный рекорд магнитосопротивления в материалах рассматриваемого класса был достигнут в системе $\text{La}-\text{Ca}-\text{Mn}-\text{O}$ [4]: были получены значения δ_H , равные $-830\,000\%$ при 125 К и $-10^8\%$ при 57 К.

Результаты других авторов для той же системы таковы. В [22] исследовано магнитосопротивление пленок $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ толщиной 100 нм, выращенных эпитаксиально на подложках LaAlO_3 лазерным испарением и подвергнутых затем термической обработке. Такие пленки имели кубическую структуру с постоянной решетки 0,389 нм. Температурная зависимость ГМС для свежеприготовленных пленок характеризуется пиком $\delta_H(H)$ высотой -460% около 100 К ($H = 6$ Тл). Последующий отжиг при 700°C в течение 30 мин в атмосфере O_2 сдвигает пик к 200 К и повышает его до -1400% . Дальнейшие процессы оптимизации привели к повышению δ_H до $-127\,000\%$ при 77 К, что эквивалентно $\delta_0 = -93,3\%$. Сопротивление при этом падает от 11,6 Ом см при $H = 0$ до 9,1 мОм см при $H = 6$ Тл. Большая часть этого спада происходит в слабых полях, меньших 6 Тл, что важно для практических приложений.

В [102] было обнаружено ГМС пленок $\text{La}_{0,72}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ в еще более слабых полях: при $H = 1$ Тл и 200 К величина δ_0 равна -53% .

Здесь тоже обнаружен пик сопротивления при $H = 0$, который лежит при более высокой температуре, чем пик ГМС при 190 К. Пик ГМС лежит обычно на левой стороне пика сопротивления при температуре, где сопротивление составляет примерно половину пикового значения и где намагниченность еще значительна. Этот результат качественно согласуется с [99].

Ионы La в обсуждаемом манганите можно заменять другими трехзарядными ионами редких земель. Анализ этих материалов приводит к выводу [5, 103], что с уменьшением радиуса иона, замещающего La, понижаются температуры магнитного упорядочения и пика магнитосопротивления, а его высота увеличивается. При этом имеется в виду, что радиус ионов La превосходит радиус ионов Pr, а тот превышает радиус ионов Y.

В принципе, высоким магнитосопротивлением обладают и нелегированные материалы с дефицитом La: $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,33$). Все пленки, нанесенные на подложку SrTiO_3 , ферромагнитны [9, 56]. После отжига в атмосфере кислорода величина δ_H в поле 4 Тл достигала при комнатной температуре -130% .

В некоторых пленках наблюдался эффект памяти ГМС. В $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_2$ происходит линейный рост проводимости при первоначальном приложении поля. При температурах существенно ниже температуры пика сопротивления T_R пленка переходит в высокопроводящее состояние ($|\delta_H| > 10^3$), и это состояние остается даже после снятия поля. Вернуть пленку в исходное состояние можно только отогревом до T_R . При этом намагниченность обнаруживает только слабый гистерезис [19, 104].

6. Теория кинетических явлений в вырожденных ферромагнитных полупроводниках

6.1. Качественная картина магнитопримесных рассеяния и локализации носителей заряда

При интерпретации особенностей ферромагнитных полупроводников, рассмотренных в разделах 5.1 и 5.2, следующие экспериментальные факты являются фундаментальными. 1) Ферромагнитные проводники с совершенной решеткой не обнаруживают пика сопротивления вблизи T_C . Наблюдается только излом кривой $\rho(T)$ в критической точке, соответствующий особенности $d\rho/dT$ типа особенности теплоемкости. Это справедливо как для проводимости ферромагнитных металлов (см. [104]), так и для фотопроводимости слаболегированных полупроводников (см. [47]). 2) Когда пик появляется, он существенно зависит от концентрации дефектов. Например, в вырожденных полупроводниках его высота как функция концентрации легирующей примеси проходит через максимум при определенной концентрации. Особенно четко это проявляется в EuO , где в узком интервале концентраций при повышении температуры наблюдается самый настоящий переход из высокопроводящего в изолирующее состояние с изменением проводимости, достигающим 19 порядков. Это изолирующее состояние сохраняется до самых высоких температур [105].

Почти во всех случаях пик сопротивления не совпадает с T_C . Например, переход EuO в изолирующее состояние происходит при 60 К, в то время как точка Кюри даже в невырожденном EuO лежит при 70 К, а в вырожденном полупроводнике должна была бы быть еще выше из-за косвенного обмена через электроны проводимости. Все это заставляет искать объяснение пика сопротивления ферромагнитных полупроводников не в критическом рассеянии, как полагают некоторые авторы, а во взаимодействии носителей заряда с примесью.

С другой стороны, это взаимодействие должно зависеть от намагниченности, о чем свидетельствует и сам факт существования пика сопротивления в области температур, где намагниченность сильно разрушена, и подавление пика сопротивления магнитным полем, восстанавливающим намагниченность.

Простейший вариант такого взаимодействия реализуется в невырожденных полупроводниках. Как было показано в [106] для ферромагнитных полупроводников при повышенных температурах (а еще раньше в [50] для антиферромагнитных полупроводников), вокруг неионизованных донорных (или акцепторных) дефектов возни-

кают области повышенной намагниченности, которые поднимают парамагнитную температуру Кюри кристалла.

В ряде работ высказывалось мнение, что пик сопротивления в ферромагнитных полупроводниках типа $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ обусловлен рассеянием носителей на неионизованных донорах или акцепторах. Такая интерпретация свойств рассматриваемых материалов заведомо ошибочна, поскольку неионизованные доноры существуют только в невырожденных полупроводниках, рассматриваемые же материалы представляют собой вырожденные полупроводники, для которых понятие отдельного неионизованного донора теряет смысл. Следует, впрочем, заметить, что повышенная локальная намагниченность вокруг неионизованных доноров в невырожденных полупроводниках, действительно, приводит к пику сопротивления в районе T_C , но он связан в основном с температурной зависимостью концентрации носителей, которая там проходит через минимум из-за максимального расстояния между донорным уровнем и дном зоны проводимости (см. детальный анализ этого вопроса в [47]).

Что же касается вырожденных полупроводников, то в немагнитных полупроводниках основную роль в них играет взаимодействие носителей с ионизованными примесями, экранированными другими носителями. В магнитных полупроводниках к этому прибавляется рассеяние на флуктуациях статической намагниченности, возникающих из-за флуктуаций плотности носителей заряда по кристаллу, а следовательно, и флуктуаций косвенного обмена. Действительно, хотя носители заряда в вырожденных полупроводниках и свободные, тем не менее их плотность вблизи ионизованного дефекта выше, чем вдали от него, так как они экранируют его поле.

С другой стороны, носители заряда осуществляют в магнитном кристалле косвенный обмен между магнитными ионами, стремясь установить ферромагнитное упорядочение при очень небольших концентрациях носителей. Чем выше локальная концентрация носителей, тем сильнее локальный ферромагнитный обмен и, следовательно, выше локальная намагниченность в ферромагнитном полупроводнике.

Очевидно, флуктуации намагниченности максимальны при температурах не слишком низких, но и не слишком высоких, потому что при $T = 0$ весь кристалл намагничен максимально и никаких флуктуаций намагниченности не существует. Напротив, при $T \rightarrow \infty$ магнитный порядок всюду полностью разрушен, и локальное усиление обмена его не восстановит. Следовательно, флуктуаций намагниченности не будет и в этом пределе.

Эффективный потенциал дефекта, действующий на носитель заряда, складывается из его электростатического потенциала и потенциала, связанного с локальной намагниченностью в окрестности дефекта. Следовательно, и он должен быть максимален при промежуточных температурах, и именно там можно ожидать не только минимальной подвижности носителей, но и максимальной степени их андерсоновской локализации, в результате которой уменьшается число свободных носителей. Эти причины и приводят к пику сопротивления при повышенных температурах. Более того, усиление притягивающего потенциала дефекта может привести

даже к переходу Мотта из металлического в изолирующее состояние [107, 47].

Вместе с тем, коль скоро магнитное поле подавляет локальные флуктуации намагниченности, оно ослабляет эффективный потенциал дефектов, а следовательно, уменьшает обратное время релаксации и число локализованных носителей, находящихся на хвосте электронной или дырочной зоны ниже края подвижности. Это и есть механизм возникновения гигантского изотропного отрицательного магнитосопротивления, предложенной в [107, 47].

Механизм [107, 47] соответствует упругому рассеянию электронов на статических флуктуациях намагниченности. В принципе, должно существовать и неупругое рассеяние на динамических флуктуациях намагниченности (магнонах в спин-волновой области), которое происходит совместно с электростатическим рассеянием на дефектах. Однако такой эффект не может приводить к андерсоновской локализации носителей и потому менее существен, чем статическое рассеяние.

Из других теоретических работ на эту тему следует указать [12], идеология которой близка изложенной выше. В ней тоже говорится о роли примеси, приводящей к андерсоновской локализации, и о необходимости одновременного учета магнитных флуктуаций. Однако модель и результаты расчета совершенно иные, чем в [47, 107]. В приближении самосогласованного поля получено, что из двух спиновых подзон носителей более высокая сужается при повышении температуры, и в ней носители могут оказаться ниже края подвижности. Однако в более низкой зоне ничего подобного не происходит, и потому пика сопротивления не получается. Чтобы он был, необходим учет ферромагнитных флуктуаций, смешивающих оба канала.

На роль андерсоновской локализации в формировании пика сопротивления указано также в [43, 108].

Вместе с тем, появился ряд теоретических работ, в которых роль дефектов игнорируется вообще. Так, в [109] для объяснения пика сопротивления была использована модель решетки Кондо с классическими спинами. В [110], исходя из обычной модели Хаббарда, была предпринята попытка объяснить свойства рассматриваемых материалов флуктуациями спинов и зарядов. В [6] предложен модельный гамильтониан с сильным взаимодействием между носителями заряда и локализованными спинами, который обеспечивает нормальную эффективную массу носителей ниже T_C и экспоненциально большую их эффективную массу выше T_C . Это обеспечивает металлическую проводимость ниже T_C и полупроводниковую выше T_C . Но, как показано в [47], на самом деле при любой связи носителей с магнитной подсистемой эффективные массы выше T_C и при $T = 0$ сравнимы, если не близки друг к другу. По-видимому, принятая в этой работе модель не может адекватно воспроизвести свойства реальных объектов.

Работа [32] и подобные работы, где учитываются только обменные взаимодействия, критиковалась в [111], где было получено, что чисто обменные взаимодействия вызывают пики сопротивления и магнитосопротивления, как минимум, на порядок меньшие, чем наблюдаются реально. Однако и в этой работе не было обращено внимания на дефектность реальных материалов и были предприняты попытки объяснить их свойства электрон-фононным взаимодействием.

Следует сказать, что идея об определяющей роли электрон-фононного взаимодействия в манганитах не нова. По-видимому, впервые она была высказана в [38], где было проведено детальное экспериментальное исследование кооперативного эффекта Яна–Теллера. Однако эта идея не согласуется с тем фактом, что особенности сопротивления в замещенных манганитах точно такие же, как и в других сильнолегированных ферромагнитных полупроводниках, в которых эффект Яна–Теллера отсутствует. Кроме того, как видно из рис. 8, изменение кристаллографической структуры очень слабо отражается на сопротивлении этих материалов, что не подтверждает доминирующую роль взаимодействия носителей с решеткой.

Следует упомянуть также теоретическую работу [112].

6.2. Исходный гамильтониан s-d-модели

В основе проводимого рассмотрения лежит s-d-модель, гамильтониан которой записывается в виде

$$H_{sd} = \sum E_k a_{k\sigma}^* a_{k\sigma} - \frac{A}{N_t} \sum (\mathbf{S}_h \cdot \mathbf{s})_{\sigma\sigma'} \exp\{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{g}\} \times \\ \times a_{k\sigma}^* a_{k'\sigma'} - \frac{1}{2} \sum I(\mathbf{g} - \mathbf{f}) \mathbf{S}_g \cdot \mathbf{S}_f + H_C - H \sum S_g^z, \quad (1)$$

где $a_{k\sigma}^*$, $a_{k\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения s-электрона с квазиимпульсом \mathbf{k} и проекцией спина σ , \mathbf{S}_g — оператор d-спина атома \mathbf{g} , $s_{\sigma\sigma'}$ — матрицы Паули, N_t — полное число тех атомов в кристалле, по которым движется s-электрон (он может моделировать и дырку). Если он движется по магнитным атомам, индекс \mathbf{h} во втором члене в (1) совпадает с \mathbf{g} . Но если он движется по немагнитным атомам (например, дырка по ионам кислорода), то \mathbf{h} соответствует ближайшим магнитным соседям этого атома и по ним проводится суммирование.

Член H_C описывает электростатическое взаимодействие в системе электронов и ионизованных доноров или дырок и акцепторов. Последний член в (1) описывает взаимодействие d-спинов с внешним магнитным полем H (в энергетических единицах). Его прямое воздействие на носители заряда не учитывается, так как при не слишком низких температурах оно на много порядков слабее, чем его косвенное воздействие через наведенную им намагниченность кристалла [47].

Главные параметры s-d-модели — это ширина s-зоны $W = 2zt \propto 1/ma^2$ (m — эффективная масса s-электрона, a — постоянная решетки, предполагаемой простой кубической, $\hbar = 1$), s-d-обменная энергия AS (S — величина d-спина), энергия d-d-обмена zIS^2 , имеющая порядок температуры магнитного упорядочения в изолирующем состоянии, и электростатическая энергия $e^2 n^{1/3}/\epsilon_0$, где n — концентрация s-электронов, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная кристалла, z — координационное число.

Если дырка движется по магнитным ионам, она находится в орбитальном состоянии d-типа и поэтому ее обмен с d-электронами очень сильный. С другой же стороны, перекрытие d-орбит соседних атомов мало. Поэтому здесь должно выполняться неравенство $|A|S \gg W$. Но если дырка движется по соседним немагнитным атомам, должно выполняться обратное неравенство $|AS| \ll W$. В последнем случае при рассмотрении длинноволновых эффектов можно считать дырки движущимися тоже по катионам, а память об их истинной локализации остается в относительно малом значении A .

Независимо от соотношения между AS и W оба эти параметра должны сильно превосходить zIS^2 , так как даже для узких d-зон эти величины соответственно нулевого, первого и второго порядка по перекрытию орбит соседних атомов.

Ниже будут обсуждены оба случая: $AS \ll W$ и противоположный. При $AS \ll W$ будут предполагаться выполненными еще неравенства

$$AS > \mu \gg \frac{e^2 n^{1/3}}{\epsilon_0}, \quad (2)$$

где μ — энергия Ферми (значение A ниже будет считаться положительным). Первое из них есть следствие относительно малого числа носителей в вырожденном полупроводнике, второе — обычное условие вырожденности полупроводника. При $AS \gg W$ первое неравенство выполняется автоматически.

6.3. Функция отклика на электрическое поле в случае широких s-зон

Для рассмотрения рассеяния носителей на статических флуктуациях намагниченности и электрического поля дефектов необходимо найти эффективное поле этих дефектов с учетом вклада в него всех остальных носителей. Сначала будет рассмотрен случай широких зон ($AS \ll W$), основанием для чего являются результаты [71], согласно которым дырки в манганитах движутся по ионам кислорода. Вдали от T_C работает теория возмущений по AS/W , так что в первом порядке энергия s-электрона есть

$$E^*(\mathbf{k}, \sigma) = E_k - AM\sigma. \quad (3)$$

Эта же формула справедлива и при намагниченности M , медленно меняющейся в пространстве, как в рассматриваемой здесь ситуации.

Прежде всего надо найти функции отклика системы на внешнее электрическое поле $\Phi(\mathbf{q})$, создаваемое ионизованными примесями. Естественно, как обычно, оно создает внутреннее электрическое поле

$$\phi(\mathbf{q}) = \epsilon^{-1}(\mathbf{q}) \Phi(\mathbf{q}), \quad (4)$$

где $\epsilon(\mathbf{q})$ — диэлектрическая проницаемость кристалла, \mathbf{q} — волновой вектор.

Оно изменяет также намагниченность $M(\mathbf{q})$ при конечных температурах, изменяя электронную плотность. Как было показано сначала для металлов в [113, 114], в этом случае можно ввести недиагональную восприимчивость, связывающую электрическое и магнитные поля. Но такой магнитоэлектрический эффект в металлах со слабой поляризацией электронов по спину невелик. Зато он велик в вырожденных ферромагнитных полупроводниках с полной поляризацией электронов по спину. Когда справедливо (3), можно ввести магнитоэлектрическую функцию отклика ω_1 [115, 116]:

$$M(\mathbf{q}) = \omega_1(\mathbf{q}) \Phi(\mathbf{q}). \quad (5)$$

Следовательно, эффективное поле $\phi^*(\mathbf{q})$, действующее на электрон с $\sigma = +1/2$, равно

$$e\phi^*(\mathbf{q}) = e\phi(\mathbf{q}) - \frac{AM(\mathbf{q})}{2} \equiv e\zeta^{-1}(\mathbf{q}) \Phi(\mathbf{q}), \quad (6)$$

где "эффективная диэлектрическая проницаемость" ζ определена как

$$\zeta^{-1}(\mathbf{q}) = \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}) - \frac{A\omega_1(\mathbf{q})}{2e}. \quad (7)$$

Чтобы ее найти, следует использовать условие постоянства электрохимического потенциала по образцу с учетом полной поляризации электронов по спину (в парамагнитной области это можно достичь при помощи достаточно сильного магнитного поля):

$$-\frac{AM}{2} + \mu_p(n) = -\frac{AM(\mathbf{r})}{2} + e\phi(\mathbf{r}) + \mu_p(n(\mathbf{r})),$$

$$\mu_p(n) = \frac{(6\pi^2 n)^{2/3}}{2m}, \quad (8)$$

где M и n — средние значения намагниченности и электронной концентрации. После линеаризации (8) по $\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n$ получается

$$n(\mathbf{q}) = -e\phi(\mathbf{q}) \frac{dn}{d\mu_p} \frac{1}{1-\Gamma}, \quad (9)$$

где

$$\Gamma \cong \frac{A}{2} \frac{dM(n)}{dn} \frac{dn}{d\mu_p}. \quad (10)$$

При вычислении диэлектрической проницаемости следует учитывать, что электростатическое поле, действующее в кристалле, есть сумма внешнего поля $\Phi(\mathbf{q})$, уменьшенного в ε_0 раз из-за поляризации кристалла, и поля $\delta\phi(\mathbf{q})$, создаваемого носителями заряда:

$$\delta\phi(\mathbf{q}) = \phi(\mathbf{q}) - \frac{\Phi}{\varepsilon_0} = \left[1 - \frac{\varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon_0}\right] \phi(\mathbf{q}). \quad (11)$$

Использование (9) позволяет представить уравнение Пуассона для электронной части электростатического поля в виде

$$q^2 \delta\phi(\mathbf{q}) = -4\pi e^2 \frac{dn}{d\mu_p} \frac{\phi(\mathbf{q})}{\varepsilon_0(1-\Gamma)}. \quad (12)$$

Тогда из (11), (12) можно вывести следующее выражение для диэлектрической проницаемости проводящего магнитного кристалла:

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = \varepsilon_0 + \frac{\kappa^2}{q^2},$$

$$\kappa^2 = \frac{\kappa_p^2}{1-\Gamma}, \quad \kappa_p^2 = 4\pi e^2 \frac{dn}{d\mu_p}. \quad (13)$$

В используемом здесь длинноволновом приближении магнитоэлектрическая функция отклика $\omega_1(\mathbf{q})$ легко находится из (5), (8), (9):

$$\omega_1(\mathbf{q}) = -\frac{2e\Gamma}{A(1-\Gamma)\varepsilon(\mathbf{q})}. \quad (14)$$

При написании (14) производная $dM(\mathbf{q})/dn(\mathbf{q})$ заменена на dM/dn , так как ее зависимость от \mathbf{q} гораздо слабее, чем у $\varepsilon(\mathbf{q})$.

С использованием (13), (14) эффективная диэлектрическая проницаемость (7) находится в виде

$$\zeta(\mathbf{q}) = \varepsilon(\mathbf{q})(1-\Gamma) = \varepsilon_0(1-\Gamma) + \frac{\kappa_p^2}{q^2}. \quad (15)$$

Как видно из (15), эффективная диэлектрическая проницаемость $\zeta(\mathbf{q})$ отличается от истинной $\varepsilon(\mathbf{q})$ заменой истинной диэлектрической постоянной ε_0 на эффективную диэлектрическую постоянную

$$\zeta_0 = \varepsilon_0(1-\Gamma). \quad (15a)$$

Согласно (10), чтобы определить Γ и, следовательно, ζ_0 , достаточно установить зависимость M от n .

В парамагнитной области с учетом полной поляризации носителей по спину в поле и выражения (3) уравнение самосогласованного поля записывается следующим образом:

$$M = SB_S \left[\left(H + zIM + \frac{Anv}{2} \right) \frac{S}{T} \right], \quad (16)$$

где $B_S(x)$ — функция Бриллюэна, $v = a^3$. Из (10), (16) получается

$$\Gamma = \frac{3}{8} \frac{A^2 m v S B'_S}{\mu_p (T - zISB'_S)},$$

$$B'_S = \frac{dB_S(x)}{dx}, \quad x = \left(H + zIM + A \frac{nv}{2} \right) \frac{S}{T}. \quad (17)$$

В спин-волновой области, если выполнены неравенства $T_C/S \ll T \ll T_C$, можно написать

$$M = S - \frac{T}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}}}, \quad (18)$$

где $\Omega_{\mathbf{q}}$ — частота ферромагнитного магнона, N — число магнитных атомов. Чтобы ее конкретизировать, следует принять во внимание, что магнитное упорядочение в кристалле определяется одновременно и прямым, и косвенным обменом. Последний не может быть описан обычной теорией РККИ, так как ее применимость требует выполнения условия $\mu \gg AS$, противоположного (2). Соответствующие вычисления, выполненные в [117, 118], приведены в [47]:

$$\Omega_{\mathbf{q}} = H + J(1 - \gamma_{\mathbf{q}}) + \frac{Anvq^2}{2(q^2 + q_0^2)}, \quad (19)$$

где

$$J = zIS, \quad q_0^2 = 2mAS. \quad (20)$$

Следовательно, в этом случае величина Γ дается выражением

$$\Gamma = \frac{A^2 T a^3}{4} \frac{dn}{d\mu} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{q^2}{\Omega_{\mathbf{q}}^2 (q^2 + q_0^2)}. \quad (21)$$

Следует заметить, что использование флуктуационно-диссипационной теоремы и графической техники для температурных функций Грина позволило получить

функции отклика при любых значениях волнового вектора \mathbf{q} . В частности, получено достаточно громоздкое выражение для величины $\Gamma(\mathbf{q})$, переходящее при $\mathbf{q} = 0$ в величину Γ , приведенную в [115, 116, 119а, 47]. Длинно-волновый предел при произвольной спиновой поляризации исследован в [119б].

6.4. Функция отклика в критической области

Гораздо более сложно обстоит дело вблизи T_C . Выражение (3) предполагает, что энергия электрона зависит от дальнего порядка, и, следовательно, что его проекция спина является сохраняющейся величиной. Между тем, из простых физических соображений следует, что энергия может зависеть только от ближнего порядка. Применимость (3) есть просто следствие того факта, что при определенных температурах дальний и ближний порядки практически совпадают.

В определяющей роли ближнего порядка убеждает, например, хорошо известное точное выражение для энергии s-электрона в системе геликоидально упорядоченных классических d-спинов (\mathbf{Q} — вектор структуры) [120, 121]:

$$E(\mathbf{k}, \pm) = \frac{1}{2} \left\{ E_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \pm [(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})^2 + A^2 S^2]^{1/2} \right\}. \quad (22)$$

Из (22), (20) и (3) следует, что при $Q \ll q_0$ минимальная энергия электрона практически равна $(-AS/2)$, т.е. она та же самая, что для ферромагнетика, хотя средняя намагниченность спирали M равна нулю. С другой стороны, внутри спирали на расстояниях малых по сравнению с периодом спирали, $\sim Q^{-1}$, сохраняется ближний ферромагнитный порядок. Это означает физически, что энергия электрона определяется не дальним, а ближним порядком на расстояниях $\sim q_0^{-1}$.

При медленном изменении направления локального момента в пространстве (большие Q^{-1}) спин электрона вблизи дна зоны проводимости подстраивается к направлению локального момента, обеспечивая практически полный выигрыш в энергии s-d-обмена. Математически же это означает неаналитичность электронной энергии по AS/W при малых Q . При больших же Q энергия электрона вблизи дна зоны аналитична по этому параметру, так как спин электрона не успевает подстроиться к быстрым изменениям локального магнитного момента.

Вблизи T_C дальний порядок практически отсутствует, а ближний порядок все еще весьма существен, и локальная намагниченность меняется медленно в пространстве. Поэтому и в окрестности T_C должен быть значительный выигрыш в электронной энергии за счет ближнего порядка. Чтобы реализовать его, как и в случае спирали, спин s-электрона не должен быть сохраняющейся величиной, а должен подстраиваться к направлению локального момента.

Вариационная методика расчета электронных состояний непосредственно в точке T_C , развитая в [122,123], была затем обобщена на окрестность T_C и проверена на электронных состояниях в спин-волновой области, известных в первом порядке по $1/S$. Она воспроизводит не только результат (3), но и результат, справедливый при $T \ll T_C/S$ [107]. Последнее особенно важно, поскольку в этой температурной области доминируют длинноволновые магноны, и, следовательно, как и вблизи T_C ,

локальная намагниченность изменяется медленно в пространстве. Кроме того, результаты [122, 123] подтверждены прямым суммированием бесконечной последовательности графиков теории возмущений по AS/W , выполненных с точностью до численного множителя в [124].

Методика состоит в следующем. Считается, что когда электрон находится на атоме \mathbf{g} , спин электрона направлен вдоль локального момента, роль которого играет суммарный момент $\mathbf{M}_{\mathbf{g}}$ сферической области $G_{\mathbf{g}}$ радиусом R с центром на этом атоме. При конечных R средняя намагниченность $M_{\mathbf{g}}(R)$ области $G_{\mathbf{g}}$ (в расчете на атом) отлична от нуля, убывая с ростом R . Поэтому выигрыш в энергии s-d-обмена (второй член в (1)) убывает с ростом R .

С другой стороны, направления моментов соседних атомов $\mathbf{M}_{\mathbf{g}}$ и $\mathbf{M}_{\mathbf{g}+\Delta}$ отличны друг от друга. Поэтому при переходе между этими атомами спин s-электрона поворачивается на угол $\theta_{\mathbf{g}, \mathbf{g}+\Delta}$ между этими моментами. При малых $\theta_{\mathbf{g}, \mathbf{g}+\Delta}$ это приводит к тому, что интеграл перескока t , которому пропорционален первый член в (1) в приближении ближайших соседей, заменяется эффективным интегралом перескока

$$t_{\text{eff}}(\mathbf{g}, \mathbf{g} + \Delta) = t \cos \frac{\theta_{\mathbf{g}, \mathbf{g}+\Delta}}{2}. \quad (23)$$

Очевидно, чем больше $\theta_{\mathbf{g}, \mathbf{g}+\Delta}$, тем выше дно зоны s-электронов. Поскольку этот угол растет с уменьшением размеров областей G , кинетическая энергия электрона как функция R ведет себя противоположно энергии s-d-обмена. Оптимальный радиус R находится из условия минимума полной энергии электрона на дне зоны.

При проведении конкретного расчета пробная волновая функция электрона выбирается в виде плоской волны с направлением спина, флуктуирующим вместе с флуктуациями локального момента. После термодинамического усреднения полученного выражения для энергии по d-спинам она оказывается выраженной через спиновые корреляторы:

$$E_{\mathbf{k}\lambda}^F = -\frac{W}{2} \left(1 - \frac{P}{4} \right) \gamma_{\mathbf{k}} - A\lambda Q, \quad (24)$$

$$1 - \frac{P}{4} \simeq \cos \frac{\theta_{\mathbf{g}, \mathbf{g}+\Delta}}{2}, \quad P = 1 - \left\langle \frac{|\mathbf{M}_0 \cdot \mathbf{M}_\Delta|}{|\mathbf{M}_0| |\mathbf{M}_\Delta|} \right\rangle,$$

$$Q = \left\langle \frac{\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{M}_0}{|\mathbf{M}_0|} \right\rangle, \quad \gamma_{\mathbf{k}} = \frac{1}{z} \sum_{\Delta} \exp(i\mathbf{k} \cdot \Delta),$$

где угловые скобки означают термодинамическое усреднение, λ — проекция спина электрона на направление локального момента, $W = 2zt$. После замены $|\mathbf{M}_{\mathbf{g}}|$ на $\langle \mathbf{M}_{\mathbf{g}}^2 \rangle^{1/2}$ сложные корреляторы в (24) удаётся выразить через бинарные спиновые корреляторы, а для них используются выражения типа Орнштейна–Цернике:

$$\langle S_0^z S_{\mathbf{f}}^z \rangle = M^2 + rS(S+1) \frac{\exp(-\xi f)}{f}, \quad (25)$$

$$\langle S_0^x S_{\mathbf{f}}^x \rangle = \langle S_0^y S_{\mathbf{f}}^y \rangle = \frac{rS(S+1)}{f}, \quad f = |\mathbf{f}|. \quad (26)$$

Последнее обстоятельство позволяет ниже T_C представить обратную корреляционную длину ξ как величину, пропорциональную средней намагниченности M^2 , поскольку они обе в этом приближении пропорциональны

$T_C - T$:

$$M = c\tau^{1/2}, \quad \xi = b|\tau|, \\ \tau = 1 - \frac{T}{T_C}, \quad c \sim S, \quad \frac{1}{b} \sim r \sim a, \quad (27)$$

$$\xi = gM^2, \quad g = \frac{b}{c^2} \sim \frac{1}{aS^2}. \quad (28)$$

Корреляторы в (24) вычисляются заменой суммирования интегрированием, а затем полученное выражение минимизируется по R :

$$E_{\mathbf{k},1/2}^F = E_{\mathbf{k}}^{(0)} + E_{\mathbf{k}}^{(2)} M^2, \quad (29)$$

$$E_{\mathbf{k}}^{(0)} = -\frac{3A}{4} \left(\frac{5l}{6R_0} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{\gamma_{\mathbf{k}}}{4} \right) - \frac{W\gamma_{\mathbf{k}}}{2}, \quad (30)$$

$$E_{\mathbf{k}}^{(2)} = -\frac{11A}{48} \left(\frac{5R_0}{6l} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{\gamma_{\mathbf{k}}}{4} \right) p, \quad (31)$$

$$p = 1 - gS(S+1), \quad l = 3rS(S+1). \quad (32)$$

Оптимальный радиус области ближнего порядка дается выражением

$$R = R_0 \left(1 - \frac{pR_0 M^2}{9l} \right), \quad (33)$$

$$R_0 = \left(\frac{Wa^2}{3A} \right)^{2/3} \left(\frac{5}{6l} \right)^{1/3} \gg a. \quad (34)$$

Как следует из (29)–(34), вблизи T_C сдвиг дна зоны проводимости в ферромагнитном кристалле по сравнению с немагнитным имеет порядок

$$AS \left(\frac{a}{R_0} \right)^{1/2} \sim AS \left(\frac{AS}{W} \right)^{1/3}.$$

В реальных условиях при $AS/W \ll 1$ величина $(AS/W)^{1/3}$ вполне может быть порядка единицы, т.е. этот сдвиг может быть сравним со сдвигом $AS/2$ при $T = 0$.

Далее, в отличие от (3) дно зоны проводимости не линейно, а квадратично по намагниченности. Это есть следствие того факта, что электронная энергия вблизи T_C определяется в основном ближним порядком, а дальний порядок является аналогом внешнего поля, по которому в отсутствие второго вектора в системе ее энергия может быть только квадратична.

Функции отклика будут рассматриваться в предположении, что электроны заполняют только состояния с проекцией спина на направление локального момента $\lambda = 1/2$. Поскольку электронная энергия зависит здесь от M квадратично, магнитоэлектрическая функция отклика вводится следующим образом:

$$M^2(\mathbf{q}) = \omega_2(\mathbf{q}) \Phi(\mathbf{q}). \quad (35)$$

Тогда с учетом (4) и (29) для эффективной диэлектрической проницаемости получается выражение

$$\frac{1}{\zeta(\mathbf{q})} = \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q})} + E_{\mathbf{q}}^{(2)} \omega_2(\mathbf{q}), \quad (36)$$

справедливое при $q \ll \min\{R_0^{-1}, n^{-1/3}\}$.

Условие постоянства электрохимического потенциала имеет вид (ср. с (8))

$$\mu_p(n(\mathbf{r})) = \mu_p(n) - e\phi(\mathbf{r}) - E_0^{(2)} [M^2(\mathbf{r}) - M^2]. \quad (37)$$

Полагая $\delta M^2(\mathbf{r}) = M^2(\mathbf{r}) - M^2$, $\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n$ и линеаризуя (37), снова приходим к (9), но только с учетом (27)–(29) Γ здесь дается при $H = 0$ выражением

$$\Gamma = -E_0^{(2)} \frac{\partial M^2}{\partial T_C} \frac{dT_C}{dn} \frac{dn}{d\mu_p}. \quad (38)$$

Из (9), (38) с использованием прежней аргументации получается следующее выражение для ω_2 :

$$\omega_2(\mathbf{q}) = e \frac{dM^2}{dn} \frac{1}{(1-\Gamma)\varepsilon(\mathbf{q})}. \quad (39)$$

После замены в длинноволновом пределе $E_{\mathbf{q}}^{(2)}$ на $E_0^{(2)}$ в (36) получается выражение для эффективной диэлектрической проницаемости $\zeta(\mathbf{q})$, совпадающее с (15), но здесь Γ дается формулой (38).

На этом этапе задача сводится к определению зависимости T_C от n в условиях косвенного обмена, не описываемого теорией РККИ. Если этот обмен намного слабее прямого ферромагнитного обмена, то можно определить сдвиг δT_C точки Кюри из-за электронов проводимости, воспользовавшись теоремой о малых добавках к термодинамическому потенциалу [125]. Из (24) для свободной энергии F следует

$$F = 3N(T - T_C^0) \frac{M^2}{2S(S+1)} + nE_0^{(2)} M^2 + O(M^4, n^{5/3} M^2). \quad (40)$$

Здесь первый член соответствует нелегированному ферромагнетику с точкой Кюри T_C^0 . Из (40) получается

$$\delta T_C = -\frac{2}{3} E_0^{(2)} S(S+1) nv. \quad (41)$$

В общем случае можно более грубо оценить T_C , экстраполируя (18), (19) к T_C , т.е. положив $M = 0$:

$$\delta T_C \sim (ASW)^{1/2} nv \quad (42)$$

при слабом косвенном обмене (этот результат близок (41)) и

$$T_C = \frac{ASnv}{2} \quad (43)$$

для доминирующего косвенного обмена.

Как следует из (27)–(29), (38), (41), (43), когда косвенный обмен слаб, то

$$\Gamma = (E_0^{(2)})^2 S(S+1) \frac{b}{gT_C \mu_p} nv. \quad (44)$$

В противоположном пределе, когда он доминирует,

$$\Gamma = \frac{3}{2} |E_0^{(2)}| \frac{b}{g} \frac{1}{\mu_p}. \quad (45)$$

6.5. Функции отклика в случае двойного обмена

Рассмотрим теперь случай $W \ll AS$, соответствующий двойному обмену, при температурах, когда справедливо спин-волновое приближение. В этом случае s-d-обмен учитывается в нулевом порядке, и потому его энергия ($-AS/2$) не зависит от взаимной ориентации d-спинов.

Однако эффективный интеграл перескока от них зависит. Такая ситуация была исследована впервые в [126, 127] для случая двух d-спинов, между которыми совершает переходы один s-электрон, и с тех пор получила название двойного обмена.

Случай произвольного числа N d-спинов был исследован в [62], где был построен эффективный гамильтониан двойного обмена. По сравнению с исходным гамильтонианом (1) он имеет меньшее число параметров, поскольку из него исключена энергия s-d-обмена ($-AS/2$). В этом отношении он напоминает гамильтониан t - J -модели, в котором тоже исключена константа, описывающая взаимодействие на одном и том же атоме. Однако в отличие от гамильтониана t - J -модели он справедлив при любой величине спина.

Поскольку структура этого гамильтониана весьма сложна, ниже будет описан его упрощенный вывод, справедливый для спин-волновой области [47]. В нулевом приближении спины s-электрона и атома, на котором он в данный момент находится, объединены в единый спин величины $S + 1/2$ (при $A > 0$). Таким образом, если s-электрон один, то у одного атома в системе спин равен $S + 1/2$, а у остальных атомов S . В ферромагнитном состоянии все спины независимо от их величины направлены вверх.

В следующем приближении по W/AS электрон может переходить с атома на атом. Соответственно, меняет свое положение и "неправильный" спин. Однако полный момент кристалла остается при этом максимально возможным, т.е. равным $NS + 1/2$. Фактически такое состояние соответствует однородному состоянию со смешанной валентностью, поскольку спин каждого атома в среднем имеет величину между S и $S + 1/2$.

Магнон означает отклонение спина в кристалле от направления полного момента, распространяющееся по всем его атомам независимо от величины их спина. Поэтому для спина атома \mathbf{f} можно ввести операторы его отклонения от максимального значения его проекции $b_{\mathbf{f}}^*$, $b_{\mathbf{f}}$, не зависящие от его величины. Очевидно, при заданном значении полного момента число магнонов должно быть сохраняющейся величиной.

Точно так же можно ввести операторы бесспиновых фермионов $a_{\mathbf{f}}^*$, $a_{\mathbf{f}}$, соответствующих пребыванию s-электрона на атоме \mathbf{f} в состоянии, когда его спин объединен со спином этого атома в единый спин. Если взять исходный электронный гамильтониан в приближении ближайших соседей и разложить эффективный гамильтониан по магنونным операторам, он должен иметь структуру

$$H_{\text{eff}} = H_0 + H_2 + O(b^* b^* b b), \quad (46)$$

$$H_0 = -t \sum a_{\mathbf{g}}^* a_{\mathbf{g}+\Delta},$$

$$H_2 = -t \sum \{X(b_{\mathbf{g}}^* b_{\mathbf{g}} + b_{\mathbf{g}+\Delta}^* b_{\mathbf{g}+\Delta}) + Y b_{\mathbf{g}}^* b_{\mathbf{g}+\Delta} + Z b_{\mathbf{g}+\Delta}^* b_{\mathbf{g}}\} a_{\mathbf{g}}^* a_{\mathbf{g}+\Delta}.$$

Чтобы найти неизвестные коэффициенты X , Y , Z , одно-электронно-одномагنونная волновая функция представляется в виде разложения по функциям $a_{\mathbf{g}}^* b_{\mathbf{h}}^* |0\rangle$, где $|0\rangle$ — вакуумная волновая функция, и коэффициенты разложения сравниваются с коэффициентами разложения по собственным функциям гамильтониана s-d-обмена

(второго члена в (1)), соответствующими той же проекции спина. В результате в первом порядке по $1/S$ с учетом прямого обмена получается

$$H_{\text{eff}} = -zt \sum \gamma_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} - \frac{zt}{4SN} \sum' (\gamma_{\mathbf{k}} + \gamma_{\mathbf{k}'} - 2\gamma_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \times \\ \times b_{\mathbf{q}}^* b_{\mathbf{q}'} a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}'} + \sum [H + J(1 - \gamma_{\mathbf{q}})] b_{\mathbf{q}}^* b_{\mathbf{q}}. \quad (47)$$

Штрих над знаком суммы во втором члене в (47) выражает закон сохранения квазиимпульса.

Из (47) получается следующее выражение для ренормированной электронной энергии:

$$E_{\mathbf{k}} = -zB\gamma_{\mathbf{k}}, \quad (48)$$

$$B = t \left[1 - \frac{1}{2SN} \sum (1 - \gamma_{\mathbf{q}}) f_{\mathbf{q}} \right],$$

где $f_{\mathbf{q}} = f(\Omega_{\mathbf{q}}/T)$ — магنونная функция распределения.

Для ренормированных магنونных частот $\Omega_{\mathbf{q}}$ при малом числе ν электронов на атом из (47) получается

$$\Omega_{\mathbf{q}} = H + \left[J + zt \frac{\lambda}{2S} \right] (1 - \gamma_{\mathbf{q}}), \quad (49)$$

$$\lambda = \frac{1}{N} n_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \simeq n\nu \equiv \nu,$$

где $n_{\mathbf{k}}$ — фермионная функция распределения.

Согласно (48), (49), в рассматриваемом здесь случае влияние электронов на намагниченность сказывается через зависимость ширины их зоны W от их концентрации. Соответственно, здесь следует ввести косвенную магнитоэлектрическую функцию отклика, связывающую локальное положение дна зоны проводимости $C = -zB$ и электрическое поле [128]:

$$C(\mathbf{q}) = \beta(\mathbf{q}) \Phi(\mathbf{q}). \quad (50)$$

Строго говоря, ренормировка интеграла перескока ведет и к ренормировке эффективной массы s-электрона $m = (2Ba^2)^{-1}$, т.е. на нее тоже влияет электрическое поле Φ . Но этим можно пренебречь, поскольку такая зависимость проявляется только через кинетическую энергию, имеющую порядок $W\nu^{2/3}$, т.е. малую по сравнению с W при малых ν . Следовательно, эффективное поле $\phi^*(\mathbf{q})$, действующее на электрон, есть

$$e\phi^*(\mathbf{q}) = e\phi(\mathbf{q}) + C(\mathbf{q}) \equiv e\zeta^{-1}(\mathbf{q}) \Phi(\mathbf{q}) \quad (51)$$

с эффективной диэлектрической проницаемостью

$$\zeta^{-1}(\mathbf{q}) = \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}) + \frac{\beta(\mathbf{q})}{e}. \quad (52)$$

Пользуясь, как и ранее, условием постоянства электрохимического потенциала, получаем следующее выражение для величины Γ , входящей в (9):

$$\Gamma \simeq -\frac{dC}{dn} \frac{dn}{d\mu}. \quad (53)$$

Для эффективной диэлектрической проницаемости остается в силе выражение (15).

Пользуясь формулами (48), (49) и (10), получаем следующее выражение для Γ :

$$\Gamma = -\frac{3}{2} \frac{1}{(\pi\nu^2)^{2/3}} \left(\frac{zt}{2S} \right)^2 \frac{1}{B} \frac{1}{N} \sum (1 - \gamma_{\mathbf{q}}) \frac{df_{\mathbf{q}}}{d\Omega_{\mathbf{q}}}. \quad (54)$$

При $T_C \gg T \gg T_C/S$ и $H = 0$, полагая $z = 6$, получаем из (54)

$$\Gamma = \frac{48}{(6\pi^2)^{2/3}} \frac{tTv^{1/3}}{(2SJ + 6tv)^2}. \quad (55)$$

6.6. Пик сопротивления, переход изолятор–металл и гигантское магнитосопротивление

Полученные в этом разделе результаты позволяют адекватно объяснить специфику вырожденных ферромагнитных полупроводников. Есть два механизма, по которым примесно-магнитное взаимодействие влияет на сопротивление: рассеяние носителей, уменьшающее их подвижность, и образование хвоста их зоны, состоящего из локализованных состояний. Следовательно, из-за этого хвоста понижается число делокализованных носителей заряда.

Чтобы описать рассеяние произвольно распределенными ионизованными примесями в магнитном кристалле, следует в выражении для их эффективного потенциала заменить истинную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\mathbf{q})$ эффективной диэлектрической проницаемостью $\zeta(\mathbf{q})$ (15). Согласно (15) и (15а), это означает замену истинной диэлектрической постоянной ε_0 на эффективную диэлектрическую постоянную $\zeta_0 = \varepsilon_0 \times (1 - \Gamma)$. Тогда получается модифицированное выражение Брукса–Херринга для времени релаксации τ_k [47]:

$$\tau_k^{-1} = 2\pi \frac{e^2 nm}{k^2 \zeta_0^2} \left[\ln(1 + \eta) - \frac{\eta}{1 + \eta} \right], \quad \eta = \frac{4k^2 \zeta_0}{\varkappa^2}. \quad (56)$$

Что же касается хвоста плотности состояний внутри запрещенной зоны, то с ростом расстояния от дна электронной или дырочной зоны E_c плотность уровней на хвосте уменьшается по экспоненциальному закону, который есть не что иное, как обобщение хорошо известного закона для немагнитных полупроводников (см., например, [47]):

$$g(E) \propto \exp\left\{-\frac{(E - E_c)^2}{E_f^2}\right\}, \quad (57)$$

$$E_f \propto \frac{e^2 n^{1/3}}{\zeta_0} \left(\frac{\zeta_0}{n^{1/3} m e^2}\right)^{1/2}.$$

Таким образом, полное число носителей в локализованных состояниях пропорционально E_f .

Строго говоря, использовать в (56), (57) выражение для ζ_0 , вычисленное при фиксированной полной концентрации носителей n можно, лишь если число электронов в хвосте зоны мало по сравнению с числом делокализованных электронов. Следует, однако, иметь в виду, что на самом деле для определения эффективного поля дефекта существенны не только полностью делокализованные электроны, но и локализованные электроны, длина локализации которых сравнима с радиусом экранирования дефекта электронами. Из-за этого выражения (56), (57) применимы и при значительном числе локализованных электронов.

Как видно из (15а), (56), (57), уменьшение ζ_0 приводит к росту как рассеяния носителей, так и их числа в локализованных состояниях. Так как полное число носителей фиксировано, это означает уменьшение числа

делокализованных носителей, которое должно быть еще более важным эффектом, чем уменьшение их подвижности. Поэтому, чтобы установить специфику сопротивления и магнитосопротивления, достаточно проанализировать, как зависит величина Γ от температуры и магнитного поля.

Обсудим сначала случай широких s -зон. Как следует из (21), при фиксированном поле H в спин-волновой области величина Γ растет с температурой. Но согласно (17) в парамагнитной области Γ уменьшается с ростом T . Строго говоря, выражение (17) получено только для достаточно сильных полей, когда все электроны поляризованы по спину. Но если это условие не выполнено, магнитоэлектрический эффект должен быть гораздо меньше, и тогда можно просто положить $\Gamma = 0$. Следовательно, величина Γ должна быть максимальной при температурах порядка T_C , хотя, вообще говоря, ее максимум не совпадает с T_C . Соответственно, не совпадает с T_C и пик сопротивления.

Более того, может оказаться, что в этом температурном интервале происходит вообще переход из высокопроводящего в изолирующее состояние. Это означает, что все носители заряда стали локализованными в хвостах зон, т.е. край подвижности проходит выше уровня Ферми.

Если прямой обмен ферромагнитен, то, как следует из (44), (45), при относительно малых n величина Γ растет с ростом n . Но с дальнейшим ростом n она должна пройти через максимум при некотором n_{\max} и начать спадать. Тот же самый качественный вывод следует и из выражения (56), справедливого при двойном обмене.

Если это максимальное значение Γ приближается к единице, то должен существовать интервал концентраций вокруг n_{\max} , в котором должна происходить полная локализация носителей заряда в хвостах зон. Это означает переход в изолирующее состояние при температурах достаточно близких к T_C . Но вне этого интервала переход изолятор–металл должен отсутствовать. Как раз такая ситуация реализуется в EuO с вакансиями кислорода: переход происходит при 50 К, т.е. заметно ниже даже точки Кюри 67 К нелегированного полупроводника (у легированного она должна бы быть еще выше). Он наблюдается при $n \sim (1-2) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, но исчезает уже при $n \sim 3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [105].

Не только зависящая от температуры андерсоновская локализация, описанная выше, но и моттовская локализация может вести к переходу металл–изолятор в ферромагнитных полупроводниках. Эти механизмы существенно различны: первый обусловлен хаотичностью в распределении примеси, а второй — только кулоновским взаимодействием между электронами (дырками) и донорами (акцепторами). Он работает и при периодическом расположении примесных атомов.

Качественно электронный переход из делокализованных состояний в локализованные по механизму Мотта можно объяснить следующим образом. Делокализация электронов при $T = 0$ вызвана тем фактом, что электростатический потенциал донора, заэкранированный другими делокализованными электронами, оказывается недостаточно сильным, чтобы захватить этот электрон. Но при конечных температурах электрон притягивается к донору еще и обменными силами, что описывается эффективной диэлектрической постоянной ζ_0 , значение которой уменьшено по сравнению с истинной диэлектри-

ческой проницаемостью ϵ_0 . Как уже указывалось выше, минимум ζ_0 находится при температурах порядка T_C . Следовательно, там эффективный потенциал донора максимален, и выше некоторой температуры он может вызвать локализацию носителя на примесном атоме.

В качестве критерия температурного перехода Мотта изолятор–металл можно предложить следующее соотношение, являющееся естественным обобщением обычного критерия Мотта:

$$a_B^* n^{1/3} \simeq 0,25, \quad a_B^* = \frac{\zeta_0}{me^2}. \quad (58)$$

Вероятно, количественная теория этого явления в ферромагнитных полупроводниках должна объединять черты обоих механизмов перехода изолятор–металл: Андерсона и Мотта. Заметим, что появление щели на поверхности Ферми при температурах выше точки максимума сопротивления, описанное в разделе 5.1, соответствует механизму Мотта, а не Андерсона.

Если прямой обмен в полупроводнике антиферромагнитен, то переход из металлического в изолирующее состояние должен происходить вблизи той концентрации, при которой магنونные частоты в ферромагнитном состоянии становятся неотрицательными, но не точно при ней. Это видно из (49), (55): на границе устойчивости магنونного спектра $\nu_0 = |J|S/3t$ величина Γ расходуется и остается больше единицы в интервале от ν_0 до $\nu = \nu_0 + \delta$, где $\delta \propto T^{1/2}$. Это означает магнитоэлектрическую неустойчивость системы в области ее магнитной устойчивости ($\Omega_q \geq 0$): эффективная диэлектрическая проницаемость становится отрицательной, а экранирование электрического поля в соответствии с (13) исчезает. Такая неустойчивость указывает на стремление системы к переходу в неоднородное состояние [47]. Это дополнительный довод в пользу неоднородности состояния сильнолегированных образцов с насыщенным магнитным моментом.

Если перейти теперь к концентрациям, превышающим $\nu_0 + \delta$, то близко к этому значению формально система должна была бы быть в изолирующем состоянии, хотя значение Γ , близкое к единице, было получено в предположении металлического ферромагнитного состояния. Как указывалось выше, это есть следствие неприменимости (57) при таких Γ . Поэтому здесь трудно сделать определенные выводы о характере сингулярности в поведении системы. При еще больших значениях ν сопротивление должно обнаруживать температурный пик, высота которого должна монотонно уменьшаться с ростом ν , как это и наблюдается в эксперименте (см. рис. 8).

Магнитосопротивление анализируется тем же самым образом. Например, как видно из (17), (21), величина Γ уменьшается с ростом поля H , и этот эффект должен быть максимален в той области, где лежит пик сопротивления.

6.7. Квантовая теория неколлинеарного антиферромагнитного состояния и его магнитоэлектрическая неустойчивость

Поскольку среди исследователей остается весьма популярной идея, высказанная в [48], что свойства $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ определяются неколлинеарным антиферромагнитным упорядочением в них, целесообразно, кроме ее противоречия эксперименту (см. раздел 3.2),

привести и теоретические соображения, по которым такая структура должна быть неустойчивой. В случае двойного обмена магنونный спектр для такой структуры определить не удалось, и поэтому исследования ее устойчивости относительно чисто магнитных флуктуаций проведено не было. Однако можно доказать, что она неустойчива относительно магнитоэлектрических флуктуаций.

Для обоснования своей картины де Жен [48] исходил из представления, что эффективный перескоковый интеграл для s-электрона, моделирующего дырку в реальных системах, зависит от угла 2θ между спинами соседних атомов согласно закону (ср. с. (23))

$$B = t \cos \theta. \quad (59)$$

Это выражение представляет собой обобщение выражения для энергии двух атомов с классическими d-спинами величины S , между которыми совершает переходы s-электрон, когда его перескоковый интеграл t мал по сравнению с энергией s–d-обмена AS (двойной обмен [127]).

Однако возможность такого обобщения строго полученного результата для двух атомов на кристалл, состоящий из произвольного большого числа атомов, отнюдь не очевидна: в кристалле должны существовать корреляции в переходах между различными парами атомов. Анализ, проведенный путем использования модели квантовых спинов, показал, что точность этого выражения при $\theta = \pi$ имеет порядок лишь $(2S)^{-1/2}$, а не $1/2S$, как это должно было бы быть у классических спинов [47]. Это означает, что при $S = 2$, как у Mn^{4+} , эффективный интеграл перехода при коллинеарном антиферромагнитном упорядочении отнюдь не обращается в нуль, а остается сравнимым с интегралом перехода при ферромагнитном упорядочении.

Отсюда сразу же следует важный физический результат [47]: неколлинеарное упорядочение может быть энергетически выгоднее коллинеарного антиферромагнитного при любой сколь угодно малой концентрации носителей. Но даже когда концентрация носителей достаточно велика для выполнения этого условия, все равно неколлинеарное антиферромагнитное упорядочение оказывается неустойчивым относительно электростатических флуктуаций: они должны вызывать неоднородное состояние материала (разделение фаз) [47].

Квантовый расчет [129–131] предполагает, что при $A > 0$ спины магнитных подрешеток фиксированы жестко в пространстве. При построении пробной вариационной функции считается, что спины атомов, на которых нет s-электронов, всегда направлены вдоль моментов подрешеток, которым они принадлежат, т.е. отклонение d-спина от направления момента его подрешетки возможно только в результате обмена с s-электроном, который на нем находится.

Учитываются две возможности: 1) суммарный спин s-электрона и атома, на котором он находится, параллелен моменту его подрешетки; 2) значение проекции их суммарного спина на момент подрешетки на единицу меньше максимального значения (соответствующие состояния d-спина и s-электрона на нем — собственные состояния гамильтониана s–d-обмена, т.е. второго члена в (1)).

Учет только состояний первого типа привел бы к выражению (59). С одновременным же учетом состоя-

ний обоих типов получается, что энергия носителя заряда дается выражением

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = -6B_{\pm}\gamma_{\mathbf{k}}, \quad (60)$$

$$B_{\pm} = t(2S+1)^{-1/2}[(1+y^2)^{1/2} \pm y], \quad (61)$$

$$y = M(2S+1)^{-1/2}, \quad M = S \cos \theta,$$

где 2θ — угол между моментами подрешеток, M — намагниченность структуры.

В случае коллинеарного антиферромагнитного упорядочения обе зоны (60), (61) совпадают друг с другом и имеют ширину в $(2S+1)^{-1/2}$ раз меньше ширины $2zt$ зоны в ферромагнитном состоянии, когда полный спин системы максимален (ему соответствует знак "+" в (61), знак же "-" соответствует полному спину, меньшему на 1). Выражение (60) получается из него в главном порядке по обычному параметру классичности $1/2S$ лишь при $M \gg (2S+1)^{1/2}$, т.е. для состояний близких к ферромагнитному.

Энергия основного состояния системы с учетом прямого обмена между d-спинами дается выражением

$$E = -3IS^2N \cos 2\theta + \sum [E_+(\mathbf{k})n_+(\mathbf{k}) + E_-(\mathbf{k})n_-(\mathbf{k})], \quad (62)$$

где $n_{\pm}(\mathbf{k})$ — фермиевские функции распределения для носителей заряда. При заданном числе s-электронов на атом, v , угол θ определяется из условия минимума полной энергии (62).

Из (60)–(62) получается, что неколлинеарное антиферромагнитное состояние в интервале концентраций между v_A и v_F , где

$$v_A = \left(\frac{\pi}{4}\right)^4 \left[2(2S+1)^{3/2} \left|\frac{I}{t}\right|\right]^3, \quad (63)$$

$$v_F = \frac{2}{t} |I| S(S+1), \quad (64)$$

имеет энергию ниже, чем коллинеарные антиферромагнитное и ферромагнитное состояния. Таким образом, оно заведомо не может быть устойчивым при малых v , не достигающих v_A .

Из последующих работ в том же направлении следует указать [132], где была предпринята попытка тоже построить квантовую теорию двойного обмена. Однако использованные там приближения типа молекулярного поля не позволили воспроизвести приведенные выше результаты. Недавно появилась работа [133], тоже посвященная этой тематике.

Переходя к анализу магнитоэлектрической неустойчивости неколлинеарного антиферромагнитного состояния, следует указать, что и в этом случае величина Γ дается выражением (53). Ограничиваясь достаточно большими намагниченностями, когда справедливо выражение (60), получаем

$$\Gamma = \frac{9}{2} \frac{1}{(6\pi^2)^{2/3}} \frac{v^{1/3}}{v_F}. \quad (65)$$

Поскольку в вырожденных полупроводниках v_F мало (это очевидно из (64) с учетом того, что $IS^2 \ll t$), а v того же порядка, что и v_F , величина Γ должна превышать единицу, что, как указывалось в разделе 6.6, свидетель-

ствует о неустойчивости однородного неколлинеарного состояния и о стремлении системы перейти в неоднородное состояние.

7. Заключение

Я хотел бы надеяться, что после прочтения обзора у читателей не сложилось впечатление, что вопрос о манганитах лантана как бесспорной основе информационной техники будущего уже решен. Исход исторического спора между многослойными магнитными пленками и манганитами еще не ясен, и я отнюдь не призываю исследователей многослойных пленок бросать свою науку и расходиться по домам. Я готов повторить за Великим Кормчим: "Пусть цветут сто цветов, пусть расцветают сто наук".

Безусловно, всякий профессионал в фундаментальной науке имеет лишь статус любителя в вопросах приложений. Тем не менее позволю себе высказать некоторые соображения по поводу приложений. Хотя свойства магнитных полупроводников как материалов с ГМС известны очень давно, люди, занимающиеся приложениями, про это не знали, или забыли, или не хотели менять направления своих исследований. Во всяком случае, еще несколько лет назад мои попытки напомнить про магнитные полупроводники специалистами по ГМС восприняты не были.

Но зато были восприняты результаты работы [2], с которой начался ренессанс магнитных полупроводников. Хотя в этой работе результаты, полученные ранее на кристаллах манганитов лантана, были лишь подтверждены на их пленках, видимо, эта работа появилась в нужный момент. Широкий резонанс, который она получила, свидетельствовал, в частности, и о том, что у многослойных пленок есть проблемы с приложениями, что заставляет искать другие физические системы с ГСМ. От добра добра не ищут.

Разумеется, с момента открытия (или переоткрытия, как здесь) физического явления до его практического применения должно пройти время. Фактически отсчет времени для манганитов лантана начался лишь год назад, когда приступили к их массовым исследованиям. На исследование многослойных пленок времени потрачено несравненно больше. Уже четко понято, сколь сильно свойства пленок манганитов зависят от технологии их изготовления, и найден ряд технологий, оптимальных по сравнению с другими. Насколько я понимаю, сейчас основная проблема технологии манганитов — это повышение их чувствительности в области слабых полей.

С точки зрения физика казалось бы целесообразным использовать для этого пленки манганита в двухфазном ферро-антиферромагнитном состоянии, когда высокопроводящие ферромагнитные капли отделены друг от друга изолирующими прослойками. Вероятность туннельных переходов между такими каплями через антиферромагнитный потенциальный барьер должна резко возрастать с полем даже в слабых магнитных полях.

Как бы там ни было, первые практические устройства на основе манганитов лантана уже созданы. Я имею в виду сенсорный элемент — телефонную мембрану. Пленка манганита наносится на эту мембрану, которая помещается в неоднородное поле магнита. Звуковые колебания вызывают перемещения пленки в этом поле,

а следовательно, изменения ее сопротивления. Соответственно, меняется падение напряжения на этой пленке. Даже без усилителей электрический отклик на звук составляет внушительную величину — несколько мЭВ [134].

В будущем, вероятно, будут сконструированы куда более эффективные и сложные устройства на основе манганитов, чем такие простые сенсоры.

Список литературы

- Fullerton E *Appl. Phys. Lett.* **63** 1699 (1993)
- Jin S et al. *Science* **264** 413 (1994)
- Shapira Y et al. *Phys. Rev. B* **10** 4765 (1974)
- Gong G et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 20
- Hwang H et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 21
- Zhang S, in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 21
- Ogale C et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 22
- Canedy C, Ibsen K, Gang Xiao, in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 22
- McGuire T et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 22
- Lu H et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 23
- Sharma R et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 23
- Byers J, in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 24
- Vas'ko V et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 24
- Anane A et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 25 (*J. Phys. (Sol. St.)* **7** 7015 (1995))
- Satpathy S et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 25 (*Phys. Rev. Lett.* **76** 960 (1996))
- Park J-H et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 25
- Zhang W, Boyd I, in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 26
- Zou Liang-Jian et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 163
- Xiong G et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 163
- Lofland S et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 164 (*Phys. Rev. B* **52** 15058 (1995))
- Krishnan K, Modak A, Lucas G, in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 164
- Dionne G, in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 165
- Ibarra M et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 165
- Arnold Z et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 166
- Nunez-Regueiro J et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 166
- Fontcuberta J et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 167 (*Phys. Rev. Lett.* **76** 1122 (1996))
- Srinivasan G, in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 167
- Li Z, Zeng X, Wong H, in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 168
- Tokura Y, in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 196
- Ramesh R et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 196
- Hundle M et al., in *40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts* (Phyladelphia, Pennsylvania 1995) p. 20
- Takeda T, Ohara S *J. Phys. Soc. Jpn* **37** 275 (1974)
- Yakel H L *Acta Crystallogr.* **8** 394 (1955)
- Wollan E O, Koehler W C *Phys. Rev.* **100** 545 (1955)
- Фесенко Е Г *Семейство перовскита и сегнетоэлектричество* (М.: Атомиздат, 1972)
- Эмсли Дж *Элементы* (М.: Мир, 1993)
- Кугель К И, Хомский Д И *УФН* **136** 621 (1982)
- Троянчук И О *ЖЭТФ* **102** 251 (1992)
- Matsumoto G *IBM-J. Res. Develop.* **14** 258 (1970)
- Matsumoto G *J. Phys. Soc. Jpn* **29** 606, 615 (1970)
- Elemans J B A A *J. Sol. St. Chem.* **3** 238 (1971)
- Urushibara A et al. *Phys. Rev. B* **51** 14103 (1995)
- Pickett W, Singh D *Europhys. Lett.* **32** 759 (1995)
- Sarma D et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 1126 (1995)
- Jonker G H, van Santen J H *Physica* **16** 337 (1950)
- Изюмов Ю А, Озеров Р П *Магнитная нейтронография* (М.: Наука, 1966)
- Нагаев Э Л *Физика магнитных полупроводников* (М.: Наука, 1979); Nagaev E L *Physics of Magnetic Semiconductors* (М.: Mir, 1983)
- De Gennes P-G *Phys. Rev.* **118** 141 (1960)
- van Santen J H, Jonker G H *Physica* **16** 559 (1950)
- Нагаев Э Л *ЖЭТФ* **54** 228 (1968)
- Губкин М К и др. *Письма в ЖЭТФ* **60** 56 (1994)
- Перекалина Т М и др. *ФТТ* **32** 3146 (1990)
- Jia Y et al. *Phys. Rev. B* **52** 9147 (1995)
- Троянчук И О, Пастушенок С Н *ФТТ* **31** 302 (1989)
- Кринчик Г С, Ганьшина Е А, Трифионов А Ю *ФТТ* **33** 1607 (1991)
- Gupta A et al. *Appl. Phys. Lett.* **67** 3494 (1995)
- Morimoto Y, Asamitsu A, Tokura Y *Phys. Rev. B* **51** 16491 (1995); Tamura S *J. Magn. Magn. Mat.* **31–34** 805 (1983)
- Schiffer P et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336 (1995)
- Radaelly P et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 4488 (1995)
- Asamitsu A et al. *Nature* (New York) **373** 407 (1995)
- Ibarra M et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 3541 (1995)
- Перекалина Т М и др. *ФТТ* **32** 1242 (1990)
- Нагаев Э Л *ЖЭТФ* **56** 1013 (1969); *ФММ* **29** 905 (1970); Nagaev E L *Phys. Stat. Sol. (b)* **65** 11 (1974)
- Нагаев Э Л *Письма в ЖЭТФ* **16** 558 (1972); Кашин В А, Нагаев Э Л *ЖЭТФ* **66** 2105 (1974)
- Nagaev E L *Phys. Stat. Sol. (b)* **186** 9 (1994)
- Нагаев Э Л *УФН* **165** 529 (1995)
- Nagaev E L *Physica C* **222** 324 (1994)
- Nagaev E L *Z. Phys. B* **98** 59 (1995)
- Nagaev E L et al. *Physica C* (in press)
- Oliveira N Jr et al. *Phys. Rev. B* **5** 2634 (1972)
- Saitoh T et al. *Phys. Rev. B* **51** 13942 (1995)
- а) Nagaev E L *Phys. Lett. A* (in press); б) Tamura S *Phys. Lett. A* **78** 401 (1980)
- Knizek K et al. *J. Sol. St. Chem.* **100** 292 (1992)
- Tomioka Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 5108 (1995)
- Pollert E, Krupicka S, Kuzmicova E *J. Phys. Chem. Sol.* **43** 1137 (1982)
- Jirak Z et al. *J. Mag. Mag. Mat.* **15–18** 519 (1980)
- Jirak Z et al. *J. Mag. Mag. Mat.* **53** 153 (1985)
- Yoshizawa H et al. *Phys. Rev. B* **52** R13145 (1995)
- Tomioka Y et al. *Phys. Rev. B* **53** R1689 (1996)
- Lees M et al. *Phys. Rev. B* **52** 14303 (1995)
- Yu I, Senna M *Appl. Phys. Lett.* **66** 424 (1995)
- Kuwahara H et al. *Science* **270** 961 (1995)
- Chen C, Cheong S-W, Cooper A *Phys. Rev. Lett.* **71** 2461 (1993); Cheong S-W et al. *Phys. Rev. B* **49** 7088 (1994); Battle P, Gibb T,

- Lightfoot P J. *Sol. St. Chem.* **84** 271 (1990)
84. Tokura Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn* **63** 3931 (1994)
85. Белов К П, Свирина Е П, Португал О Е *ФТТ* **20** 3492 (1978)
86. Свирина Е П и др. *ФТТ* **20** 309 (1978)
87. Перекалина Т М и др. *ФТТ* **31** (9) 87 (1989)
88. Haupt L et al. *Solid State Commun.* **72** 1093 (1989)
89. Okimoto Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 109 (1995)
90. а) Chainani A, Mathew H, Sarma D *Phys. Rev. B* **47** 15397 (1993); б) Asamitsu A, Moritomo Y, Tokura Y *Phys. Rev. B* **53** R2952 (1996)
91. Searle C W, Wang S T *Can. J Phys.* **47** 2023 (1969)
92. Губкин М К и др. *ФТТ* **35** 1443 (1993); Перекалина Т М и др. *ФТТ* **33** 681 (1991)
93. Белов К П, Свирина Е П, Шляхина Л П *ФТТ* **26** 1903 (1984)
94. Kusters R M et al. *Physica B* **155** 362 (1989)
95. Itoh M et al. *Phys. Rev. B* **52** 12522 (1995)
96. Khazeni K et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 295 (1996)
97. Mahendiran R, Mahesh R, Raychaudhuri A *Solid State Commun.* **94** 513 (1995)
98. Von Helmolt R et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331 (1993)
99. Ju H, Lo H *Appl. Phys. Lett.* **65** 2108 (1994)
100. Tanaka J et al. *J. Phys. Soc. Jpn* **51** 1236 (1982)
101. Manoharan S et al. *J. Appl. Phys.* **76** 3923 (1994)
102. Chahara K et al. *Appl. Phys. Lett.* **63** 1990 (1993)
103. Huang H et al. *Phys. Rev. B* **52** 914 (1995)
104. Xiong G et al. *Appl. Phys. Lett.* **66** 1427 (1995); **67** 3031 (1995)
105. Oliver M et al. *Phys. Rev Lett.* **24** 1064 (1970); Penny T, Shafer M, Torrance J *Phys. Rev. B* **5** 3669 (1972); Shapira Y, Foner S, Reed T *Phys. Rev. B* **8** 2299 (1973)
106. Yanase A, Kasuya T *J. Phys. Soc. Jpn* **25** 1025 (1968); Umehara M, Kasuya T *J. Phys. Soc. Jpn* **40** 13 (1976)
107. Нагаев Э Л *ЖЭТФ* **90** 652 (1986); *ЖЭТФ* **92** 569 (1987); *ФТТ* **29** 385 (1987); Nagaev E L *Phys. Lett. A* **211** 313 (1996); *Phys. Lett. A* (in press)
108. Coey J et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 3910 (1995)
109. Furakawa N *J. Phys. Soc. Jpn* **64** 3164 (1995)
110. Fa-jian Shi, Meng Ding, Tsung-han Lin *Solid State Commun.* **96** 931 (1995)
111. Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144 (1995)
112. Inoue J, Maekawa S *Phys. Rev. Lett.* **74** 3407 (1995)
113. Kim D J, Schwartz B B, Praddaude H H *Phys. Rev. B* **7** 205 (1972)
114. Kim D J, Schwartz B B *Phys. Rev. Lett.* **28** 310 (1972); *Phys. Rev. B* **15** 377 (1977); Gunnarson O, Lundqvist B, Lundqvist S *Solid State Commun.* **11** 149 (1972)
115. Григин А П, Нагаев Э Л *ФТТ* **17** 2614 (1975)
116. Нагаев Э Л, Григин А П *Письма в ЖЭТФ* **20** 650 (1974)
117. Нагаев Э Л *ЖЭТФ* **56** 1013 (1969)
118. Нагаев Э Л *ФТТ* **11** 2779 (1969)
119. а) Nagaev E L, Grigin A P *Phys. Stat. Sol. (b)* **65** 457 (1974); б) Nagaev E L *Phys. Lett. A* (in press)
120. Elliott R J, Wedgwood F A *Proc. Phys. Soc.* **81** 846 (1963)
121. Elliott R J, Wedgwood F A *Proc. Phys. Soc.* **84** 63 (1964)
122. Нагаев Э Л, Зильберварг В Е *ФТТ* **17** 1261 (1975)
123. Nagaev E L, Zil'berverg V E *Solid State Commun.* **16** 823 (1975)
124. Nagaev E L *Solid State Commun.* **15** 109 (1974)
125. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Наука, 1976)
126. Zener C *Phys. Rev.* **82** 403 (1951)
127. Anderson P W, Hasegawa H *Phys. Rev.* **100** 675 (1955)
128. Зильберварг В Е, Нагаев Э Л *ФТТ* **16** 2834 (1974)
129. Нагаев Э Л *ФТТ* **13** 1321 (1971)
130. Нагаев Э Л *ФТТ* **14** 773 (1972)
131. Нагаев Э Л *ЖЭТФ* **57** 1274 (1969)
132. Kubo K, Ohata N *J. Phys. Soc. Jpn* **33** 21 (1972)
133. Okube T *J. Phys. Soc. Jpn* **64** 3442 (1995)
134. Jin S et al. *J. Appl. Phys.* **76** (10) 1552 (1994)

Lanthanum manganites and other giant-magnetoresistance magnetic conductors

É.L. Nagaev

*Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,
142092 Troitsk, Moscow Region, Russia
Fax (7-095) 33-00 12
E-mail: tsir@elch.chem.msu.su*

A review is given of crystallographic, magnetic and electric properties of lanthanum manganites and related materials with a giant magnetoresistance (GMR). An analysis of experimental data for partially substituted manganites shows that if the magnetic moment is unsaturated, the material is in a phase-separated ferro-antiferromagnetic state. One possible GMR mechanism consists in a change of such a state under the magnetic field. If the magnetic moment of these materials is saturated, they display a resistivity peak in the vicinity of the Curie point. It is caused by the interaction of the charge carriers with spatial fluctuations of the electric potential and local magnetization. Suppression of this peak by the magnetic field leads to a GMR in ferromagnetic conductors.

PACS number: **75.90. + w**

Bibliography: 134 references

Received 27 February 1996, revised 22 April 1996