

Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление манганитов (Обзор)

В. М. Локтев

*Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова НАН Украины,
Украина, 03143, г. Киев, ул. Метрологическая, 14б
E-mail: vloktev@bitp.kiev.ua*

Ю. Г. Погорелов

*Departamento de Fisica, CFP/IFIMUP, Universidade do Porto, Rua Campo Alegre 687, 4150 Porto, Portugal
E-mail: ypogorel@fc.up.pt*

Статья поступила в редакцию 10 августа 1999 г., после переработки 13 октября 1999 г.

Предпринята попытка провести анализ наиболее важных физических свойств манганитов типа La-Ca-Mn-O , проявляющих эффект колоссального магнитосопротивления. Основное внимание сосредоточено на специфике этих соединений, находящей свое отражение в их кристаллической, электронной и магнитной структурах и определяющей возможные механизмы существенного влияния внешнего магнитного поля на транспортные характеристики носителей тока в манганитах. Совместное действие рассмотренных факторов обеспечивает создание условий для фазового перехода металл–диэлектрик, чувствительного к внешнему магнитному полю. Одна из желаемых и невторостепенных целей обзора – обсуждение стоящих перед физикой манганитов научных задач.

Зроблено спробу провести аналіз найбільш важливих фізичних властивостей манганітів типу La-Ca-Mn-O , що виявляють ефект колосального магнітоопору. Головну увагу зосереджено на специфіці цих сполук, яка знаходить своє відображення в їхніх кристалічній, електронній та магнітній структурах і визначає можливі механізми суттєвого впливу зовнішнього магнітного поля на транспортні характеристики носіїв струму в манганітах. Поєднання розглянутих факторів забезпечує створення умов для фазового переходу метал–діелектрик, чутливого до магнітного поля. Одна з бажаних та недругорядних цілей огляду – обговорення наукових задач, що стоять перед фізикою манганітів.

PACS: 71.30.+h, 75.30.Vn

Содержание

1. Введение	232
2. Общие сведения о кристаллической структуре и магнетизме манганитов	233
2.1. Основные параметры решетки	234
2.2. Ион марганца в кристаллическом поле	236
2.3. Обменное взаимодействие и магнитные структуры	238
3. Формирование диэлектрической и металлической фаз манганитов	239
3.1. Гамильтониан носителя в кристалле	240
3.2. Двойной обмен	242
3.3. Роль искажений решетки и эффекта Яна–Теллера	245
3.4. Примесные состояния	247
3.5. Псевдоспиновые (хэббардовские) операторы в проблеме описания манганитов	250
4. Немагнитные типы упорядочения в манганитах	252
4.1. Зарядовое и орбитальное упорядочения	253
4.2. Фазовое расслоение	256
5. Заключительные замечания	257
Список литературы	259

1. Введение

Можно считать знаменательным и символическим, что последний год XX века оказывается юбилейным и для одного из интереснейших и, как показало последующее развитие, нетривиальных явлений в физике твердого тела: в 1950 г. голландские экспериментаторы Йонкер и Ван Сантен обнаружили неожиданную и интригующую корреляцию между индуцированными легированием электропроводностью и ферромагнетизмом (ФМ) исходно диэлектрических марганцевых перовскитов LaMnO_3 — *манганитов*, в которых редкоземельный металл замещался щелочно-земельным [1,2]. Исходные трехкомпонентные композиты LaMnO_3 и AMnO_3 , где $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ или Ba , являются антиферромагнетиками (АФМ) с локализованными на узлах, занятых ионами марганца, спинами, а в четырехкомпонентной стехиометрии $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ с промежуточными составами ($0,2 \leq x \leq 0,5$) становятся не только сильными ФМ, но и проявляют проводимость металлического типа, наблюдаемую ниже температуры Кюри T_C . Уже одного этого, совместного и необычного, радикального изменения магнитных и электрических (включая транспортные) свойств манганитов достаточно, чтобы интерес к ним и, в частности, вообще к оксидам переходных металлов (ПМ) со стороны как экспериментаторов, так и теоретиков значительно повысился. Это может показаться удивительным, но он не ослабевает и до настоящего времени.

Причины этого интереса очевидны — переплетение в одном типе соединений разнообразия свойств металлов и диэлектриков, ионных и ковалентных кристаллов, систем с ФМ, АФМ и, как выяснилось, орбитальным и зарядовым упорядочениями, систем с промежуточной валентностью и неупорядоченных сред и, наконец, систем, могущих претерпевать фазовое расслоение. Отмеченные особенности и связанные с ними явления детально изучались и к концу 80-х — началу 90-х годов так или иначе интерпретировались в рамках представлений о присущей оксидам ПМ сильной межэлектронной корреляции и вызываемом ею кроссовере от локализованного к делокализованному типу поведения электронов, происходящем при изменении их концентрации. Однако внезапное (без преувеличения) открытие высокотемпе-

ратурной сверхпроводимости (ВТСП), свойственной оксидам лишь одного ПМ — меди, свидетельствовало о том, что общий уровень теории не позволяет описывать — адекватно имеющейся экспериментальной информации — ни оксиды меди, ни другие (в том числе, марганца), которые как многокомпонентные системы должны быть отнесены к сложным соединениям. Более того, очевидное подобие их некоторых свойств, как-то: сильное взаимодействие носителей с решеточными и спиновыми возбуждениями, изменение транспортных свойств под воздействием внешних факторов (полей, температуры), способность испытывать переход металл—диэлектрик, но, возможно, еще больше — различие, состоящее в том, что явление ВТСП обнаруживается лишь в единственном оксиде, а ФМ металлическое состояние — в оксидах других ПМ, с отчетливой ясностью показывает, что и понимание (даже качественное) происходящих в этих системах процессов не может быть признано удовлетворительным. В частности, справедливая для множества металлов теория ферми-жидкости (и ее упрощенный вариант — теория почти свободных фермионов) оказывается в металлизированных оксидах ПМ практически неприменимой и требующей существенного развития.

Ситуация, образно говоря, даже усугубилась после фактически коллективного открытия еще одного «сверхэффекта» — исключительно сильного влияния внешнего магнитного поля \mathbf{H} на электросопротивление $R_H(T)$ манганитов в окрестности точки Кюри* [3–8]. Этот эффект получил название *колоссального магнитосопротивления* (КМС или CMR в англоязычной литературе), а его величина (см. рис. 1) в пленках $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ достигает (по модулю) $\sim 10^5\%$ при $T \sim 10^2$ К [6,7], что намного выше величин, которые удалось получить в других известных системах**. Естественно, подобная необыкновенная чувствительность электропроводности (вообще говоря, небольшой) марганцевых перовскитов к включению внешнего магнитного поля вызвала, как и в случае ВТСП, бум интереса и, как следствие, огромное в последние годы количество публикаций в научной и особенно технической периодической литературе, большое число совещаний и конференций, посвященных манганитам в

* Первыми наблюдали это явление Сирл и Вонг [9], однако их сообщения остались практически незамеченными и, к сожалению, среди приоритетных упоминаются незаслуженно редко.

** Напомним, что, например, в металлических пленках, состоящих из слоев магнитного и немагнитного металлов, подобное изменение, называемое гигантским магнитосопротивлением (GMR), обычно не превышает $10^2\%$ при $T \sim 4,2$ К (см. [7,10]).

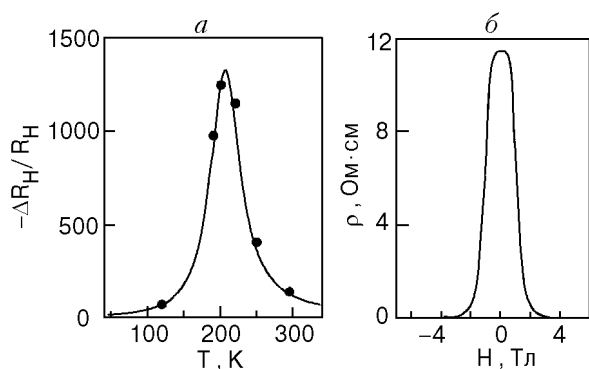


Рис. 1. Зависимости отношения $[R_H - R_0]/R_H$ от температуры (а) и удельного сопротивления ρ от магнитного поля (б) в отожженных в атмосфере кислорода пленках $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_x$ толщиной $\sim 10^3 \text{ \AA}$ [7]. В максимуме ($T \approx T_C$) отношение $-\Delta R_H(T)/R_H(T) \approx 127000\%$, а $-\Delta R_H(T)/R_0(T) \approx 99,9\%$.

целом либо даже каким-то определенным их свойствам.

Близкие по времени открытия явления ВТСП и КМС ознаменовали ренессанс в изучении различных оксидов ПМ, привлекли в эту область новые методы, подходы, идеи. В известном смысле стало очевидным, что ни одно из присущих этим соединениям физических состояний и сопутствующих им явлений не могут рассматриваться изолированно, без связи с другими и что ни локализованные, ни делокализованные носители не только не являются в них взаимоисключающими, а сосуществуют. Особенности же так называемых экзотических свойств оксидов — не что иное, как прямое отражение присутствующей в них тесной взаимосвязи орбитальных, зарядовых, спиновых и решеточных степеней свободы. При этом, однако, и индивидуальные черты (проявляющиеся, не в последнюю очередь, в отмеченных выше различиях между оксидами ПМ) не могут игнорироваться. Поэтому изучение того или иного оксидного соединения должно исходить из поставленной задачи и учитывать характеризующие его конкретные физические параметры (состав, тип решетки, основные взаимодействия, спектр) и имеющиеся внешние условия (поля, температура и т.п.).

В то же время можно надеяться, что по мере изучения столь далеких, на первый взгляд, явлений, как ВТСП и изотропное отрицательное КМС, удастся установить, сколь глубока аналогия и в чем причины различий между системами, принадлежащими, по существу, к одному физическому классу — оксидам ПМ. Несомненно, что исследование их фундаментальных свойств является одним из важнейших направлений современной физики твердого тела и ее раздела — физики сильно коррелированных металлов.

Но не менее заманчивыми, в принципе, представляются и перспективы (в том числе коммерческие) применения КМС, делающего весьма вероятным создание высокочувствительных сенсоров — нового поколения материалов для магнитной записи, считывания и хранения информации. А это, в свою очередь, требует новых технологий получения высококачественных и надежных образцов (монокристаллических, керамических, гранулированных и т.п.), необходимых и в чисто научных целях.

В настоящем обзоре, посвященном физике манганитов, делается попытка отразить современное состояние и понимание вопроса, а также обсудить наиболее существенные результаты последнего периода, сконцентрировавшись на некоторых нерешенных проблемах. Любое ограниченное по объему изложение требует отбора из массы имеющихся сведений, а потому не может не зависеть от собственных вкусов и приоритетов авторов, которые (хотелось бы думать) все же старались оставаться объективными. И тем не менее немало работ (возможно, достаточно важных и интересных) не упомянуто, а потому список литературы вряд ли может считаться исчерпывающим. Даже при этой очевидной неполноте мы сохраняем надежду, что обзор будет бесполезен для тех, кто найдет возможность с ним ознакомиться.

2. Общие сведения о кристаллической структуре и магнетизме манганитов

Прежде чем приступить к систематическому описанию этих, весьма сложных, соединений, необходимо сделать следующее замечание: разнообразие тройных перовскитов типа RMO_3 (R — редкоземельный металл, M — переходный металл) само по себе не столь уж мало. Но если учесть возможность варьировать редкоземельный элемент $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ и т.д. и добавить практически неограниченный набор растворов $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, то число сочетаний становится действительно чрезвычайно большим. Будучи при этом оксидами ПМ или, иначе, образуя группу как будто бы физически родственных соединений, они даже в своих исходных (т.е. нелегированных) состояниях оказываются различными. Так, если LaMO_3 с $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ и Co — АФМ диэлектрики, то с $M = \text{Ni}$ либо Cu — парамагнитные металлы (см. [11]). С другой стороны, полностью легированные системы SrMO_3 — металлы для всех ПМ за исключением Ti и Mn . Подобная «непредсказуемость» еще раз красноречиво подчеркивает, что «входные» данные — химическая формула и особенно число электро-

нов в частично заполненной $3d$ -оболочке ПМ — являются важнейшими характеристиками, определяющими «выходные» свойства соответствующего оксида.

2.1. Основные параметры решетки

В связи с оговоренным ограничением сосредоточимся лишь на четырехкомпонентных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, а среди них — в основном на наиболее изученной системе $\text{La}-\text{Ca}-\text{Mn}-\text{O}$. Она является простейшим представителем семейства Раддлесдена—Поппера — термодинамически стабильных слоистых перовскитов с общей формулой $(\text{R}_{1-x}\text{A}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n \geq 1$), — соответствующим $n = \infty$. На рис. 2 в качестве примера показана структура решетки нелегированного тройного оксида с $n = 1$ из этой серии, т.е. R_2MO_4 . Неудивительно, что она тождественна решетке первого ВТСП La_2CuO_4 . Как следует из

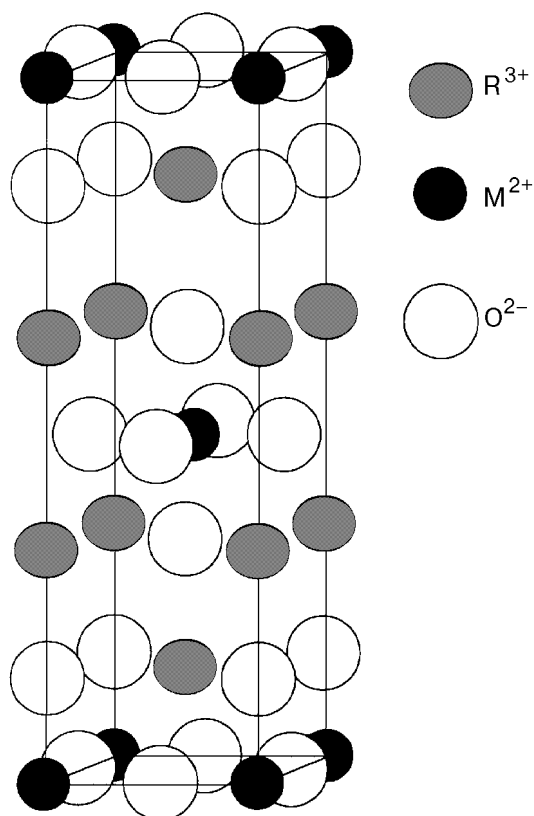


Рис. 2. Кристаллическая ячейка первого ($n = 1$) члена серии Раддлесдена-Поппера, или соединения R_2MO_4 , имеющего ярко выраженное слоистое строение. На этом и последующих рисунках радиусы кружков и расстояния между ними соответствуют относительному масштабу ионных радиусов и меж-ионных расстояний в решетках манганитов.

общей формулы и видно на рисунке, оксиды этого семейства состоят из «купратных» слоев MO_2 , которые разделены относительно большими промежутками, заполняющимися по мере увеличения n слоями RO . В оксидах меди связь между слоями относительно слаба, так что электронные и магнитные свойства системы приобретают ярко выраженный $2D$ характер, роль которого в ВТСП общепризнана и зачастую считается определяющей [12].

Последовательное увеличение числа слоев RO , или, что то же самое, синтез соединений $(\text{R}_{1-x}\text{A}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$, приводит к систематическому уменьшению пространственной анизотропии решетки, и в пределе $n = \infty$ она становится максимально изотропной — кубической*.

Общий вид и фрагменты идеальной структуры RMO_3 показаны на рис. 3. Ее основной блок (подобно решеткам ВТСП) — достаточно жесткий октаэдр $\text{MO}_{6/2}$ (последний индекс неслучаен, им принято подчеркивать то обстоятельство, что каждый лиганд разделен между ближайшими октаэдрами; следствием таких «шарнирных» связей является невозможность изолированных, или

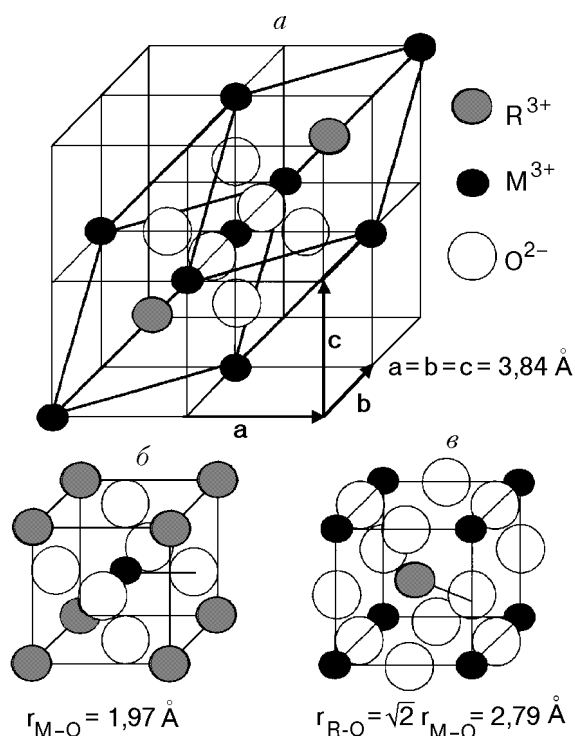


Рис. 3. Идеальная кубическая структура перовскита RMO_3 (а) и ее основные элементы: кубические ячейки с центральными ионами ПМ (б) и редкоземельными (в).

* Трудно не обратить внимание, но вряд ли можно в настоящее время комментировать вопрос, почему перовскиты, обладающие поистине уникальными свойствами — ВТСП и КМС — расположены в бесконечно удаленных по n точках серии Раддлесдена—Поппера. Правда, КМС, хотя и меньшей величины, проявляют также и слоистые манганиты ($n = 2$), которые в последние 2–3 года начали интенсивно изучаться.

независимых, деформаций или поворотов отдельно взятого октаэдра). На рис. 3,а видно также, как и насколько можно понизить кубический кристаллический класс, смещая ионы из своих положений равновесия в кубе путем регулярных поворотов и деформации октаэдров, которые оставляют ион ПМ в их центрах. Соответствующее понижение не может быть установлено в общем виде без конкретизации иона ПМ, поскольку хорошо известно [13,14], что оно целиком определяется основным электронным термом (его вырожденностью или невырожденностью) этого иона в кубическом кристаллическом поле. И если вырождение этого термина имеется, то оно немедленно будет снято искажением октаэдров (кооперативный эффект Яна—Теллера (ЯТ)), величина и симметрия которого диктуются симметрией вырожденных состояний и силой их связи с коллективными колебательными модами, а в конечном итоге — максимальным понижением энергии.

Рассматривать здесь все возможные искажения вряд ли целесообразно, существует множество работ на эту тему (например, [15—22]). Напомним лишь, что исходная кубическая сингония может испытывать (в зависимости от вида деформации и оси поворота октаэдров) тетрагональное, орторомбическое или ромбоэдрическое искажения и все они присущи тем или иным смешанным оксидам ПМ.

Но несмотря на то, что вид понижения симметрии основной (т.е. нелегированной) решетки перовскитов RMO_3 может быть в принципе установлен на основе теории групп [13,14,23], его надежную величину получить путем расчета довольно трудно. Еще более неоднозначное положение складывается для твердых растворов $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, для которых не только о величине, но и о характере искажений трудно получить достоверную информацию. В таких случаях поступают иначе и на феноменологическом уровне характеризуют возникающее деформационное поле так называемым *фактором толерантности* f_{tol} . Его задают по-разному: либо через радиусы ионов [1,2]

$$f_{\text{tol}} = \frac{r_{\text{A}} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2} (r_{\text{R}} + r_{\text{O}})}, \quad (2.1)$$

либо через расстояния между атомами в решетке [24,25]

$$f_{\text{tol}} = \frac{r_{\text{A-O}}}{\sqrt{2} r_{\text{M-O}}}. \quad (2.2)$$

В обоих случаях f_{tol} имеет простой геометрический смысл и количественно описывает (для произвольных x — усредненно по объему) степень отклонения решетки от идеальной кубической структуры, для которой $f_{\text{tol}}^{\text{(cub)}} = 1$, а угол между связями М—О в каждой тройке М—О—М равен 180° . Уже повороты и деформации октаэдров, вызывающие понижение пространственной группы, приводят к тому, что $f_{\text{tol}} \neq f_{\text{tol}}^{\text{(cub)}}$, и, хотя в реальности $|f_{\text{tol}} - f_{\text{tol}}^{\text{(cub)}}| \ll 1$, знание величин (2.1), если речь идет о смесях, либо (2.2) для чистых, но искаженных структур, позволяет не только судить о типе средней по кристаллу деформации, но и оценивать ее величину.

Предсказать же последнюю для легированных систем практически невозможно, поскольку при гетеровалентном ($\text{R}^{3+} \leftarrow \text{A}^{2+}$) замещении искажения решетки вызываются несколькими причинами. Во-первых, появляются узлы с другим, поскольку $r_{\text{A}} \neq r_{\text{R}}$, радиусом иона (химическое давление), что приводит к локальной дисторсии. Во-вторых, даже если подобрать эти радиусы как можно более близкими по величине, из-за отличия зарядовых состояний основного и вводимого ионов возникают микроскопические кулоновские поля, требующие компенсации, которая осуществляется прежде всего смещениями, поворотами и деформациями тех же октаэдров как наиболее лабильных структурных единиц. В-третьих, допанты (атомы легирующих элементов) распределены (во всяком случае, при малых x) достаточно случайно, а следовательно, и искажения приобретают статистический характер. Наконец, зарядовая нейтральность системы в целом требует изменения валентности одного из входящих в решетку ионов, которое претерпевает ион ПМ и которое также сопровождается изменением его электронного радиуса.

Трудноконтролируемое действие всех подобных источников деформации и внутренних напряжений приводит к тому, что величина f_{tol} становится достаточно удобным, а иногда и единственным, количественным параметром, характеризующим упругое состояние возмущенной решетки. От f_{tol} могут зависеть и, как показывает эксперимент, зависят многие наблюдаемые величины. В качестве примера на рис. 4 приведена заимствованная из работы [26] зависимость сопротивления ряда манганитов от f_{tol} в форме (2.1). Еще более необходимым фактор толерантности становится при изучении слоистых манганитов (члены серии Раддлсдена—Поппера с $n \geq 1$), для которых, пожалуй, трудно найти другую столь же информативную физическую характе-

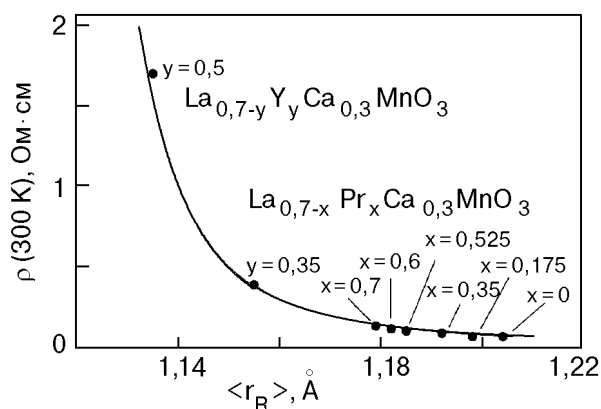


Рис. 4. Удельное сопротивление манганитов как функция среднего по образцу ионного радиуса редкоземельного элемента: $\langle r_R \rangle = (0,7 - \{x \text{ или } y\})r_{La} + \{x \text{ или } y\}r_{Pr \text{ или } Y}$ [26].

ристику, могущую количественно свидетельствовать об интегральном изменении их решеток под действием того или иного легирования (см., например, [27–29]).

Уместно, по-видимому, показать сопровождаемое удвоением ячейки понижение симметрии кубической структуры до орторомбической, которое наблюдается в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ при $x \ll 1$, включая $x = 0$ (рис. 5). Видно, что ЯТ-сдвиги лигандов обуславливают особенно сильную деформацию октаэдров именно в плоскости (001), которая, кроме того, из-за дополнительных разворотов октаэдров в противоположных направлениях теряет ось C_4 , так что базисными становятся векторы $\mathbf{a}_{1,2} = \mathbf{a} \pm \mathbf{b}$ и кубический манганит превращается в так называемый ортоманганит с двумя ионами ПМ в элементарной ячейке. При этом орторомбичность структуры, отвечающей материнскому соединению $LaMnO_3$, характеризуется отношением $c/a_1 < \sqrt{2}$ (так называемая O' -структура [25]), которая в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ сохраняется вплоть до $x \approx 0,1$. В диапазоне $0,1 \leq x \leq 0,4$ она заменяется O -структурой, в которой уже $c/a_1 > \sqrt{2}$ за счет того, что внедрение атомов Ca способствует восстановлению кубической симметрии.

В области составов $0,5 \leq x \leq 0,8$ эти соединения имеют в среднем ромбоэдрическое строение с небольшой «примесью» моноклинных искажений, которое в пределе $x \rightarrow 1$ переходит снова в орторомбическую структуру. Наблюдаемая в мангани-

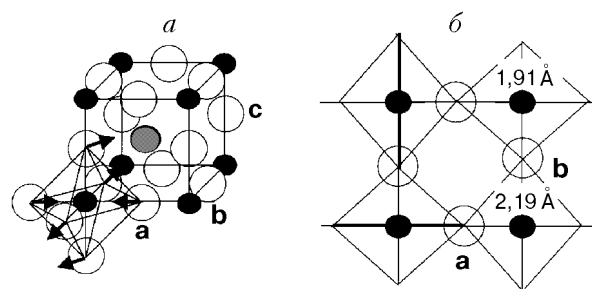


Рис. 5. Направление деформационных ЯТ-смещений кислородных октаэдров (а) и удвоенная (без учета, ради простоты, слабой орторомбичности) структура базисной плоскости (б) соединения $LaMnO_3$. Указаны величины длинной и короткой осей искаженных октаэдров. Жирные линии – направления наиболее сильно (согласно [25]) гибридизующихся p - и d -орбиталей ионов кислорода и марганца.

тах симметрия решетки определяется не только их составом, но и температурой, в частности, в [30,31] говорится о стимулированной ростом T диспропорционализации (перераспределении зарядовых состояний) ионов ПМ таким образом, что $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Mn^{2+}$. Это также изменяет точечную симметрию решетки, сказывается на различных длинах связей и, как следствие, на величине f_{tol}^* . Мы не будем больше останавливаться на структурных особенностях** и характере локальных искажений манганитов, отсылая интересующегося читателя к недавнему сборнику [33], посвященному этим вопросам. Отметим лишь, что весьма маловероятно, чтобы деформации решетки, в большей или меньшей степени описываемые фактором толерантности, составляли одну из основных причин, которые лежат в основе КМС как явления.

2.2. Ион марганца в кристаллическом поле

Состояниям этого иона различной валентности в кристаллических полях всевозможной симметрии посвящено множество публикаций (см. монографии [13,14,34]). Поэтому кратко напомним лишь необходимые для дальнейшего сведения. Прежде всего нетрудно проверить, что в соединении $RMnO_3$ зарядовый баланс требует от марганца находиться в валентности $Mn(III) \equiv Mn^{3+}$, а в соединениях $AMnO_3$ – в валентности $Mn(IV) \equiv Mn^{4+}$, причем состояние Mn^{3+} химически несколько ме-

* Действительно, $r_{Mn^{2+}} \approx 0,85 \text{ \AA}$, $r_{Mn^{3+}} \approx 0,7 \text{ \AA}$, $r_{Mn^{4+}} \approx 0,5 \text{ \AA}$; для сравнения приведем и некоторые другие радиусы: $r_{La^{3+}} \approx 1,2 \text{ \AA}$, $r_{Ca^{2+}} \approx 1,05 \text{ \AA}$, $r_{O^{2-}} \approx 1,4 \text{ \AA}$. Из этих данных отчетливо видно, сколь сильной может быть локальная дисторсия, вызванная легированием.

** Упомянем лишь одну: измеренный коэффициент Грюнайзена в $La_{0,65}Ca_{0,35}MnO_3$ меняется от 85 ($40 \text{ K} \leq T \leq 260 \text{ K}$) до 25 ($T \approx 600 \text{ K}$) [18,19], хотя в большинстве твердых тел (одно из редких исключений – фуллерит [32]) он имеет значение 2–5.

нее стабильно, чем Mn^{2+} или Mn^{4+} . Именно иновалентное легирование, или замещение $A^{2+} \rightarrow La^{3+}$, вызывает перезарядку $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$, следовательно, появление в подсистеме ионов ПМ положительных зарядов. Это непосредственно указывает на то, что носителями тока в проводящих фазах сложных манганитов с $x \leq 0,5$ должны быть дырки. Но, поскольку заряд носителя зависит как от легирующего элемента, так и от матрицы, легируя, например, $AMnO_3$ путем подстановки $La^{3+} \rightarrow A^{2+}$, следует говорить об электронах (переход $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$) и электронном типе проводимости (если она, разумеется, возникает). Эти простые и, казалось бы, правильные рассуждения тем не менее не всегда находят подтверждение в эксперименте. В частности, при достаточно высоких T эффект Холла и термоэдс тонких пленок манганитов с $x < 0,5$ демонстрируют отрицательные знаки зарядов носителей. Достаточно правдоподобным объяснением служит упоминавшаяся выше диспропорционализация и появление наряду с трех- и четырех- также двухвалентных ионов марганца, которые соответствуют носителям n -типа, или электронам. Последние, обладая большей подвижностью, обеспечивают наблюдаемый заряд носителей* [31].

Возвращаясь к одноионным состояниям, напомним, что нейтральный атом Mn имеет электронную конфигурацию $3d^5 4s^2$, а потому свободному иону Mn^{3+} отвечает конфигурация $3d^4$, а $Mn^{4+} - 3d^3$. Наиболее сильное воздействие, которое испытывают в ионном кристалле состояния незаполненных оболочек, — это кулоновское поле со стороны ближайших к иону ПМ заряженных лигандов O^{2-} , образующих октаэдр, а самая сильная составляющая этого поля — кубическая. Она приводит к расщеплению пятикратно вырожденных одночастичных состояний $3d$ -оболочки на два мультиплет: триплет $t_{2g} = xy, xz$ и yz и дублет $e_g = x^2 - y^2, 3z^2 - r^2 \equiv z^2$, причем расщепление $\epsilon_{e_g} - \epsilon_{t_{2g}} \geq 1$ эВ [13,14]. В результате сначала электроны заполняют t_{2g} , а затем e_g -мультиплет.

Кроме кристаллического поля, одноионные состояния формирует межэлектронная корреляция, кулоновская часть которой сдвигает соответствующий n -электронный терм $3d^n$ как целое, а

обменная (при той же заселенности) — расщепляет разные термы по величине полного электронного спина S иона. И если межэлектронное взаимодействие в ионе не превышает величину кристаллического поля, то последовательность состояний подчиняется эмпирическому правилу Хунда: нижайший терм имеет наибольший из возможных спин $S = n/2$. Это значит, что ион Mn^{3+} имеет спин $S = 2$, а $Mn^{4+} - S = 3/2$. Первому соответствует электронная конфигурация $t_{2g}^3 e_g^1$, которая вследствие двукратного вырождения вызывает статическую ЯТ деформацию октаэдров [36,37]. При этом неустойчивость оказывается такой (см. рис. 5), что октаэдры значительно вытягиваются ($r_{Mn-O}^a \approx 2,19 \text{ \AA}$) в базисной плоскости (001); межплоскостные же связи изменяются слабее ($r_{Mn-O}^c \approx 1,96 \text{ \AA}$) [38]. Такая коллективная деформация делает кристаллическую ячейку удвоенной, но каждый октаэдр, кроме того, дополнительно подворачивается, вследствие чего угол связей $Mn-O$ становится слабо отличным от 180° .

Согласно квантовохимическим расчетам [34,39] и спектроскопическим данным [40,41], более низким по энергии оказывается z^2 -компонента e_g -дублета (причем ось z выбирается локально — вдоль длинной оси октаэдра). Интересно заметить, что в ВТСП купратах при тех же предпосылках — одна дырка на e_g -дублете — основной оказывается $x^2 - y^2$ -компонента этого дублета, а октаэдры вытягиваются вдоль оси c . При этом как отдельный ион Cu^{2+} в купратах, так и такой же ион Mn^{3+} в манганитах после того, как деформация состоялась, становятся псевдо-ЯТ ионами. Под этим мы подразумеваем следующее: даже полное удаление электрона из иона Mn^{3+} в кристалле $LaMnO_3$, обладающем конечной жесткостью, не приводит к восстановлению кубической структуры окружающего этот ион октаэдра. Тем самым энергии $\epsilon_{x^2-y^2}$ и ϵ_{z^2} остаются невырожденными, хотя расщепление между ними, несомненно, уменьшится до псевдорасщепления вследствие тенденции октаэдра с ионом Mn^{4+} к большей симметрии. Значительные по величине деформации свойственны лишь коллективному эффекту ЯТ.

Иная ситуация складывается для «противоположного» соединения, а именно $AMnO_3$, где для ионов ПМ реализуется электронная конфигура-

* Уместно также обратить внимание на то, что в соединениях серии Раддлесдена — Поппера с $n > 1$ ионный состав ПМ не столь прост. В частности, легко убедиться, что, например, при $n = 2$, или в слоистой системе $R_3Mn_2O_7$, ион марганца уже в диэлектрической фазе должен присутствовать в состояниях с разной — Mn^{2+} и Mn^{3+} — валентностью, концентрации которых одинаковы. Введение в это соединение двухвалентных щелочно-земельных ионов вместо редкоземельного металла должно создавать подвижные дырки в подсистеме ПМ, однако остается неясным, какой перезарядке ($Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ или $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$) обязано появление последних.

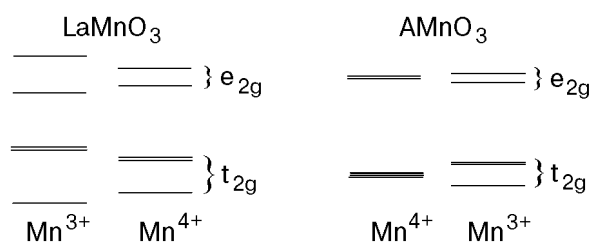


Рис. 6. Одноионные спектры марганца в соединении с одной дыркой (LaMnO_3) и одним электроном (AMnO_3). Видно, что спектр иона Mn^{4+} в LaMnO_3 оказывается расщепленным (псевдовырожденным), а расщепление спектра Mn^{3+} в AMnO_3 меньше, чем в LaMnO_3 , где оно обусловлено коллективным эффектом ЯТ.

ция $3d^3$, и состояния e_g -дублета, благодаря их незаполненности, могут оставаться вырожденными, а октаэдры $\text{MnO}_{6/2}$ — сохранять свою исходную кубическую симметрию*. Внедрение иона La^{3+} превращает один из ионов Mn^{4+} в Mn^{3+} , который снова в условиях жесткой среды свою «ян-теллеровость» проявить в полной мере не может; другими словами, локальная деформация окружения вблизи такого изолированного ЯТ иона должна быть существенно меньше, чем в LaMnO_3 , где она имеет кооперативный характер. Когда же деформации могут сложиться так, что состояния $x^2 - y^2$ и z^2 в системах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ с $x > 0,5$ окажутся расщепленными, ситуация меняется настолько, что даже псевдо-ЯТ эффект может служить причиной такого интересного явления, как орбитальное упорядочение (см. п. 4.1). Качественный вид одноионных спектров Mn^{3+} и Mn^{4+} в соответствующих «матрицах» LaMnO_3 и AMnO_3 показан на рис. 6.

2.3. Обменные взаимодействия и магнитные структуры

Зная электронные и спиновые состояния ионов в той или иной решеточной структуре, можно поставить вопрос о спиновом упорядочении и соответствующих ему спиновых возбуждениях как о наиболее низкоэнергетических, наряду с колебательными, ветвях элементарных возбуждений системы. Эта проблема ни в общем, ни конкретно для манганитов новой, конечно, не является, и ее надежный теоретический базис был заложен пионерскими работами Андерсона [42], Андерсона и

Хасегавы [43], Дзялошинского [44], Мория [45] и многих других (см. монографию [34]). В простейшей ситуации двух одинаковых соседних спинов \mathbf{S}_n и \mathbf{S}_{n+p} катионов (n и $n+p$ — ближайшие узлы) гамильтониан имеет гейзенберговский вид:

$$H_{\text{ex}} = \frac{1}{2} \sum_{n,p} J_{n,n+p} \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+p}, \quad (2.3)$$

в котором обменная константа $J_{n,n+p}$ определяется сверхобменным взаимодействием через p_σ - и p_π -состояния анионов (как правило, это ионы O^{2-} либо F^- , имеющие одинаковую электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6$) и чаще всего имеет АФМ характер (в записи (2.3) это значит, что $J_{n,n+p} > 0$). Такая ситуация реализуется в соединениях AMnO_3 , где упорядочение спинов $S = 3/2$ в недеформированной кубической структуре относится к двухподрешеточному типу NaCl: каждый спиновый момент данного направления окружен ближайшими к нему спинами лишь противоположного направления. На принципиальном уровне теория позволяет также вычислять и константы анизотропного обменного взаимодействия Дзялошинского — Мория в тех случаях, когда оно симметрично допустимо**.

Однако деформация и повороты октаэдров в решетке приводят к заметному изменению межатомных расстояний, особенно в базисной плоскости, уже упомянутому изгибу линии межионных связей в тройках соседних ионов $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$, влияющему на суперобмен пар $\text{Mn} - \text{Mn}$, а также расщеплению (см. [12]) всех p -уровней, через которые осуществляются виртуальные переносы электронов. Все это нарушает простое и однозначное формирование обменных взаимодействий лишь АФМ типа между ионами ПМ, и в результате соответствующая обменная константа для некоторых соседей может приобретать ФМ характер, оставаясь при этом суперобменной по способу своего формирования — через состояния лигандов.

Расчеты обменных взаимодействий между локализованными спинами с привлечением состояний как e_g -, так и t_{2g} -мультиплетов ПМ чрезвычайно трудоемки и не всегда дают близкую к наблюдаемой величину [47,48]. Поэтому для нахождения возможных магнитных фазовых состояний проце

* На самом деле имеются небольшие подвороты октаэдров, смешивающие состояния e_g - и t_{2g} -мультиплетов, чем обычно принято пренебрегать, считая решетки этих систем полностью изотропными.

** Следует заметить, что для многих составов, в том числе чистых LaMnO_3 и AMnO_3 , а также La_2CuO_4 , анизотропный обмен, вследствие подворотов октаэдров, действительно разрешен и приводит к слабому ФМ моменту [46]. Однако трудно представить, чтобы его существование, как и магнитная анизотропия, сказывалось на основных физических свойствах оксидов ПМ, в частности КМС или ВТСП.

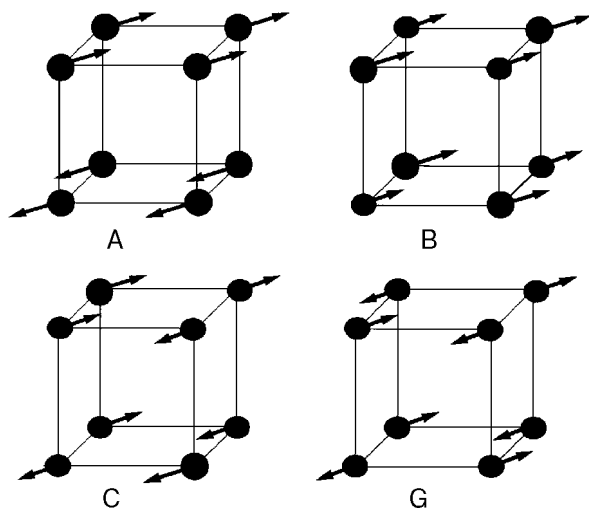


Рис. 7. Основные магнитные структуры манганитов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$. Структура типа C показана для состава с $x = 3/4$.

и конструктивнее записывать обменный гамильтониан (2.3) системы, исходя из физических соображений и полагая различные измеряемые величины феноменологическими параметрами. Тогда, следуя Гуденафу [25,34], будем считать, что $J_{n,n+p}^2$ и $J_{n,n+p}^{3/2}$ имеют АФМ, а $J_{n,n+p}^{2\ 3/2}$ — ФМ знаки (где верхние индексы отвечают спином $S = 2$ и $3/2$ ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} соответственно). Этого, однако, недостаточно, и, как отмечалось, искажения решетки могут изменять общее правило.

В частности, в работах [46,47], где методом LDA рассчитывались возможные магнитные структуры LaMnO_3 , показано, что наиболее стабильной оказывается так называемая A-структура (см. рис. 7), в которой спины в базисных плоскостях (с удвоенной кристаллической ячейкой) коллинеарны, т.е. имеют ФМ порядок. Глобальная же АФМ структура кристалла «выживает» благодаря относительно слабому межплоскостному обмену, в котором вклад от ближайших соседей оказывается сопоставимым с вкладом от ближайших, обеспечивающим встречное направление намагниченностей соседних плоскостей.

Независимо от тех или иных предсказаний спиновые структуры, а также параметры кристаллических решеток манганитов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ большого по x числа составов были экспериментально установлены Волланом и Келером методом дифракции нейтронов еще в 1955 г. [49]. С тех пор обнаруженные типы магнитного упорядочения, которые в своих главных чертах соответствовали расчетам Гуденафа [36], стали общепризнанными. Основные из них изображены на рис. 7. Видно, что по мере легирования происходит значительное изменение магнитного поряд-

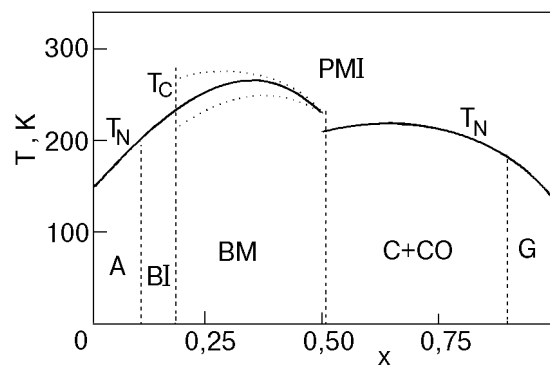


Рис. 8. Обобщенная фазовая диаграмма манганитов: АФМ диэлектрик со структурой A-типа (область A); ФМ диэлектрик со структурой B-типа (BI); ФМ металл (BM); АФМ диэлектрик со структурой C-типа и зарядовым упорядочением (C+CO); АФМ диэлектрик со структурой G-типа (G). Штриховые (вертикальные) линии качественно отражают линии раздела фаз, пунктирные — охватывают область КМС.

ка по типу АФМ \leftrightarrow ФМ \leftrightarrow АФМ. При этом ФМ системы в целом существуют в относительно узком (вблизи $x \approx 0,35$) интервале концентраций двухвалентного металла. Интересно, что уже в этой подробной и ставшей весьма важной работе подчеркивалось существенное, на наш взгляд, и часто оставляемое вне поля зрения многими исследователями обстоятельство, что ФМ порядок сосуществует с АФМ областями и что лишь в окрестности $x \approx 0,35$ брэгговские АФМ пики рассеяния имеют исчезающе малую интенсивность. В этой же пионерской работе измерены и критические температуры магнитных фазовых переходов. Хотя эти температуры зависят от x и впоследствии несколько корректировались, приведем их по [49]: $T_N^A \approx 140$ К, $T_N^B \approx 250$ К, $T_N^C \approx 140$ К, $T_N^G \approx 130$ К.

Закончим этот раздел общим и практически общепринятым видом фазовой диаграммы магнитных состояний манганитов $\text{La}-\text{A}-\text{Mn}-\text{O}$. Согласно современным представлениям (см. [25,50,51]), вне зависимости от типа допанта (например, его электронного радиуса, определяющего величину фактора толерантности (2.1)) эта диаграмма, как правило, содержит несколько основных областей, показанных на рис. 8. Им, с большей или меньшей точностью, отвечают следующие кристаллические структуры: $0 < x \leq 0,3$ — орторомбическая; $0,3 \leq x \leq 0,7$ — тетрагональная, $c < a, b$; $0,75 \leq x \leq 0,9$ — тетрагональная, $c > a, b$; $0,9 \leq x \leq 1$ — кубическая [52].

3. Формирование диэлектрической и металлической фаз манганитов

До сих пор мы неявно предполагали, что дырка (электрон), родившаяся на одном из узлов (3d-ионов), сохраняет свое местоположение. Ра-

зумеется, это не отвечает действительности в полной мере, и благодаря сильному перекрытию $3d$ -функций с p -функциями z^2 -дырка, если нет особых запретов, перейдет на один из кислородных узлов своего октаэдра, откуда уже может переместиться на другой ион ПМ. Другими словами, внесенный в систему носитель будет стремиться «размазаться» по кристаллической среде, уменьшив свою кинетическую энергию. Однако его предполагаемое свободное перемещение лимитируется по крайней мере тремя обстоятельствами: существующим в кристалле АФМ порядком, ЯТ барьером для миграции и, наконец, кулоновским потенциалом допанта, породившего носитель. Прежде чем рассматривать их последовательно, обсудим вопрос о состояниях, по которым может

двигаться лишняя дырка, пренебрегая пока отмеченными препятствиями.

3.1. Гамильтониан носителя в кристалле

Исходными для актуальных электронов служат опять-таки t_{2g} - и e_g -состояния, гибридные с p_σ - и p_π -орбиталями; последние представляют собой p_x -, p_y - и p_z -состояния иона O^{2-} , вырождение которых снимается кристаллическим полем ниже кубического. Простейший гамильтониан учитывает, однако, лишь z^2 - и p_σ -состояния (т.е. лишь те $2p$ -функции лигандов, «лепестки» которых направлены вдоль связей $Mn-O$), а другие, в том числе все состояния редкоземельного и щелочно-земельного ионов, опускаем. Тогда одноионные локализованные состояния описываются вторично-квантованным оператором

$$H_{SI} = \sum_n H_n^{SI}; \quad (3.1)$$

$$H_n^{SI} = \sum_{\lambda, \sigma} \left[\varepsilon_\lambda a_{n, \lambda, \sigma}^+ a_{n, \lambda, \sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda', \sigma'} (U_n a_{n, \lambda, \sigma}^+ a_{n, \lambda', \sigma'}^+ a_{n, \lambda', \sigma'} a_{n, \lambda, \sigma} + J_H a_{n, \lambda, \sigma}^+ a_{n, \lambda', \sigma'}^+ a_{n, \lambda', \sigma'} a_{n, \lambda, \sigma}) \right],$$

где ε_λ — энергии одноэлектронных $3d$ - и $2p$ -уровней; U_n ($\equiv U_d, U_p$) — кулоновское (при $\lambda = \lambda'$ хаббардовское) отталкивание на узле; J_H — обмен Хунда, актуальный лишь для ионов ПМ; оператор $a_{n, \lambda, \sigma}^+$ рождает электрон в состоянии λ со спином σ на узле n (роль удвоения решетки здесь не рассматривается, следовательно, отсутствует индекс кристаллической (см. рис. 5) подрешетки).

Основной межионный процесс — катион-анионная pd -гибридизация — может быть представлен оператором вида

$$H_{\text{hyb}} = \sum_{n, p} \sum_{\lambda, \lambda', \sigma} t_{n, n+p}^{\lambda, \lambda'} a_{n, \lambda, \sigma}^+ a_{n+p, \lambda', \sigma}, \quad (3.2)$$

в котором $t_{n, n+p}^{\lambda, \lambda'}$ — амплитуда междуузельного pd -перехода из состояния λ в состояние λ' . Кулоновским и прямым обменным взаимодействием электронов разных ионов мы ради простоты пренебрегаем.

Гамильтониан, состоящий из операторов (3.1) и (3.2), есть не что иное, как гамильтониан многозонной теории металлов в представлении сильной связи, адекватность которого, в частности, манганитам обязана хорошо выраженному локализованному характеру $3d$ -функций (в отличие, например, от s -функций). Полный оператор $H = H_{\text{hyb}} + H_{SI}$, несомненно, относится к хаббар-

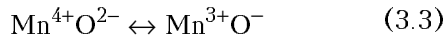
довскому типу, поскольку состоит из двух конкурирующих слагаемых, второе из которых, характеризуясь внутриатомными параметрами U_n и J_H , превосходит первое.

Как известно [53], при $U_d > |t| \equiv |t_{n, n+p}^{\lambda, \lambda'}|$ система имеет тенденцию к диэлектризации. Именно такое неравенство реализуется в оксидах ПМ, а потому в нелегированном состоянии они оказываются АФМ (молт-хаббардовскими) диэлектриками с локализованным характером зарядов, и между соседними спинами последних (имея в виду незаполненные ионные оболочки ПМ) возникает (см. (2.3)) суперобменное взаимодействие $J_{n, n+p} \sim t^4 / U_d^3$ [54, 55]. При этом в диэлектрической фазе все состояния оказываются смешанными, а основное ее состояние, благодаря наличию межионной ковалентной связи, представляет собой, как минимум, линейную комбинацию ближайших по энергии конфигураций $Mn^{3+}O^{2-}$ и $Mn^{2+}O^-$.

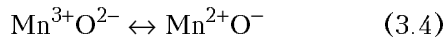
Вклад каждой из них зависит не только от U_d , а в той же мере определяется еще одной весьма существенной величиной — разностью $\Delta_{CT} = \varepsilon_d - \varepsilon_p$ энергий затравочных уровней, или щелью переноса заряда (charge transfer gap). Анализ многих возникающих здесь вариантов проведен, например, в [56–58], из него вытекает, что в процессе рождения и переноса носителя состояния катиона и аниона

выступают как конкуренты, и если $\Delta_{CT} > U_d$, то рождение кислородной дырки предпочтительнее. Именно такая ситуация существует в купратах. Если же справедливо обратное неравенство, то носитель будет иметь преимущественно d -характер.

В настоящее время еще нет твердо установленного мнения относительно типа носителя в манганитах и можно найти экспериментальные свидетельства в пользу как первого [59], так и второго [41] сценариев металлизации. В ней смешиваются уже другие конфигурации:



в LaMnO_3 с лишней дыркой или же



в AMnO_3 с лишним электроном (заметим, что основному состоянию здесь отвечает смешивание, показанное в (3.3)). Другими словами, видно, что в обоих случаях носитель имеет вклады как от d -, так и от p -состояний. Тем не менее большинство исследователей склоняется к мысли о том, что носитель в металлических фазах манганитов типа $\text{La}-\text{A}-\text{Mn}-\text{O}$ все же ближе к d -типу и движется главным образом по e_g -состояниям.

Несомненно, исходя из (3.3) и (3.4), разделить d - и p -подсистемы при их сильной гибридизации невозможно, и приписывание носителя только одной из них является условным. В этом просто находит свое отражение большой вклад соответствующего состояния в волновую функцию делокализованного носителя. Если же судить по рис. 5, то ЯТ деформация октаэдров приводит к достаточно заметной неэквивалентности лигандов относительно иона ПМ, что не может не сказаться на их квантовых состояниях. Поэтому не исключено, что волновая функция носителя — это гибридизованная орбиталь из состояний наиболее сильно связанных троек $\text{O}-\text{Mn}-\text{O}$ (согласно [25], таковыми являются ионы, лежащие вдоль длинной оси октаэдра). Однако использовать такие функции в конкретном расчете сложно из-за проблемы их неортогональности в кристалле. В связи с этим на рис. 9 приведена упрощенная и практически повсеместно используемая энергетическая схема манганитов, соответствующая d -дыркам в LaMnO_3 и d -электронам в AMnO_3 . Изменение типа носителя в LaMnO_3 с допантами на этой схеме означало бы лишь более близкое, чем z^2 -зона, расположение p -зоны к уровню Ферми ϵ_F .

Если же быть точнее, то, скорее всего, вопрос о типе носителя в оксидах, содержащих Mn, не

имеет однозначного ответа. В отличие, например, от купратов, где, согласно численным расчетам, подтверждающимся экспериментами, дырку с большой степенью определенности можно считать кислородной, поскольку $U_d > \Delta_{CT}$ (отсутствует вклад от валентного состояния Cu^{3+}), манганиты относятся к промежуточному типу. Волновая функция носителя в последних вследствие наблюдаемой относительной близости величин U_d и Δ_{CT} (например, по [63] $U_d \approx 3,5-5$ эВ, $\Delta_{CT} \approx 3-4,5$ эВ) должна содержать сопоставимые вклады от состояний катионов и анионов. Причем это в основном касается e_g -состояний, гибридизующихся с p -состояниями по σ -типу. Состояния же t_{2g} -электронов гибридизуются с последними несколько слабее и тем самым сохраняют свою относительную локализованность. Поэтому делокализация в $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ с увеличением x происходит по

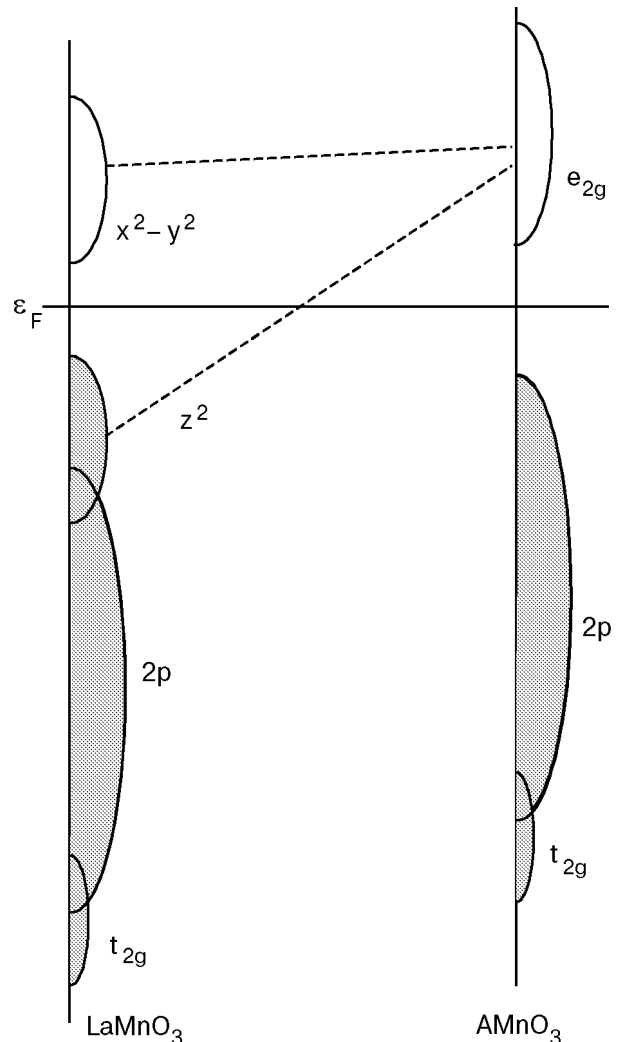


Рис. 9. Схематическое изображение плотности электронных состояний нелегированных манганитов. Темные области отвечают заполненным электронами зонам. Видно, что добавление двухвалентных допантов в LaMnO_3 приводит к опустошению z^2 -зоны и ее постепенному слиянию с x^2-y^2 -зоной в AMnO_3 , где эти зоны вырождены.

зонам e_g -орбиталей. Но каким бы ни был тип носителя в манганитах, бесспорным остается то, что их магнитные и проводящие свойства — суть результат конкуренции между локализованным и свободным поведением гибридованных e_g -электронов.

3.2. Двойной обмен

Зная или задав тип носителя, казалось бы, весьма просто стандартным образом перейти от волновых функций в координатном представлении к функциям, характеризуемым волновым вектором \mathbf{k} и описывающим движение свободной частицы (носителя) в трансляционно-инвариантной среде. Однако уже упоминалось, что развитие теории перехода металл—диэлектрик в манганитах, несмотря на то что многие детали их металлизации уже прояснены (см. [11,53,63,64]), еще не завершено. Отличие этих соединений, как и оксидов ПМ вообще, от обычных металлов заключается прежде всего в том, что многие актуальные параметры взаимодействия в них (см. п. 3.1), включая ширины зон, принадлежат одному энергетическому масштабу. В то же время в металлах и легированных полупроводниках ширина $W \equiv 2tz$, где z — число ближайших соседей, намного превышает все остальные взаимодействия (межэлектронное, носителей с другими возбуждениями и т.д.).

Еще одно отличие — близость электронного состояния манганитов и купратов к переходу металл—диэлектрик, чему причиной — относитель-

но невысокая плотность подвижных носителей, создаваемых исключительно легированием (кроме введения двухвалентных ионов вместо трехвалентных, иногда используют сверхстехиометрический кислород [65]).

Но даже принимая во внимание эти, достаточно общие и известные, обстоятельства, необходимо дать ответ на следующий вопрос: каким образом носитель может перейти с одного иона ПМ на другой, коль скоро он находится в АФМ среде? В самом деле, переход носителя, будь то дырка Mn^{4+} в $LaMnO_3$ или электрон Mn^{3+} в $AMnO_3$, всегда связан с зарядовым обменом $Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ (см. рис. 10). И если этот переход происходит в АФМ упорядоченном кристалле между ближайшими соседями с противоположными ориентациями спинов (рис. 10,а), то он неизбежно приводит к конечному состоянию другой мультиплетности, которое в соответствие с правилом Хунда и большой величиной J_H является высоковозбужденным. Таким образом, в коллинеарном АФМ дырка либо электрон оказываются «запертыми» (если не предполагать i) движения по «своей» магнитной подрешетке, или участия ближайших соседей, ii) вклада спиновых возбуждений, приводящих к некогерентному переносу, iii) влияния спин-орбитального взаимодействия, снимающего спиновый запрет), поскольку переход на любой соседний ион ПМ сопряжен с большой потерей энергии и поэтому в значительной степени подавлен.

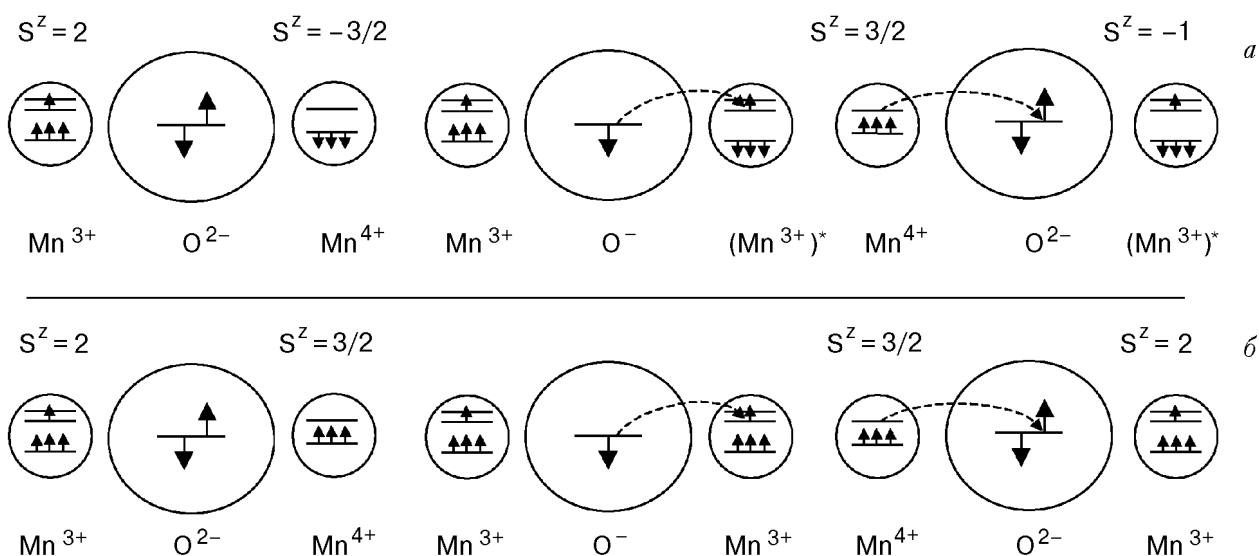


Рис. 10. Схема двухэтапного переноса электронной конфигурации (носителя) между ионами ПМ, имеющими противоположные (а) либо одинаковые (б) направления спинов. В обоих случаях межионный переход электрона разрешен и не лимитируется законом сохранения спина, однако в первом случае один из ионов в конечном состоянии оказывается в возбужденном (Mn^{3+})* состоянии (нерезонансный перенос) либо такой переход сопровождается рождением спинового возбуждения в кристалле.

Однако уже в [1,2] было отчетливо установлено, что проводимость и ФМ момент системы $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ появляются при росте x практически одновременно. Если же быть точнее, то до настоящего времени нет полной ясности и надежных количественных данных относительно того, сопутствует ли одно другому или же это действительно совместный по концентрации и температуре переход. Вследствие этого температурные линии металлического и магнитного переходов на рис. 8 не различались.

Вопрос о возможном механизме металлизации манганитов был впервые поставлен Зенером [66]. Стремясь дать трактовку результатов Йонкера и Ван Сантена, он рассмотрел две ситуации, характерные для перемещающегося носителя — спины ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} параллельны и антипараллельны. Только первой отвечает резонансный (без потери энергии) переход, который при участии лиганда осуществляется в два этапа (см. рис. 10,б). Такое реальное межионное туннелирование носителя было названо Зенером *двойным обменом* (ДО), чтобы отличить последний от сверхобменного взаимодействия, где все переходы носителя между ионами виртуальны. Сверхобмен может сосуществовать с ДО, хотя бы за счет t_{2g} -электронов, но и e_g -электроны могут давать в него вклад.

В итоге на качественном уровне удалось интерпретировать металлизацию манганитов как самоогласованную и индуцированную носителями перестройку спинов от коллинеарного АФМ состояния в насыщенную ФМ фазу, которая благодаря появлению в ней состояний, соответствующих делокализованным (свободным) носителям, или, что то же самое, зоны проводимости конечной ширины, понижает общую энергию системы. При этом принимается условие $J_H \gg W$, приводящее к строгой параллельности спинов всех t_{2g} - и e_g -электронов внутри каждого иона.*

Рассуждения Зенера о стабилизации металлического состояния вследствие установления ФМ порядка базировались на одноэлектронном переносе между парой ионов; задача для кристалла была впервые рассмотрена Де Женем [70]. Используя полученную в работе [43] зависимость ДО от угла $\theta_n - \theta_{n+p}$ между направлениями спи-

нов ионов, участвующих в туннелировании, $t_{n,n+p} = t \cos [(\theta_n - \theta_{n+p})/2]$, он в квазиклассическом приближении записал энергию ϵ (в расчете на ячейку) однородного ($\theta_n - \theta_{n+p} = \theta$) состояния двухподрешеточного АФМ с x носителями в виде

$$\epsilon = -\epsilon(0)x \cos \frac{\theta}{2} + I_{AFM} z^2 S^2 \cos \theta, \quad (3.5)$$

где $\epsilon(0)$ — энергия дна зоны проводимости с дисперсией $\epsilon(\mathbf{k}) = tz\gamma(\mathbf{k})$; $\gamma(\mathbf{k}) = z^{-1} \sum_{\rho} \exp(i\mathbf{k}\rho)$ — структурный фактор; z — число ближайших соседей из другой магнитной подрешетки; $I_{AFM} \equiv I_{n,n+p}$ — константа АФМ сверхобменного взаимодействия между спинами ионов Mn^{3+} , разделенными вектором ρ . Из (3.5) видно, что первое слагаемое понижает, а второе повышает энергию, причем ее минимуму отвечает значение

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{tx}{4I_{AFM}S^2}, \quad (3.6)$$

приводящее к ФМ моменту $\mathbf{M} = 2\mathbf{S} \cos \theta/2 \sim x$, где \mathbf{S} совпадает с направлением намагниченностей подрешеток**. Простая оценка показывает, что восприимчивость остается при этом такой же, как в АФМ состоянии, и это согласуется с данными [49]. Кроме того, наблюдаемое поведение угла скоса как функции x удовлетворительно описывается зависимостью (3.6) в диапазоне $0,1 \leq x \leq 0,2$. Как физически очевидный результат, выражение (3.6) не содержит ФМ обмена, хотя иногда именно он определяет тип АФМ структуры (см. рис. 7). При этом крутизна наклона кривой $\cos \theta/2(x)$ зависит от t и I_{AFM} , но не от I_{FM} , а потому не может оцениваться по величинам W и T_N , так как в последние дают вклад оба обмена. И наверное, излишне повторять, что внесенный легированием в решетку носитель может свободно перемещаться по узлам, имеющим то же направление спина, что и носитель. Это указывает на то, что $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ в области существования А-структуры должен был бы быть металлом с достаточно анизотропной (близкой к 2D) проводимостью: движение по ФМ слоям свободно, а поперек — невозможно.

Следует заметить, что в АФМ подрешетках угол неколлинеарности (3.6), которая создана квазичастицами (т.е. токовыми, или заряженны-

* Последние оптические данные свидетельствуют о том, что $J_H \approx 1,5$ эВ, в то время как интеграл переноса $t \approx 0,1$ эВ [43], хотя в последнее время он предполагается несколько выше [64,69]. Между тем отказ от условия $J_H \rightarrow \infty$ (вернее, учет конечности J_H) приводит к формированию в АФМ кристалле узкой ($W \sim t^2/J_H$) зоны, которой обычно пренебрегают, ибо в реальных условиях она не может обеспечить когерентный транспорт фермионов по кристаллу.

** Квантовый расчет [69] дает для этого угла формулу $\cos \theta/2 = (S_{\text{tot}} + 1/2)/(2S_{\text{low}} + 1)$, где S_{tot} — полный спин пары, а S_{low} — спин иона марганца в низкоспиновом состоянии (в данном случае это спин Mn^{4+}).

ми, возбуждениями), не зависит от структуры кристалла и АФМ обмен есть лишь фактор противодействия спиновой подсистемы полному схлопыванию. В этом смысле зависимость (3.6) напоминает скос АФМ подрешеток во внешнем магнитном поле, где роль последнего играет произведение tx , а критическая (и зависящая, вообще говоря, от T) концентрация «спин-флип»-перехода x_{flip} определяется точкой, где $\theta = 0$.

Но имеется и серьезное отличие: если ДО зависит лишь от первой степени $\cos \theta/2$, то АФМ обмен $I_{AFM} \sim \cos^2 \theta/2$. Если бы не эта разница, то энергия (3.5) не содержала бы конкурирующих слагаемых, обеспечивающих наличие ее минимума. К тому же, если внешнее поле, индуцируя ФМ момент, не меняет проводимости исходной (нелегированной) АФМ системы, то ФМ состояние (насыщенное или нет) в рамках модели ДО может быть только металлическим. В этом состоит один из факторов уникальности перехода металл–диэлектрик в манганитах*.

В результате появления не равного π угла между подрешетками система становится не вполне обычным металлом: его отличительной от известных ФМ металлов (Fe, Co, Ni и т.д.) чертой является существование зоны проводимости с носителями только одной спиновой поляризации, так как противоположная отвечает, как уже отмечалось, высоколежащему d -состоянию иона ПМ и, следовательно, другой зоне этого металла. Такие проводящие системы получили название *половинных металлов*** (half metals), и им уже посвящена обширная литература (например, [47, 72–74]). Они входят в группу так называемых «плохих» (см. п.3.4) металлов, для описания которых возможности стандартной теории оказываются ограниченными. Из-за этого отличие их поведения от фермижидкостного, причины чего остаются, по сути, неясными, зачастую считается странным. В качестве примера упомянем следующее: казалось бы, в условиях полной спиновой

поляризации носители в половинном металле при низких температурах должны хорошо описываться теорией ферми-жидкости Ландау. Однако оптическая проводимость систем $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ содержит большой некогерентный вклад, зависящий от частоты [75–77] и свидетельствующий в пользу существования достаточно сильного спинового рассеяния носителей, которое, как утверждается в обзоре [64], противоречит модели ДО***.

Расчет углов скоса в рамках этой модели проводился для многих конкретных ситуаций. Но, по существу, дальше результатов Де Жена о постепенном, плавном и однородном изменении этого угла подобные исследования не продвинулись. Сообщения же о том, что ДО может инициировать образование спиральной магнитной структуры [78,79], подтверждения впоследствии не получили [80].

Более интересной представляется недавняя работа Ван дер Бринка и Хомского [81], поднимающая вопрос о «зарядовой» асимметрии поведения манганитов относительно их легирования дырками и электронами. Эксплуатируя подход Де Жена, авторы этой работы использовали вырожденность e_g -орбиталей манганитов AMnO_3 (см. п. 2.2) в явном виде и обобщили ДО модель, представив ее гамильтониан выражением (ср. (3.2))

$$H_{DE} = H_{\text{ex}} - J_H \sum_{n,\lambda,\sigma} \mathbf{S}_n a_{n,\lambda,\sigma}^+ \hat{\sigma} a_{n,\lambda,\sigma} - \sum_{n,\rho} \sum_{\lambda,\lambda',\sigma} t_{n,n+\rho}^{\lambda,\lambda'} a_{n,\lambda,\sigma}^+ a_{n+\rho,\lambda',\sigma} \quad (3.7)$$

которое гибридирует все e_g -состояния (H_{ex} определен в (2.2)); $\hat{\sigma}$ — матрицы Паули, а \mathbf{S}_n относится к низкоспиновому состоянию иона марганца n). Заметим, что, поскольку в операторе H_{DE} в форме (3.7) состояния лигандов предполагаются исключенными, этот гамильтониан следует рассматривать как феноменологический, в котором

* Интересно, что влияние бестоковых возбуждений — экситонов — на магнитное состояние системы было бы несколько другим. Действительно, ширина зоны магнитных экситонов в антиферродиэлектриках (подобно обменному взаимодействию между локализованными спинами) пропорциональна $\cos^2 \theta/2$ [71]. Следовательно, увеличение концентрации x_{ex} таких возбуждений может лишь изменить знак коэффициента (или $I_{AFM}Sz - Wx_{\text{ex}}$) перед косинусом и тем самым вызвать переход I рода из коллинеарной АФМ в ФМ структуру.

** Не следует их путать с полуметаллами (semimetals) — системами совершенно другой физической природы. В них независимо от магнетизма (хотя, как правило, он отсутствует) зона проводимости характеризуется аномально малой поверхностью Ферми. Другое важное отличие состоит в том, что в зоне проводимости полуметалла имеется $2N$ мест для электронов, а в половинном — N , что, вообще говоря, напоминает хаббардовские подзоны в сильно коррелированных металлах.

*** С этим, вообще говоря, трудно согласиться, ибо существующая в манганитах большая хундовская обменная константа J_H не позволяет рассматривать носитель изолированно от иона, на котором он находится, что, однако, практически всегда предполагается (см. п. 3.5).

межионный (между ионами ПМ) перескок электронов соответствует их туннелированию, а взаимодействие спин-носитель (второе слагаемое в (3.7)) — оператору решеточной модели Кондо.

Учет симметричных соотношений между такими эффективными интегралами переноса $t_{n,n+p}^{\lambda,\lambda'}$ при $\{\lambda, \lambda'\} = \{x^2 - y^2, z^2\}$ [82] позволил выразить последние через единственный параметр t , а затем для случая $T=0$ найти собственные энергии системы и равновесные углы для АФМ структур А- и С-типов (рис. 7), наблюдающихся в $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ соответственно, вблизи $1 - x \leq 1$. Основным теоретическим результатом работы [81] явилась фазовая диаграмма электронно-допированных манганитов в переменных $t - x$, хотя неучет ЯТ характера иона Mn^{3+} делает эту работу в некоторой степени уязвимой для критики.

Завершим настоящий раздел двумя замечаниями. Первое касается предположения в подавляющем большинстве работ о движении свободного носителя по подсистеме ПМ. Если от него отказаться и принять «кислородную» (в общем случае — «анионную») концепцию, то АФМ порядок уже не будет препятствовать его перемещению [12], а вопрос о причинах появления ФМ снова оказывается открытым. Надо, однако, иметь в виду, что сильная pd -гибридизация с необходимостью воздействует состояния ПМ и тем самым модель ДО применительно к манганитам фактически сохраняет свои позиции.

Второе относится к поляризующему действию носителей на спины АФМ, которое после Зенера рассматривалось неоднократно (см. [64]) и, например, в теории однозонной модели Хаббарда составляет содержание теоремы Нагаока [83]: при $U_d = \infty$ и $T = 0$ даже один носитель полностью поляризует подсистему спинов, по которой он движется. Строгое доказательство этой теоремы для более реалистического случая конечной, но малой концентрации подвижных зарядов, по-видимому, отсутствует. Более того, можно найти аналитические и численные (а также экспериментальные) результаты в пользу того, что ФМ состояние сильно коррелированного металла не является нижайшим, а АФМ — пространственно однородным (см. ниже разд. 4).

В целом же можно утверждать, что исследование фазовых диаграмм манганитов продолжается, но уже практически не остается серьезных надежд на то, что модель ДО в своем простейшем виде (в частности, до сих пор недостаточно изуча-

лась роль ЯТ удвоения решетки LaMnO_3 (см. рис. 5) в процессе металлизации) является основой качественного, тем более количественного, описания наблюдаемых особенностей металлического состояния этих соединений.

3.3. Роль ян-теллеровских деформаций

Итак, исходный АФМ порядок — один из факторов, не позволяющих носителю свободно перемещаться по решетке манганитов в условиях слабого легирования. Другим, не менее существенным, служит ЯТ характер иона Mn^{3+} в кубическом кристаллическом поле. Об этом свойстве иона Mn^{3+} хорошо известно [36,84], но достаточно продолжительное время оно не рассматривалось как имеющее какое-либо отношение к КМС. Первыми, кто привлек эффект ЯТ к описанию электрических и магнитных свойств манганитов, были Миллис, Литтлвуд и Шрайман [85] (см. также [51]), которые показали, что использование одной лишь модели ДО приводит к значительному количественному несоответствию между вычисляемыми и измеряемыми величинами (в первую очередь, сопротивления в области T_C).

Рассуждения авторов работы [85] опирались на простейший однозонный гамильтониан ДО модели (совпадающий, по существу, с гамильтонианом кондо-решетки (см. (3.7)) при $\lambda = \lambda' = z^2$). Вычислив эффективный ФМ обмен, они оценили температуру Кюри $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$; в частности, для $x \approx 0,2$ и $t \approx 0,2$ эВ температура Кюри $T_C = tzx \approx 0,25$ эВ*, что практически на порядок превышает известные из экспериментов (см. рис. 8) значения $\sim 10^2$ К. Кроме оценки T_C , в этой работе в рамках модели ДО был вычислен вклад спиновых флуктуаций (для $S = 3/2$ рассматриваемых в рамках классического подхода) в электрическое сопротивление системы и тоже сделан вывод, что они не могут обеспечить наблюдаемого во внешнем магнитном поле \mathbf{H} падения электрического сопротивления $R_H(T)$ вблизи T_C . Более того, при таком подходе величина $R_0(T)$ даже при T несколько меньше T_C продолжает расти, прежде чем начнет уменьшаться. И хотя зависимости $R_H(T)$ в целом качественно отражают экспериментальную картину, ни величина $R_0(T_C)$ (различие на несколько порядков), ни полевой ход $R_H(T_C)$ ее не воспроизводят. В результате в [85] сделан вывод о принципиальной необходимости привлечения новых механизмов КМС и в качестве одно-

* Приведенную величину можно считать несколько завышенной. Во-первых, расчеты [39] показывают, что t , как минимум, вдвое меньше, а во-вторых, $z = 6$ соответствует кубу, который, возможно, еще не сформируется при $x \approx 0,2$. Тем не менее главное утверждение о недостаточности модели ДО для объяснения КМС сохраняет свою значимость.

го из них предлагается деформационный, в основе которого лежит эффект ЯТ.

С этой работы начался новый этап в изучении КМС манганитов, связанный с использованием понятий о статической и динамической ЯТ неустойчивостях, ЯТ поляронах и биполяронах, виртуальном фононном обмене между носителями, зонном диэлектрике (его модель можно в принципе использовать для описания основного состояния нелегированного соединения LaMnO_3 при учете ЯТ удвоения решетки последнего) [15–22, 75–77, 86–99]. Влияние колебательных степеней свободы на транспортные и магнитные свойства манганитов стало еще более очевидным после открытия *колоссального изотопического эффекта*, или сдвига $T_C(^{16}\text{O}) - T_C(^{18}\text{O}) \approx 20$ К, в различных составах La-A-Mn-O при полном замещении $^{16}\text{O} \leftarrow ^{18}\text{O}$ [100, 101].

Необходимость учета локальной перестройки решетки видна, вообще говоря, уже из (3.3) и

$$H_{JT} = g_{JT} \sum_{n,j=1,2} \left[\sum_{\lambda,\lambda',\sigma} a_{n,\lambda,\sigma}^+ Q_n^{\lambda,\lambda'}(j) a_{n,\lambda',\sigma} + \frac{\kappa_{JT}}{2} Q_n^2(j) + \frac{M_{JT}}{2} \dot{Q}_n^2(j) \right], \quad (3.8)$$

где g_{JT} — константа упругого ЯТ взаимодействия; $Q_n(j)$ — оператор j -й нормальной моды ЯТ колебаний октаэдров (в первом слагаемом дополнительно отмечено, что $Q_n(j)$ есть матрица в пространстве e_g -дублета) в узле \mathbf{n} ; κ_{JT} и M_{JT} — их упругая постоянная и приведенная масса.

Преобразование сдвига Ланг и Фирсова (см. [102]) позволяет избавиться в операторе $H_{\text{eff}} = H_{JT} + H_{DE}$ от трilinearного взаимодействия (первое слагаемое в (3.8)), которое в приближении среднего поля для решетки перенормирует интеграл ДО: $t \rightarrow t \exp[-\lambda_{JT}^2(1 + 2n_{JT})] \equiv t_{JT} \ll t$ ($\lambda_{JT} = g_{JT}/\Omega_{JT}$ — безразмерная константа ЯТ связи, n_{JT} — среднее число ЯТ фононов с частотой $\Omega_{JT} = \sqrt{\kappa_{JT}/M_{JT}}$). Видно, что ширина зоны $W_{JT} = 2t_{JT}^2$ в результате поляронного сужения (и даже без учета спиновых степеней свободы) оказывается зависящей от T ; при этом неоднородное распределение углов подворотов спинов вблизи носителя также возможно [103]. Таким образом, в кристалле носитель становится заряженным *магнитоупругим поляроном*, или носителем, одетым в фононную и магнонную «шубы», которые прямо сказываются на его эффективной массе, а модель ДО тем самым обобщается путем включения в нее неоднородных как статических смещений ионов, так и подворотов их спинов.

(3.4). В самом деле, несмотря на отмечавшуюся выше большую долю ковалентной связи в межзонном взаимодействии в манганитах, каждый перескок носителя между узлами, занятыми ионами ПМ, вызывает локальное изменение валентности (зарядовую флуктуацию), «чувствительное» к полносимметричной (дыхательной) моде A_g (которую обычно игнорируют из-за ее относительно высокой частоты), и перепутывание e_g -состояний, связанное с двукратно вырожденной квадрупольной (сдвиговой) модой E_g [13, 14, 23]. В обоих случаях подразумеваются моды, присутствующие в октаэдрах.

Соответствующий феноменологический оператор взаимодействия такого, принадлежащего подсистеме ионов ПМ, носителя с локальными деформационными смещениями лигандов может быть записан в виде [86–88]

Самосогласованный расчет средних намагниченностей локализованной и делокализованной подсистем (либо одной из них и угла θ) демонстрирует [86, 87], что согласовать данные эксперимента и теории можно лишь при достаточно большой константе $\lambda_{JT} (\geq 1)$, причем зависимость последней от массы M_{JT} допускает непротиворечивую интерпретацию колоссального изотопического эффекта. Анализ различного числа режимов, проведенный в этих работах, показал, что при малых T и $x \geq 0,2$ система всегда является ФМ металлом. Однако ее поведение в области больших T ($\sim T_C$) уже зависит от λ_{JT} , и лишь при $\lambda_{JT} > 1$ переход через T_C сопровождается максимумом на кривой $R_0(T)$ и достаточно резким его уменьшением, если $\mathbf{H} \neq 0$.

Эти и другие, в том числе экспериментальные, исследования убедительно свидетельствуют о том, что любое проявление связи носителей с решеткой в манганитах есть неотъемлемый аспект явления КМС. Однако величина g_{JT} этой связи, ее зависимость от x (могущая быть очень существенной) и даже знака заряда остаются среди открытых вопросов. Более того, как упоминалось выше, появление носителей в решетке приводит к псевдо-ЯТ ионам Mn^{3+} , а потому ожидание слишком большой константы λ_{JT} и больших ЯТ деформаций проблематично. Правда, нельзя не заметить,

что в скоплениях (или кластерах) из ЯТ ионов соответствующие деформации решетки должны коллективизироваться. Другими словами, если предположить возможность формирования валентно-неоднородных состояний, то в них выигрыш в упругой энергии может уже быть значительным.

Еще одна трудность — термическая устойчивость поляронов, предполагаемая практически во всех теоретических работах (см. [86–88,99]), которую вряд ли можно обеспечить уже в области T_C , где энергия g_{JT}^2/Ω_{JT} ЯТ связи, по-видимому, незначительно превышает 10^2 К. К тому же, имеются экспериментальные свидетельства того, что по мере увеличения x ЯТ искажения быстро исчезают [92] и что ФМ упорядочение также сильно их подавляет [90].

Специфика манганитов такова, что не только ЯТ деформации эффективно сказываются на ширине зоны проводимости; дополнительное сужение происходит из-за увеличивающейся средней амплитуды термических поворотов октаэдров ($t \sim \cos \varphi$ [25,43], где разность $\pi - \varphi$ соответствует углу между направлениями ближайших связей Mn–O, содержащих общий лиганд), а также расширения решетки (напомним, что коэффициент Грюнайзена в манганитах аномально велик [18,19]). Все это также способствует локализации носителей с образованием поляронов, время жизни которых из-за их термического развала (термоактивированного перехода в свободное зонное состояние) должно уменьшаться.

Суммируя, нельзя не признать, что объединение ЯТ деформаций и ДО заметно продвинуло (см., например, [51,95]) понимание транспортных явлений в манганитах. В то же время вряд ли можно считать доказанным окончательно, что эти деформации критичны для КМС. Ведь подобный пик $R_0(T)$ сопровождается магнитный фазовый переход во многих ФМ полупроводниках [104], где какие-либо ЯТ ионы отсутствуют. Поэтому, по нашему мнению, требуется дальнейшее изучение кинетики носителей в деформируемой и магнитофлуктуирующей среде.

3.4. Примесные состояния в манганитах

Формально ни АФМ, ни эффект ЯТ не могут помешать свободному распространению носителя по идеальному кристаллу, если только не интересоваться шириной соответствующей зоны проводимости (или эффективной массой носителя). И если оставаться на позициях модели ДО (с учетом колебаний или без них), то невозможно понять, почему дырка, помещенная в магнитную

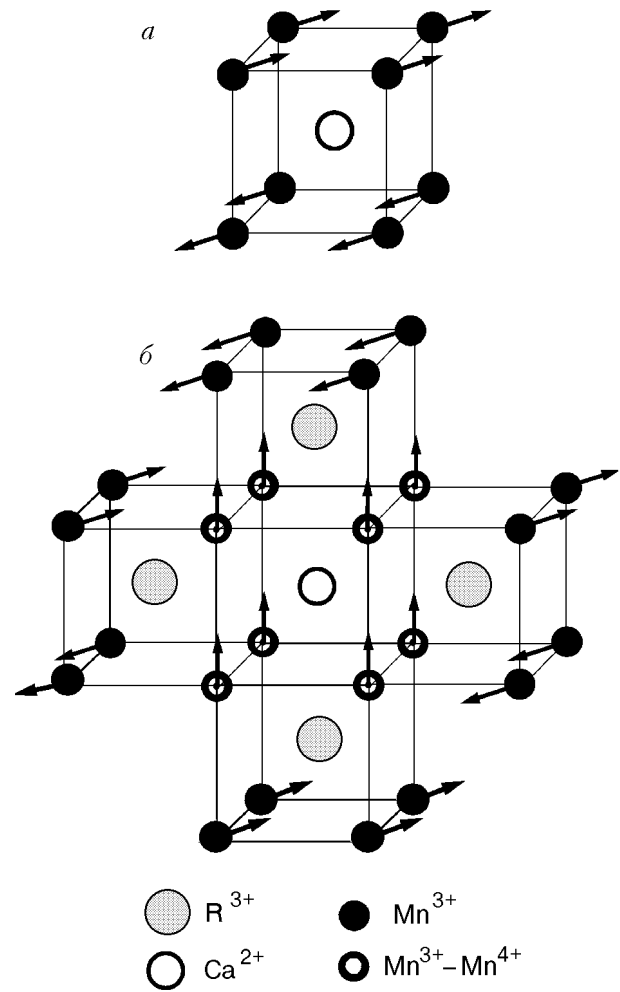


Рис. 11. Направления ближайших к иону A^{2+} возмущенных спинов марганца в $R_{1-x}A_xMnO_3$ ($x \ll 1$) без учета (а) и с учетом (б) ДО (для полноты картины во втором случае показаны также спины ближайшего окружения). Ориентация сформировавшегося примесного магнитного момента (спина микроферрона) изотропна в плоскости, перпендикулярной АФМ вектору матрицы.

A -структуру $LaMnO_3$, не будет свободной хотя бы в пределах ФМ плоскостей при $T \rightarrow 0$. Ответ, на самом деле, прост: она локализуется в притягивающем кулоновском поле допанта, о чем упоминал еще Де Жен [70] (см. также [95]). При возрастании x от нуля пройти мимо фазы локализованных электронных состояний невозможно. Но не менее существенно, что каждый носитель в легированных оксидах имеет «своего» допанта, а это, в свою очередь, свидетельствует о том, что оксиды (манганиты, ВТСП) являются плохими металлами, ибо в них $k_F \bar{r}_{\text{доп}} \sim 1$ (где $\bar{r}_{\text{доп}} \sim x^{-1/3}$ — среднее расстояние между допантами, k_F — импульс Ферми), в то время как даже в «грязных» обычных металлах эта величина гораздо больше единицы.

Рассмотрим одиночный допант A^{2+} , внедренный в решетку $R\text{MnO}_2$ вместо R^{3+} (см. рис. 11). В простейшем приближении можно положить, что кулоновский потенциал иона A^{2+} будет влиять лишь на его ближайших соседей, уровни которых сдвинутся на величину $-\Delta\varepsilon_{\text{Coul}}$ относительно уровней остальных ионов матрицы. По каждому ФМ квадрату, входящему в первую координационную сферу A -структуры, дырка может беспрепятственно двигаться даже с учетом локального ЯТ искажения на каждом из узлов; * при этом такое искажение «симметризуется», приобретая коллективный характер. Заметим, что если $t_{JT} \gg \Omega_{JT}$, то решетка будет следовать за дыркой лишь адиабатически, оставаясь в практически статическом деформированном состоянии.

Движение носителя по четверке расщепляет ее уровень на три: два невырожденных с энергиями $-\Delta\varepsilon_{\text{Coul}} \pm 2t_{JT}$ и двукратно вырожденный с энергией $-\Delta\varepsilon_{\text{Coul}}$. Если принять, что $t_{JT} \geq 0,1$ эВ [39,62], то фактически лишь нижайший уровень с энергией $-\Delta\varepsilon_{\text{imp}} = -\Delta\varepsilon_{\text{Coul}} - 2t_{JT}$ будет заселенным. Его двукратное (по числу квадратов) вырождение снимается ДО, в результате чего возникает локальный ФМ момент $m_{\text{imp}} = 2\langle S^z \rangle \cos \theta_{\text{imp}}/2$, для которого выполняется условие, что $\cos \theta_{\text{imp}}/2 = t_{JT}/I_{AFM}$, причем I_{AFM} — единственный обмен АФМ знака, который существует между ФМ упорядоченными плоскостями в A -структуре, ** а ось z выбрана вдоль исходного АФМ вектора. Вполне вероятно, что в силу сильного неравенства $t_{JT} \gg T_N$ возникает насыщенное (или почти насыщенное) ФМ состояние ($\theta_{\text{imp}} \approx 0$) центра, а наблюдаемая скошенная фаза (см. [25]) является лишь следствием анизотропного обменного взаимодействия, присущего орторомбической структуре LaMnO_3 .

Легко убедиться, что каждый такой центр (в терминологии Нагаева, феррон [105], а в данном случае — *микрoferрон*) находится в нулевом среднем обменном поле со стороны окружающих его невозмущенных спинов. Подсистема таких случайно распределенных центров в регулярной решетке благодаря косвенному (при $x \ll 1$) знакопеременному взаимодействию через спиновые возбуждения матрицы с необходимостью образует (на фоне дальнего АФМ порядка) спин-стекольную фазу [106] (см. также обзор [107]), о су-

ществовании которой в манганитах с $x \leq 0,1$ при достаточно низких температурах неоднократно сообщалось [27,108,109].

Если опять-таки ограничиться малыми x и соответствующей им A -структурой, то зона проводимости будет двумерной. В этом случае любой сдвинутый на конечную величину ионный уровень (это же относится и к деформационному сдвигу) рождает в кристалле локальное (однопримесное) электронное состояние с энергией

$$\varepsilon_{\text{imp}} = -W_{JT}^{2D} \exp(-W_{JT}^{2D}/\Delta\varepsilon_{\text{imp}}), \quad (3.9)$$

где W_{JT}^{2D} — ширина этой зоны с учетом ЯТ перенормировки. Такому локализованному вблизи заряженного допанта электронному состоянию отвечает радиус

$$r_{\text{el}} = a \sqrt{W_{JT}^{2D}/\varepsilon_{\text{imp}}} \quad (3.10)$$

(a — постоянная решетки). Однако в случае манганитов имеется и другой примесный радиус — магнитный, — задающий неоднородное распределение $\theta(\mathbf{r}) = 1/2 (\pi - \theta_{\text{imp}}) \exp(-r/r_{\text{mag}})$ и связанный только с обменными взаимодействиями [107]. От соотношения между r_{el} и r_{mag} зависит, какой из переходов — металл — диэлектрик или ФМ — АФМ — будет по мере увеличения легирования осуществляться раньше. Очевидно, что при $r_{\text{el}} > r_{\text{mag}}$ это будет первый из них, в противном случае — второй. И поскольку многие эксперименты (например, в [26], см. также [25,35]) свидетельствуют о существовании узкой по концентрации x области ФМ диэлектрика (см. рис. 8), по-видимому, масштаб r_{mag} несколько превышает масштаб r_{el} . На практике же обычно полагают, что оба перехода — магнитный и электронный — происходят одновременно, особенно когда речь идет о конечной температуре при постоянном составе, что отвечает предположению о близости этих масштабов, а следовательно, — и переходов.

Нетрудно, следуя [106,107,110], записать критическую концентрацию перехода из диэлектрического состояния в металлическое. Этот переход и соответствующее резкое изменение электросопротивления системы происходят, когда x достигает значения $x_{MI} = (a/r_{\text{el}})^2$, где радиус r_{el} определен в (3.10). Из наблюдаемого значения концентрации $x_{MI} \approx 0,16$ [50,90,95,111] находим

* Не говоря уже о том, что локальные искажения вызовет сам ион A^{2+} , что немедленно отразится на факторе толерантности, изменением которого мы пренебрегаем.

** Его относительно небольшая величина, возможно, объясняет, почему ФМ фаза в $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ сдвинута в область $x < 0,5$. Со стороны AMnO_3 носителям (электронам) приходится «бороться» с АФМ обменом сразу от всех соседей в кубической решетке.

$r_{el} \approx 2,5a$, или, другими словами, электронное примесное состояние манганитов необходимо в энергетической шкале относить к достаточно *глубоким состояниям*, а в пространственной — к состояниям *малого радиуса*, которые начинают перекрываться лишь при относительно больших концентрациях допантов*. Естественно, удовлетворить неравенству $r_{mag} > r_{el}$ при этом довольно просто, и, действительно, магнитный переход в ФМ диэлектрическую фазу может несколько опережать по концентрации переход металл—диэлектрик. Это, в свою очередь, означает, что в ФМ системе магнитные примесные состояния уже перекрываются, но каждая дырка движется в пределах своего кластера.

При $x = x_{MI}$ перекрытие волновых функций электронных примесных состояний достигает такой величины, что происходит переход металл—диэлектрик, появляются свободные носители и в металлической фазе формируется уровень Ферми [110]. Но даже при этом часть носителей, заполняющих глубокие уровни вблизи и ниже дна зоны проводимости, продолжают оставаться в локализованных (на флуктуационных скоплениях допантов [104,110]) состояниях. Скорее всего, именно с этим связано то, что в металлической фазе наблюдаются заметное (до 20% [98]) число локализованных (т.е. не участвующих в транспорте) носителей, а также локальные деформации, свойственные только диэлектрической фазе [92,113,114].

Зная величины x_{MI} и r_{el} и используя известное значение ширины зоны $W \sim 1$ эВ [39,62], находим значение $|\epsilon_{imp}| \approx 0,1$ эВ, которое оказывается в неплохом соответствии с величинами активационных щелей, полученными из измерений термоэдс [3,94], что, вообще говоря, не противоречит предположению о существовании локализованных состояний, дающих вклад в термостимулированный перенос энергии и заряда.

Переход металл—диэлектрик в манганитах является достаточно специфическим и с той точки зрения, что система в целом из 2D АФМ диэлектрика превращается в 3D ФМ металл. Его собственные ФМ свойства (магнитная восприимчивость, спектры спиновых возбуждений, их релаксация, процессы намагничивания и т.п.) составляют важное направление физики манганитов. Так, хорошо фиксируется спин-волновая

зона $\Omega_{sp}^{FM}(\mathbf{q}) = \Omega_{gap} + Dq^2$ с $\Omega_{gap} = 0,35-0,75$ мэВ [89], 2 мэВ [115-117] и $D = 130-188$ мэВ [89], ширина которой в расчетах для случая $T = 0$ определяется единственным параметром t (или t_{JT}). Он же определяет интенсивность взаимодействия спиновых возбуждений с носителями и, значит, является характеристикой одного из источников электросопротивления металлической фазы этих соединений.

Касаясь собственно проблемы перехода манганитов из ФМ фазы в парамагнитную (ПФ), следовало бы заметить, что из-за предполагаемой в них сильной связи электронных и колебательных степеней свободы такой переход вполне может быть I рода (о чем сообщалось в [91,118]) и по этой, достаточно тривиальной, причине.

Фактически та же картина формирования примесного состояния должна сохраниться, если рассматривать малую концентрацию La в AMnO_3 , или $x \rightarrow 1$ в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$. Отличие состоит в структуре такого центра, который уже не имеет слоистого строения, поскольку окружающие ионы матрицы образуют простую АФМ структуру G-типа (рис. 7). В этом случае ФМ момент, по-видимому, не формируется из-за, как упоминалось, необходимости одному носителю удерживать относительно большой АФМ кластер в ФМ состоянии (напомним, что матричный элемент межионных перескоков t здесь также испытывает ЯТ редукцию до t_{JT}), и не исключено, что переход металл—диэлектрик в области электронно-легированных манганитов произойти не успевают. Эксперимент действительно подтверждает, что системы $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ в области составов $0,5 \leq x \leq 1$ остаются в непроводящей фазе.

Возвращаясь к половинному металлу ($0,16 \leq x \leq 0,5$), заметим, что квазичастичные возбуждения в нем на уровне Ферми вследствие рассеяния носителей на сильно флуктуирующих в окрестности T_C областях ближнего порядка, включая микроферроны, оказываются всегда затухающими. Однако детальная зависимость такого остаточного затухания (при $T \rightarrow 0$) в манганитах от концентрации допантов, намагниченности и внешнего магнитного поля, насколько нам известно, еще не исследовалась.

Несколько другой, также основанный на наличии дефектов в кристалле, подход к проблеме КМС развит Нагаевым [104,119], который усмат-

* К такому же физическому заключению пришли и авторы работы [112], исходя из экспериментального изучения транспортных свойств большого числа (в том числе, фторзамещенных) ортоманганитов. При этом другой вывод работы — об отсутствии прямой связи между сопротивлением, магнитосопротивлением и ФМ в проводящих и непроводящих манганитах — не может быть признан окончательным и требует верификации.

ривает близкую аналогию между манганитами и вырожденными ФМ полупроводниками, в которых часть коллективизированных электронов, взаимодействуя со статическими флуктуациями плотности ионизированных доноров, может захватываться локализованными состояниями. Остальные носители подвергаются лишь рассеянию. Если система в целом магнитна, то в предположении о том, что свободные носители и локализованные спины магнитных ионов образуют различные подсистемы, делается утверждение о замедлении распада магнитного порядка в окрестности примесей, на которых рассеиваются носители*. Более того, повышение температуры до некоторых пор даже увеличивает интенсивность рассеяния, следовательно, $R_0(T)$ растет. Дальнейшее возрастание T , однако, все же приводит к полному разрушению ФМ областей, вследствие чего сопротивление начинает падать и на кривой $R_0(T)$ возникает максимум в критической области. В итоге делается вывод, что само явление КМС полностью обусловлено наличием статического беспорядка, вызываемого всевозможными примесями (не только допантами). Наконец, Горьковым (см. [95]) проанализирован опирающийся на теорию протекания перколяционный механизм металлизации и КМС манганитов как неоднородных твердых растворов и показано, что он также не противоречит имеющимся экспериментальным данным**.

Подобный результат будет подтвержден либо опровергнут при дальнейшем изучении, хотя нельзя не заметить, что в экспериментах с рекордными значениями КМС пленки манганитов действительно были весьма дефектными и несовершенными. Тем не менее практически полное игнорирование в подобных подходах многих специфических особенностей манганитов делает их (подходов) следствия несколько затруднительными для проверки.

3.5. Псевдоспиновые (хэббардовские) операторы в проблеме описания манганитов

Начиная с работы Де Жена [70], а позже Кубо и Охаты [69] для описания электрических и магнитных свойств манганитов используется модель sd -обмена Вонсовского—Шубина—Касуи (см. [120]). Однако в отличие от изучавшегося в ней

предела $t \gg J_H$, приводящего к эффекту Кондо, манганиты представляют собой пример реальных объектов, для которых справедливо обратное неравенство. Ему соответствует полная подстройка спина «свободного» носителя спину кора S_{core} , так что они всегда сохраняют полную взаимную ФМ коллинеарность ($J_H < 0$). В случае манганитов свободным считается носитель, движущийся по e_g -состояниям (вырожденным или нет), а спин S_{core} формируется из спинов электронов заполненного наполовину t_{2g} -мультиплета или есть не что иное, как спин $S = 3/2$ иона Mn^{4+} . При этом температурное поведение спинов свободных и объединенных в кор носителей зачастую рассматривается (см., например, [69,85, 121–124]) независимо, хотя именно сильный хундовский обмен в рамках модели Кондо делает предположение о такой независимости несколько искусственным, поскольку состояние Mn^{3+} может считаться одним из базисных в ряду Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} . Поэтому так называемый свободный электрон, даже адиабатически, не должен следовать спином кора и, казалось бы, именно состояния ионов должны определять (в случае узкозонных металлов, каковыми являются манганиты) вид гамильтониана, отвечающего перемещению по кристаллу не истинных, как s -электроны, носителей, а ионных состояний.

Такой гамильтониан нетрудно записать на феноменологическом уровне в приближении сильной связи, вводя псевдоспиновые операторы (ПСО), успешно использовавшиеся в теории экситонов в магнитных диэлектриках [125]. Такие ПСО могут быть построены для любого спина и числа состояний, однако, чтобы не отягощать изложение деталями (обобщение громоздко, но не представляет принципиальных сложностей), рассмотрим идеализированный вариант.

Пусть ион имеет два невырожденных уровня 1 и 2, которые заполнены в диэлектрической АФМ фазе двумя электронами так, что полный спин иона $S = 1$ (проекция $M_S = \pm 1, 0$). Появление дырки означает опустошение более высоколежащего (согласно предположению) состояния 2, а потому $S_{\text{core}} = 1/2$ (его проекции $\sigma = \pm 1/2$). Введем ПСО согласно определениям

$$X_n^{1,1/2} = |1\rangle_n \langle 1/2|, \quad X_n^{0,1/2} = |0\rangle_n \langle -1/2|, \quad (3.11)$$

* Заметим, что межспиновые ФМ корреляции в микроферронах, описанных выше, также подавляются слабее, чем в матрице.

** В связи с этим уместно заметить, что возрастание по мере увеличения x числа микроферронов и их объединение в один бесконечный металлический кластер также согласуется с перколяционным подходом.

формально связывающие все имеющиеся конфигурации с разным числом электронов и тем самым изменяющие мультиплетность ионов. Среди ПСО имеются и такие, которые приводят к рождению синглетного двухэлектронного состояния, включение которого расширило бы базис (3.11), означая лишь учет «нехундовского» состояния, т.е. учет конечности J_H по сравнению с t . Коммутация ПСО, принадлежащих одному узлу, прямо следует из их записи (см. (3.11)), а принадлежащих разным узлам, является, как нетрудно догадаться, фермиевской. В этом смысле ПСО подобны операторам Хаббарда, используемым также в одноименной модели. Их перестановочные соотношения со спиновыми операторами легко задаются правилами действия операторов, записанных в бра-кет представлении: $S_n^+ = \sqrt{2} (|1\rangle_n \langle 0| + |0\rangle_n \langle -1|)$ и т.д.

В самом деле, простейший эффективный гамильтониан ДО модели для электронов, осуществляющих переходы между ионами из различных АФМ подрешеток, а следовательно, с разными собственными осями квантования, может быть представлен выражением (ср. (3.2))

$$H_{DE} = -t \sum_{n,p} \sum_{\sigma} \left(\cos \frac{\theta_n - \theta_{n+p}}{2} a_{n,2,\sigma}^+ a_{n+p,2,\sigma} + \sin \frac{\theta_n - \theta_{n+p}}{2} a_{n,2,\sigma}^+ a_{n+p,2,\bar{\sigma}} \right), \quad (3.12)$$

где $\bar{\sigma} = -\sigma$. Записывая теперь собственные (без учета H_{DE}) функции Ψ_n^{S,M_g} в виде $\Psi_n^{1,1} = a_{n1\uparrow}^+ a_{n2\uparrow}^+ |0\rangle$ и т.д. и $\Psi_n^{S_{core},\sigma} = \Psi_n^{1/2,1/2} = a_{n1\uparrow}^+ |0\rangle$ и т.д. невзаимодействующих ионов, нетрудно преобразовать оператор (3.12) так, что

$$H_{DE} = -t \sum_{n,p} \left[\cos \frac{\theta_n - \theta_{n+p}}{2} (X_n^+ X_{n+p} + Y_n^+ Y_{n+p}) + \sin \frac{\theta_n - \theta_{n+p}}{2} (X_n^+ Y_{n+p} + Y_n^+ X_{n+p}) \right], \quad (3.13)$$

$$X_n^+ = X_n^{1/2,1} + X_n^{1/2,0} / \sqrt{2},$$

$$Y_n^+ = X_n^{1/2,1} + X_n^{1/2,0} / \sqrt{2},$$

который, согласно (3.12), описывает переходы носителя между всеми возможными спиновыми подуровнями двух ионов, находящихся в разных хундовских валентных состояниях.

Гамильтониан H_{DE} межионных перескоков необходимо дополнить оператором одноионных энергий (см. (3.1)), имеющим в данном случае вид

$$H_{SI} = (\epsilon_2 - \epsilon_1) \sum_{n,\sigma} P_n(\sigma), \quad (3.14)$$

и оператором обменного взаимодействия (2.3), который, однако, должен учитывать оба спиновых состояния иона:

$$H_{ex} = \frac{1}{2} \sum_{n,\rho} (J_{n,n+\rho}^{1,1} \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+\rho} + J_{n,n+\rho}^{1/2,1/2} \boldsymbol{\sigma}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{n+\rho}). \quad (3.15)$$

Оператор H_{SI} в (3.14) не содержит хундовского обмена, который в ряде работ рассматривается как источник взаимодействия подвижного носителя со спином кора, а оператор в (3.15) — статического обменного взаимодействия подвижных дырок с окружающими спинами, которое обеспечивается ДО*. С другой стороны, разность $\epsilon_2 - \epsilon_1$ между энергиями собственных состояний иона с необходимостью включает как его хундовскую (она упоминалась в [95]), так и кулоновскую (хаббардовскую) константы, и тем самым в представлении ПСО одноионный гамильтониан H_{SI} имеет обычный даже для многозонной модели Хаббарда диагональный вид.

Действительно, оператор $P_n(\sigma)$ в (3.14) — оператор проектирования на дублетное состояние с проекцией спина σ . Аналогично могут быть заданы операторы $P_n(M_S)$ для спинового триплета. Все вместе они удовлетворяют естественному «закону сохранения»

$$\sum_{M_S} P_n(M_S) + \sum_{\sigma} P_n(\sigma) = 1, \quad (3.16)$$

поскольку у иона нет (согласно определению) других собственных состояний. Кроме условия (3.16), кажется весьма оправданным предположение, что имеются и «парциальные» ограничения, дающие возможность связать средние от операторов проектирования с плотностью x носителей в

* В некоторых публикациях (например, [119,126]) предполагается, что дырка, занимая p -орбитали, вступает в столь сильное обменное взаимодействие со спинами соседних ионов Mn^{3+} , что образует с ними связанный комплекс — магнитный полярон малого радиуса, для которого модель ДО уже неприменима. Однако в таком случае более логично использовать ее не для кислородных дырок, а при движении по АФМ решетке таких поляронов.

системе, а именно: если, как это происходит в манганитах $R_{1-x}A_xMnO_3$, носитель (дырка) создает ионное состояние с пониженной величиной спина, то очевидно, что должны выполняться следующие равенства (см. (3.16)):

$$\left\langle \sum_{\sigma} P_n(\sigma) \right\rangle = x, \quad \left\langle \sum_{M_S} P_n(M_S) \right\rangle = 1 - x, \quad (3.17)$$

где $\langle \dots \rangle$ означает конфигурационное и термодинамическое усреднение.

Фактически те же соотношения (3.17) справедливы и для оператора продольных (в локальных системах координат) спиновых проекций: $\langle \sigma_n^Z \rangle = x \langle \sigma^Z \rangle_T$ и $\langle S_n^Z \rangle = (1-x) \langle S^Z \rangle_T$, откуда находим среднюю по кристаллу проекцию спина $S_{av}^Z = x \langle \sigma^Z \rangle_T + (1-x) \langle S^Z \rangle_T$, тождественную значению, полученному в [69,85] другим способом. Оно определяет намагниченность кристалла, дисперсию двух (по числу спинов (см. также [127])) ветвей спиновых возбуждений, а также сдвиг ($\sim S_{av}^Z$) дна зоны проводимости.

Однако для носителей важен не столько сдвиг края зоны проводимости, сколько поведение ее ширины W (либо W_{JT}), которая также изменяется в точке Кюри, причем это изменение может иметь критический характер. Действительно, в соответствии с правилами коммутации ПСО (3.11) операторы проектирования и их средние становятся факторами, от которых зависит величина W (см. [125]). Это значит, что последняя является функцией не только $\langle S^Z \rangle_T$ как спин-волновая зона, но и $\langle (S^Z)^2 \rangle_T$, $\langle (S^Z)^3 \rangle_T$ и т.д. При этом средние от четных степеней, отличные от нуля и в ПФ, позволяют носителю двигаться в области спиновнеупорядоченного состояния, хотя величина W в нем будет существенно меньше. В точке T_C и ее ближайшей окрестности начинают критически формироваться средние от нечетных степеней спиновых операторов, включая первую — намагниченность. Ширина зоны проводимости при этом достаточно резко возрастает, и не исключено, что тенденция носителей к локализации на примесных или поляронных уровнях именно во флуктуационной области сменяется тенденцией к их свободному движению, т.е. там, где еще и влияние внешнего магнитного поля особенно сильно. Это существенно, поскольку при интерпретации транспортных экспериментальных

данных температурное поведение ширины зоны, как правило, игнорируют и считают (см. обзор [128]), что W может зависеть только от состава системы и фактора толерантности.

Описанная динамика движения носителя в магнитной среде пока еще не изучалась, а потому приведенные выше рассуждения являются, главным образом, качественными. Однако не вызывает сомнения применимость ПСО в теории магнитных узкозонных металлов, в том числе в разного рода статистических моделях* [129]. Переходы между различными спиновыми подуровнями ионного базиса в половинном металле осуществляются уже при участии спиновых возбуждений (магнонов), вводя в теорию взаимодействие последних с носителями. А оно в этом случае не мало, коль скоро определяется тем же матричным элементом (см. (3.13)), что и сама ширина зоны. Дополнительное включение в гамильтониан системы ЯТ деформаций и локальных (примесных) кулоновских полей в принципе возможно, хотя задача становится необычайно трудной, и ее последовательное рассмотрение в полном объеме в настоящее время едва ли осуществимо.

4. Немагнитные типы упорядочения в манганитах

В уже многократно цитировавшейся работе [49], кроме типов спинового упорядочения в решетках манганитов, было отмечено, что на дифракционной картине некоторых образцов $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ с относительно большими $x \gg 0,5$ обнаружены сверхструктурные пики, не связанные с магнетизмом. Тогда же Гуденаф предложил качественное объяснение, в основе которого лежало взаимное упорядочение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} [36]. Более того, как было указано, с таким зарядовым порядком неразрывно связан другой — орбитальный, один из примеров которого хорошо виден на рис. 5,б, где упорядочение z^2 -орбиталей, лежащих в базисной ab -плоскости $LaMnO_3$, приводит к ее удвоению. В последнее время появилось множество экспериментальных фактов, свидетельствующих не только в пользу гипотезы Гуденафа, но и содержащих новые и в определенной степени неожиданные сведения о поведении легированных манганитов и оксидов вообще.

* Феноменологический подход, предложенный в работе Люксютова и Покровского [129] для описания КМС, допускает корректный учет термодинамического соотношения между числом делокализованных (благодаря образованию поляронов) носителей и локализованных поляронов при сохранении полного количества тех и других. В таком подходе (см. также [128]) переход ПМ диэлектрика в ФМ металл обеспечивается именно термическим перераспределением носителей между их свободными и связанными (локализованными) состояниями, которое, в свою очередь, может зависеть от H .

4.1. Зарядовое и орбитальное упорядочения

По-видимому, одно из первых достаточно надежных наблюдений этого явления было осуществлено в работе [130], в которой исследовалась система $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$. Отвечающий ей состав (см. рис. 8) является пограничным между металлической и диэлектрической областями, а проводимость имеет полупроводниковое температурное поведение. Спиновый порядок, который при этом обнаруживается, принадлежит *C*-типу АФМ структуры (рис. 7). Замещение иона Ca^{2+} ионом La^{3+} в кубической решетке CaMnO_3 создает в этом кристалле ЯТ ион Mn^{3+} , стремящийся деформировать идеальный октаэдр вследствие расщепления теперь уже заселенного e_g -уровня (см. рис. 6). В области достаточно малых концентраций La^{3+} , т.е. $1-x \ll 1$, ЯТ ионы занимают хаотические позиции, а локальная деформация, будучи, как уже говорилось, псевдо-ЯТ типа, относительно невелика. Уменьшение x , или рост количества ионов редкоземельного элемента, приводит к тому, что близко расположенные ионы Mn^{3+} , плотность которых становится все большей, начинают взаимодействовать и «вынуждены» согласовывать свои действия (в том числе друг на друга) таким образом, чтобы напряжения, возникающие в решетке, снимались, а глобальная деформация, вызванная ЯТ искажениями, оптимизировалась. До концентрации $x \geq 0,5$ соединение $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ остается диэлектриком по причинам, уже обсуждавшимся выше; это значит, что подвижных зарядов в нем нет, следовательно, деформации, созданные разными допантами, не усредняются (носителями, во всяком случае), оставаясь в значительной степени локализованными и статическими.

Взаимодействие между ионами Mn^{3+} имеет две составляющих — кулоновскую (в ионном диэлектрике она в известной мере незначительно ослабляется за счет диэлектрической проницаемости) и деформационную. Первая изотропна и, скорее всего, должна контролировать зарядовое упорядочение. Вторая, также дальнедействующая, анизотропна, и именно упругие поля от разных источников (ЯТ ионов Mn^{3+}), перекрываясь, определяют вид взаимного упорядочения z^2 -орбиталей в базисной плоскости. По существу, речь идет о появлении еще одного микроскопического масштаба с размерностью длины, задающего период упорядочения заряженных упругих квадрупольных в кубической среде (либо аналогичных квадрупольных на квадратной решетке), причем направление осей этих мультипольных моментов «привязаны» к осям решетки.

Зарядовое упорядочение ионов ПМ разной валентности, наблюдаемое на опыте при их равном количестве, показано на рис. 12,а, оно имеет простой АФМ вид. Спины $S = 2$ (Mn^{3+}) и $S = 3/2$ (Mn^{4+}) этой подсистемы также образуют АФМ решетку, хотя магнитные корреляционные длины в каждой из подрешеток различны [130]. Вдоль оси *c* наблюдаются, кроме этого, ФМ цепочки спинов. Однако физически более интересным признается орбитальное упорядочение, под которым обычно понимается расположение длинных осей октаэдров с ионами Mn^{3+} (или, что то же самое, допированных дырок, окруженных локальными ЯТ искажениями квадрупольного типа) друг относительно друга в *ab*-плоскости (иногда его называют упорядочением ЯТ поляронов (см., например, [131])).

На рис. 12,б,в и г мы показываем три таких возможных упорядочения, выбор между которыми на основании лишь только общих соображений довольно затруднителен. Так, рис. 12,б отвечает удвоению решетки благодаря появлению неэквивалентных ионов Mn^{4+} (более или менее близкое расположение лигандов). На рис. 12,в изображена также удвоенная структура, однако ионы Mn^{4+} оказываются в нецентросимметричных положениях и, по-видимому, немного смещаются из своих исходных (в узлах квадратной решетки) позиций. Наконец, на рис. 12,г показана структура без удвоения, в которой деформации, создаваемые разными ионами Mn^{3+} , суммируются, решет-

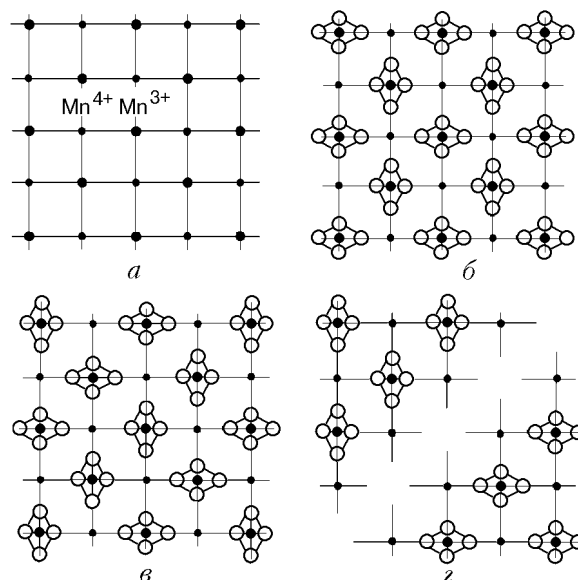


Рис. 12. Вид зарядового упорядочения (а) и соответствующих ему возможных типов орбитального упорядочения (б-г) в системе $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ при половинном ($x = 0,5$) легировании.

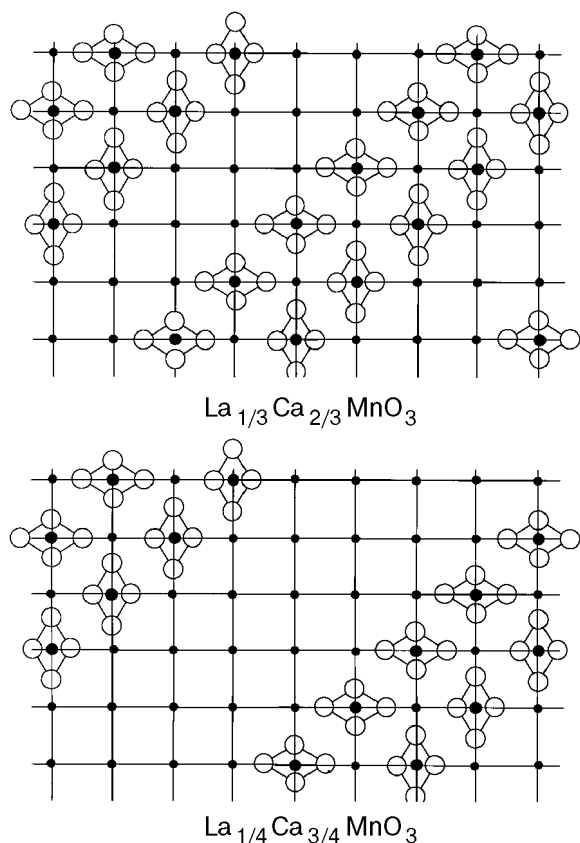


Рис. 13. Ориентация и периоды следования полос Mn^{3+} - Mn^{4+} - Mn^{3+} , а также сопутствующее последним орбитальное упорядочение в базисной плоскости различных манганитов (неискаженные октаэдры не показаны); ● — Mn^{4+} , ● — Mn^{3+} .

ка становится орторомбической, но кристалл в целом должен двойниковаться, разбиваясь на домены с осями деформации, перпендикулярными друг другу. Данные по рассеянию нейтронов указывают на реализацию структуры, изображенной на рис. 12,в, что можно было бы дополнительно проверить по оптическим спектрам иона Mn^{4+} , в которых должны присутствовать линии, дипольно запрещенные в centrosymmetric решетках.

Даже несколько более необычными представляются результаты, полученные недавно для соединений с $x > 0,5$, а именно $\text{La}_{0,33}\text{Ca}_{0,67}\text{MnO}_3$ ($x = 2/3$) и $\text{La}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{MnO}_3$ ($x = 3/4$), в которых были обнаружены *полосовые структуры* (stripes) [132]. Следует заметить, что таким структурам, открытым сначала в слабо легированных перовскитных соединениях (никелатах), близких по кристаллическому и электронному строению к ВТСП [133], а затем и в ВТСП купратах с легированием ниже оптимального (так называемый underdoped regime), в настоящее время

уделяется исключительно большое внимание. И хотя экспериментальная информация о страйпах еще не достигла необходимой для развития последовательной теории полноты, имеются указания на то, что им отвечает отдельная область на фазовой диаграмме медных оксидов, а нередко высказываются предположения и даже достаточно прямые утверждения о непосредственной связи полос не только с исходным АФМ порядком в купратах, но и с самим явлением ВТСП (см. обзоры [134, 135]). Однако если полосовые структуры в купратах свойственны (согласно современным представлениям) их аномальному, т.е. содержащему полосы, металлическому состоянию, то в манганитах страйпы формируются, существуют и наблюдаются в диэлектрической фазе, в которой распределение ионов ПМ разной валентности вдоль одной из кристаллических осей становится неоднородным. Как и в $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$, соответствующее зарядовое упорядочение вдоль направлений [110] (диагоналей квадратной решетки на рис. 12,а) в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с так называемыми соизмеримыми составами остается цепочечным. Орбитальное — также сохраняет свой вид, но цепочки, образованные квадрупольями с разной ориентацией главных осей, идут неравномерно (см. рис. 13).

В самом деле, в ячейке удвоенной структуры с $x = 2/3$ должны находиться два иона Mn^{3+} и четыре — Mn^{4+} . В этом случае допустимы последовательности в базисной плоскости в направлении перпендикулярном цепочкам: i) Mn^{3+} - Mn^{3+} - Mn^{4+} - Mn^{4+} - Mn^{4+} - Mn^{4+} , ii) Mn^{3+} - Mn^{4+} - Mn^{3+} - Mn^{4+} - Mn^{4+} - Mn^{4+} и iii) Mn^{3+} - Mn^{4+} - Mn^{4+} - Mn^{3+} - Mn^{4+} - Mn^{4+} и, на первый взгляд, должна наблюдаться наиболее регулярная из них — третья. Но эксперимент демонстрирует последовательность второго типа. При этом ее главный строительный элемент — полосовой «сэндвич» Mn^{3+} - Mn^{4+} - Mn^{3+} — сохраняет свою особую стабильность и в других соизмеримых структурах. Последнее свидетельствует о том, что между двумя ЯТ деформированными цепочками Mn^{3+} существуют силы, несомненно, упругого происхождения, связывающие их в единую устойчивую полосу, обязательным звеном которой является еще одна — промежуточная — цепочка изотропных ионов Mn^{4+} . Между такими, уже сформировавшимися, полосами из трех цепочек, видимо, превалирует отталкивание, препятствующее их дальнейшей «конденсации» и делающее расстояние между ними максимально возможным для каждого данного состава. Казалось бы, последнее должно напоминать «вигнеровскую кристаллизацию» тройных

цепочек, предположение о которой высказано в работах [130]. Но вряд ли с этим можно согласиться полностью, поскольку максимальное удаление полос $Mn^{3+}-Mn^{4+}-Mn^{3+}$ друг от друга наблюдается лишь в соизмеримых составах или в таких, которые могут быть представлены в виде периодически чередующихся полос (поперечно-полосовая структура).

Эксперимент же [132] продемонстрировал, что в образцах несоизмеримых составов (например, при $x = 5/8$) происходит распад на домены с ближайшими устойчивыми соизмеримыми составами (в данном случае $x = 2/3$ и $x = 1/2$, занимающими 75% и 25% объема соответственно, ибо $0,75 \cdot 2/3 + 0,25 \cdot 1/2 = 5/8$). При этом группирование в полосы с более чем двумя цепочками ЯТ ионов обнаружено не было. Длины наблюдаемых полос составляли от 200 до 500 Å. Кроме того, измерения с использованием туннельного электронного микроскопа показали, что период ($\approx 4,5$ Å) в цепочках $Mn^{3+}-Mn^{4+}-Mn^{3+}$ заметно меньше среднего ($\approx 5,5$ Å), а в полосах из Mn^{4+} — больше (до $\approx 6,5$ Å). Примитивная оценка проигрыша в кулоновской энергии $e^2(4,5^{-1}-5,5^{-1})$ дает около 0,6 эВ/ион Mn^{3+} , что сопоставимо с выигрышем в ЯТ энергии. При этом радиус корреляции страйпов перпендикулярно цепочкам составляет $\sim (2-3) \cdot 10^2$ Å (в плоскостях, где они лежат) и до $\sim 10^3$ Å (вдоль образуемых тройными цепочками плоскостей)*. Сказанное, по нашему мнению, позволяет считать, что флуктуации стехиометрии допантов тоже могут и должны влиять на формирование периодического цепочечного (полосового) упорядочения в оксидах ПМ.

Подобное «спаривание» ЯТ цепочек с образованием периодически расположенных протяженных полос наблюдается и в других манганитах; оно, как утверждают авторы работы [132], требует пересмотра или по крайней мере уточнения спинового упорядочения, предложенного Волланом и Кёлером в $R_{1-x}A_xMnO_3$ при $0,5 < x \leq 1$. Наблюдаемый коллапс полосовых структур (в том числе, при $x = 1/3$ [92]) под действием магнитного поля [136] либо внешнего давления [137], возможно, связан с появлением проводимости (увеличением вероятности перезарядки $Mn^{3+}-Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{4+}-Mn^{3+}$ вследствие подворотов спинов) либо, что имеет те же следствия, с уменьшением ЯТ деформаций и обусловленного ими понижения энергии.

По этим причинам полосы $Mn^{3+}-Mn^{4+}-Mn^{3+}$ в манганитах не могут быть 1D металлами, ибо любой перенос заряда внутри полосы отражается на упругой части ее энергии связи и должен приводить к развалу самой структуры. Другими словами, появление или исчезновение полос зависит от исхода конкуренции между ЯТ деформациями, создаваемыми заряженными локализованными поляронами, и ДО, проявляющим себя, когда носители свободны.

Существование описанных полосовых фаз, или полосовых структур разного сорта, период которых имеет (и в манганитах, и в купратах) микроскопический масштаб, не предсказывалось ни одной из имеющихся теорий. Поэтому причины формирования проводящих и непроводящих страйпов, их свойства и обусловленные последними физические эффекты еще ждут своего теоретического истолкования. Задача приобретает живой интерес и актуальность для развития теории. Если при этом также учесть, что полосовые структуры в манганитах диэлектричны, а практически любое внешнее воздействие (будь-то постоянное магнитное или переменное электромагнитное поле, давление, температура, и т.д.) может относительно легко вызывать в них переход металл—диэлектрик [138], особенности которого для таких упруго- и электронно-анизотропных объектов практически неизвестны (изучение магнетизма и металлизации «спиновых лестниц» в ВТСП пока лишено какой-либо деформационной, включая ЯТ, специфики [139,140]).

Экспериментальные исследования также должны дать ответ на ряд вопросов. Является ли формирование полосовых фаз собственным свойством слабо легированных оксидов или же они есть побочный результат действия внешних факторов? Каково упорядочение, если оно вообще возникает, в R-A подсистеме (к примеру, в виде того же полосового или близкого к нему, но главное — неоднородного и соответствующего зарядовому распределению самих допантов по образцам манганитов, поскольку в фазе диэлектрика (см. п. 3.4) введенный заряд, или ион ПМ новой валентности, и породивший его допант притягиваются)? Насколько точно выдерживается в оксидах стехиометрия по кислороду и, наконец, один из самых важных: как связаны страйпы с такими явлениями, как КМС и ВТСП? Хотя последний — проблема, безусловно, не только для экспериментаторов.

* Следует иметь в виду, что полосовая структура относится лишь к *ab*-плоскостям. Будучи скореллированными, полосы из разных *ab*-плоскостей уже сами образуют *ac*- или *bc*-плоскости с упорядочением соответствующего характера.

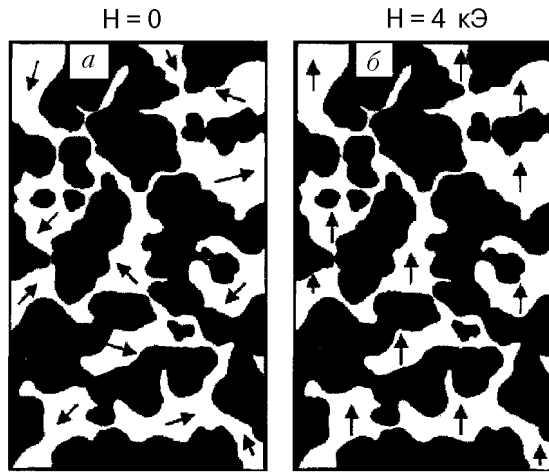


Рис. 14. Субмикронная доменная структура легированного манганита $\text{La}_{1-x-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 3/8$) [141]. Темные области соответствуют АФМ диэлектрическим доменам, светлые — ФМ металлическим доменам. Стрелки указывают хаотические направления намагниченности ФМ доменов в отсутствие внешнего магнитного поля ($H = 0$) и их выстраивание под действием поля $H = 4$ кЭ.

4.2. Фазовое расслоение

В предыдущем разделе говорилось о некотором специальном — полосовом — типе неоднородного упорядочения в диэлектрической фазе легированных манганитов. Еще ранее, обсуждая проблему их металлизации, мы описали ее возможность как переход металл — диэлектрик в неупорядоченной среде, где примесные состояния, начиная перекрываться, вызывают делокализацию носителей, движение которых по АФМ среде обеспечивается включением ДО. Но снова-таки возникает вопрос: происходит ли этот переход во всем объеме образца или же (в каком-то смысле аналогично купратам) металлические области в манганитах сосуществуют с диэлектрическими?

Выше неявно предполагался первый сценарий металлизации. Однако уже структура, состоящая из диэлектрических (АФМ) и металлических полос (доменов), которые присутствуют в ВТСП, вызывает появление вопроса о том, когда и в каких случаях разбиение на домены оказывается предпочтительнее по сравнению с однородным состоянием. Однозначный ответ найти пока не удается (см. [135]).

Что касается манганитов, то продолжительное время считалось, что наблюдаемые неоднородности металлического состояния в большей степени связаны со структурным беспорядком в самих образцах либо с развитыми флуктуациями магнитного порядка, проявляющимися в сильно вы-

раженных ФМ корреляциях вблизи и выше T_C , где собственно КМС проявляет себя в наибольшей мере. Тем не менее напомним, что суперпозиция АФМ и ФМ пиков рассеяния нейтронов в некоторых образцах отмечалась уже много лет назад [49].

Поэтому не случайно, что достаточно большой резонанс вызвали результаты в [141], убедительно демонстрирующие, что действительно ФМ и АФМ области в легированном $\text{La}_{1-x-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x = 3/8$ и $0 \leq y \leq 0,25$ пространственно разделены и образуют соответственно металлические и диэлектрические домены (см. рис. 14). При этом в первых в отличие от вторых по причинам, обсуждавшимся выше (дырки делокализованы), какое бы то ни было зарядовое упорядочение отсутствует. И те, и другие домены не имеют регулярной формы, их средний размер достаточно велик и составляет $\approx 5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$, а векторы намагниченности различных ФМ областей разупорядочены. Под действием внешнего магнитного поля происходит перколяционный, по терминологии авторов, переход в металлическую фазу, сопровождаемый эффектом КМС. При этом АФМ домены не «съедаются» ФМ доменами и разбиение имеет стабильный характер.

При анализе этих экспериментов в работе [142] обращено внимание на относительную легкость подавления зарядового упорядочения внешними воздействиями (см. п. 4.1.) и сделан вывод о близости свободных энергий диэлектрических АФМ и металлических ФМ доменов. В связи с этим их стабильное существование в широком диапазоне составов манганитов (авторы работы [141] внедряли Pr вместо La, чтобы создать внутреннее давление, которое через фактор толерантности влияло на транспортные характеристики, но не устраняло макроскопическую доменную структуру) названо в [142] беспрецедентным. В качестве еще одной причины для такого вывода было названо большое несоответствие между упругими напряжениями, возникающими на границе металл — диэлектрик. Богатство же самоорганизующихся в слабо легированных оксидах структур (классических и квантовых) признано слишком большим и неожиданным, чтобы его можно было столь быстро осознать, объяснить и описать.

Продолжая в то же время сравнение манганитов и купратов, следует заметить, что фазовое расслоение в металлическом состоянии последних изучается уже несколько лет и показано, что зарядовое расслоение в принципе возможно (см. обзор [143] и цитированную в нем литературу).

Более того, именно разделением зарядов на основе сопоставления энергий их различных распределений объясняется процесс доменообразования в легированных слоистых ВТСП оксидах. В манганитах оно обусловлено ДО, который в присутствии сильного внутриионного (хундовского), а также межионного обменных взаимодействий может обеспечивать выгодность неоднородного распределения плотности носителей по сравнению с однородным. При этом и упругим вкладом от ЯТ деформаций, думается, пренебрегать нельзя. В работе [143] (см. также [25]) приводится около двадцати различных экспериментальных результатов, будто бы подтверждающих (прямо или косвенно) предположение, что заряды пространственно разделяются.

Однако необходимо при этом иметь в виду следующее: если такое разделение зарядов действительно имеется, то оно неизбежно приводит к областям с высокой плотностью зарядов одного знака, а значит — с большим кулоновским потенциалом отталкивания, что было подвергнуто сомнению в работе Иванова и одного из авторов [144]. В [144] наряду с обсуждением некоторых моделей доменообразования в легированных оксидах показано, что разбиение на металлические и диэлектрические, в том числе полосовые, домены (хотя их форма и магнитное состояние не рассматривались) является общим свойством металлов с низкой плотностью делокализованных носителей. При этом домены в устойчивом неоднородном состоянии системы должны быть, что существенно, нейтральными. Нейтральность может, в частности, обеспечиваться допантами (об их поведении, как уже упоминалось выше, практически ничего не известно), также, вообще говоря, могущими под действием кулоновских сил перераспределяться по образцу при его росте, либо нестехиометрическим кислородом, подвижность которого в решетках оксидов, как правило, немала, либо вакансиями R^{3+} , неизбежно возникающими в процессе приготовления образцов* [128]. Авторы же работы [141] специально подчеркивают, что в их образцах не наблюдалась объемная сегрегация электрических зарядов и что в среднем домены были зарядово скомпенсирова-

ны. И можно предположить, что условие электронейтральности является критичным для формирования доменов как в диэлектрических, так и в металлических фазах оксидов ПМ. Форма и размеры доменов — результат кинетики и термодинамики формирования структуры твердых растворов. С другой стороны, как показали Горьков и Сокол [95], если в общем балансе энергии не пренебрегать ее решеточной (ЯТ) составляющей, то электронейтральность доменов может в принципе динамически нарушаться. При этом, однако, они могут существовать лишь в виде «капель», т.е. быть очень маленькими, определяющимися кулоновской энергией.

В целом проблема доменообразования в оксидах ПМ еще требует прояснения, и можно согласиться, что новизна и неожиданность результатов по полосовым структурам, в частности, манганитов, а также скорость, с которой обновляется информация, не позволяют делать достоверные выводы о результатах того или другого эксперимента. Можно лишь с уверенностью предполагать, что интенсивная работа исследователей должна принести свои, возможно скорые, плоды.

5. Заключительные замечания

Может показаться странным, что в обзоре, посвященном КМС, мы не выделили специального раздела, посвященного собственно КМС. Это сделано сознательно. Во-первых, имеются еще не устаревшие и не потерявшие своего значения обзоры Рамиреса [35], Горькова [95] и Нагаева [119], где в первом основное место уделено имеющимся экспериментальным результатам и способам исследования КМС, а во втором и третьем — изложены концепции авторов о возможных причинах, обеспечивающих возникновение этого эффекта. Во-вторых, практически все известные нам теоретические подходы и предложенные модели КМС так или иначе опираются на представления о ДО, относительно недостаточности которого для описания КМС к настоящему времени сформировался несомненный консенсус. Новые же идеи, по-видимому, еще не созрели. К тому же в свете появившихся (и продолжающих появлять-

* Думается, будет небесполезным обратить внимание на то, что КМС заметно зависит от технологии получения реальных (в том числе гранулированных и/или содержащих дефекты) образцов. Так, в работах [145,146] на примере системы $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ ($0,15 \leq x \leq 0,3$) показано, что падение КМС в точке перехода зависит от такого параметра, как температура спекания. Эти измерения еще раз свидетельствуют в пользу того, что макроструктура манганитов, если и не является непосредственной физической причиной самого эффекта КМС, то, несомненно, оказывают влияние на его величину.

ся) экспериментальных фактов возникает оправданное подозрение, что даже основы теории могут потребовать пересмотра на предмет учета всевозможных дефектов и неоднородностей (включая флуктуации). Правдоподобной выглядит и требующее, однако, проверки предположение о том, что КМС — это следствие перехода металл-диэлектрик (полупроводник) при соответствующих обстоятельствах (присутствие внешнего магнитного поля и близость критической температуры специфического — АФМ ↔ ФМ — магнитного превращения). Поэтому мы посчитали полезным: i) попытаться обобщить накопленные сведения об основных физических свойствах и фазовой диаграмме манганитов, что, насколько нам известно, еще не излагалось в едином виде; ii) привести наиболее свежие экспериментальные результаты, демонстрирующие нестандартность манганитов, в которых решеточные, магнитные и электрические свойства оказываются тесно и нетривиально переплетенными; iii) высказать соображения о взаимодействиях и механизмах, могущих иметь (или не иметь) отношение к КМС. Экспериментальные данные в деталях (количественных, а иногда и качественных) все еще остаются противоречивыми, однако в основном они подтверждают наличие упомянутой связи, а главное — безусловное существование очень большого и скачкообразного увеличения проводимости образцов в области T_C под действием внешнего магнитного поля.

Мы хотели провести некоторые аналогии между манганитами и купратами, хотя и отдаем себе отчет в том, что при отсутствии глубокого понимания их свойств сделать это чрезвычайно сложно. Однако нельзя не отметить, что понятие даже о таком специфическом атрибуте электронной (и спиновой) структуры ВТСП, как псевдощель, начинает привлекаться для описания фотоэмиссионных спектров ряда марганцевых оксидов [147]*, уже изготавливаются и исследуются наноструктуры из последовательно чередующихся слоев ВТСП купратов и манганитов. Оба этих типа оксидных соединений, входящих, вообще говоря, в один класс твердых тел и обладающих «суперсвойствами», относятся к перовскитным системам с сильной электронной корреляцией, в обоих диэ-

лектрическая фаза обладает АФМ упорядочением, а наиболее физически важные ионы Cu^{2+} и Mn^{3+} имеют ЯТ природу. В них (этих системах) под действием иновалентного легирования осуществляется переход в металлическое состояние, структура которого имеет, как правило, неоднородный — доменный — характер, причем магнетизм проводящих областей отличен (хотя и по-разному) от исходного. В обоих случаях допанты вносят в систему структурный и магнитный беспорядок, а лигандом является кислород. Однако следствиями этих близких по физической сущности процессов, происходящих в оксидах ПМ оказываются явления КМС (в манганитах) и ВТСП (в купратах), не имеющие видимой общности.

Какие модели — ДО, ЯТ, Кондо, зонного или мотт-хэббардовского диэлектрика, поляронная, биполяронная, статистическая, примесная и т.д. — сохраняются по мере дальнейшего развития теории, не столь уж важно. Каждая, оттеняя какую-либо сторону того или иного оксида, способствует более глубокому проникновению в область свойств этих систем. При этом благодаря наметившемуся «перекрытию» областей ВТСП и КМС по-новому видятся и некоторые вопросы физики твердого тела вообще. Например, то, что плохие (включая половинные) металлы в определенных ситуациях могут не следовать теории ферми-жидкости Ландау, а другой, столь же общий и эффективный, подход еще не выработан. Почти не вызывает сомнений (см., например, [150]), что он должен будет включать учет таких новых факторов, как i) сосуществование структур с несколькими (в том числе нанометрическими) пространственными масштабами; ii) конкуренция АФМ и ФМ упорядочений в присутствии сильного электрон-фононного (ЯТ) взаимодействия; iii) влияние сильно развитых флуктуаций и стремление системы к образованию доменов с различным характером проводимости; iv) некоторые химические, а возможно, и технологические аспекты, существенные для формирования образцов (иными словами, историю последних) и т.п.

Не будет преувеличением утверждать, что КМС, как и ВТСП, бросили вызов теоретикам, ответить на который пока не удается. Изменение

* В этой работе псевдощель отождествляется с уменьшением квазичастичного веса, видимым в ARPES, что объясняется подобно оптическим переходам в молекулах, где при сильной связи с колебаниями интенсивность бесфононного перехода подавлена по сравнению с его фононным крылом. Частота этого франк-кондоновского перехода сопоставляется с ϵ_F , откуда часть плотности состояний, отвечая поляронам, переносится в область многофононного континуума. Думается, однако, что из таких наблюдений еще не следует правомерность использования термина псевдощель в ситуации, где не видно причин для формирования самой щели (см., также [148]). В то же время заметим, что если исходить из аналогии между манганитами и легированными полупроводниками, то, как известно [149], в последних «мягкая» кулоновская щель вблизи ϵ_F формироваться может. Впрочем, эту версию также еще нельзя считать окончательной.

такого положения (и вне связи с какими-либо юбилеями) не только способствовало бы более быстрому и прогнозируемому использованию этого замечательного явления, но и стало бы в определенной степени достижением всей физической науки.

Один из нас (В.М.Л.) благодарит проф. Ж. Бесса Соуза (J. Bessa Sousa) за внимание и гостеприимство во время пребывания в университете в г. Порто, М.А.Иванова за обсуждение и полезные замечания, а также Е. В. Гомонай и С. Ф. Мингалеева за помощь при подготовке и оформлении рукописи. Написание этого обзора не было бы возможным без программы PRAXIS XXI 2/2.1/FIS/302/94 и поддержки грантами NATO Fellowship in Portugal CP (UN) 13/C/99/PO, PRAXIS XXI BPD/14226/97.

1. G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
2. J. H. Van Santen and G.H. Jonker, *Physica* **16**, 599 (1950).
3. R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, and W. Hayes, *Physica* **B155**, 362 (1989).
4. R. M. von Helmholtz, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samver, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
5. K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
6. M. McCormack, S. Jin, T. H. Tiefel, R. M. Fleming, J. M. Phillips, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3045 (1994).
7. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
8. A. Urushibara, Y. Morimoto, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 14103 (1995).
9. C. W. Searl and S. T. Wang, *Can. J. Phys.* **47**, 2703 (1969); *ibid.* **48**, 2023 (1970).
10. S. P. P. Parkin, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **25**, 357 (1995).
11. A. K. Raychaudhuri, *Adv. Phys.* **44**, 21 (1995).
12. В. М. Локтев, *ФДТ* **22**, 3 (1996).
13. A. Abraham and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metals*, Clarendon Press, Oxford (1970).
14. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
15. J. J. Neumeier, M. Hundley, J. D. Thompson, and R. H. Heffner, *Phys. Rev.* **B52**, R7006 (1995).
16. T. A. Tyson, J. Mustre de Leon, S. D. Conradson, A. R. Bishop, J. J. Neumeier, H. Röder, and J. Zang, *Phys. Rev.* **B53**, 13985 (1996).
17. M. C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Morimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B53**, 14285 (1996).
18. P. Dai, J. Zhang, H. A. Mook, S. -H. Liou, P. A. Dowben, and E. W. Plummer, *Phys. Rev.* **B54**, R3694 (1996).
19. P. G. Radaelli, M. Marezio, H. Y. Hwang, S. -W. Cheong, and B. Batlogg, *Phys. Rev.* **B54**, 8492 (1996).
20. S. J. L. Billinge, R. G. Di Francesco, G. H. Kwei, J. J. Neumeier, and J. D. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 715 (1996).
21. L. Vasiliu-Doloc, J. W. Lynn, A. H. Mouden, A. M. Leon-Guevara, and A. Revcolevsci, *Preprint*, condmat/9806381 (1998).
22. R. Mahesh and M. Itoh, *Austr. J. Phys.* **52**, 235 (1999).
23. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *УФН* **136**, 621 (1982).
24. J. B. Goodenough, J. Kafalas, and J. M. Longo, in: *Preparative Methods in Solid State Chemistry*, P. Hagenmuller (ed.), Academic Press, New York (1972), Ch. 1.
25. J. B. Goodenough, *Austr. J. Phys.* **52**, 151 (1999).
26. H. Y. Hwang, S. -W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
27. Y. Morimoto, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 3279 (1995).
28. P. D. Battle, M. A. Green, N. S. Laskey, J. E. Milburn, P. G. Radaelli, M. J. Rosseinsky, S. P. Sallivan, and J. F. Vente, *Chem. Mater.* **9**, 552 (1997).
29. D. N. Argurion, J. F. Mitchell, J. D. Jorgensen, J. B. Goodenough, P. G. Radaelli, D. E. Cox, and H. N. Bordallo, *Austr. J. Phys.* **52**, 279 (1999).
30. J. A. M. Van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, *J. Solid. State Chem.* **110**, 109 (1994).
31. M. F. Hundley and J. J. Neumeier, *Phys. Rev.* **B55**, 11511 (1997).
32. A. N. Aleksandrovskii, V. B. Esel'son, V. G. Manzhelii, A. V. Soldatov, B. Sundqvist, and B. G. Udovidenko, *ФДТ* **23**, 1256 (1997).
33. *Applications of Synchrotron Radiation Techniques to Material Sciences III*, L. J. Terminello, S. M. Mini, H. Ade, and D. L. Perri (eds.), Mater. Res. Soc., Pittsburg (1997).
34. J. B. Goodenough, *Magnetism and Chemical Bond*, Krieger, Huntington (1976).
35. A. P. Ramirez, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
36. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
37. M. D. Struge, in: *Solid State Physics*, F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich (eds.), Academic Press, New York (1967). Vol. 20.
38. J. B. A. Elemans, B. Van Laar, K. R. Van der Veen, and B. O. Loopstra, *J. Solid. State Chem.* **3**, 238 (1971).
39. S. Sathpathy, Z. S. Popovic, and F. Vukajlovic, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 960 (1996).
40. A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, and A. Fujimori, *Phys. Rev.* **B46**, 3771 (1992).
41. A. Chainani, M. Matthew, and D. D. Sarma, *Phys. Rev.* **B47**, 15397 (1993).
42. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950); *ibid.* **79**, 705 (1950); *ibid.* **115**, 2 (1959).
43. P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
44. I. E. Dzyaloshinskii, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
45. T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
46. I. V. Solovyov, N. Hamada, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4825 (1996).
47. W. E. Pickett and D. J. Singh, *Phys. Rev.* **B53**, 1146 (1996).
48. I. V. Solovyov, N. Hamada, and K. Terakura, *Phys. Rev.* **B53**, 7158 (1996).
49. E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
50. P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S. -W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
51. A. J. Millis, *Nature* **392**, 147 (1998).
52. Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha, and S. Vratislav, *J. Magn. Magn. Mat.* **53**, 153 (1985).
53. N. F. Mott, *Metal-Insulator Transition*, Taylor and Francis, London (1990).
54. V. J. Emery, *Physica* **B169**, 17 (1991).
55. J. B. Goodenough, *Progr. Solid. State Chem.* **5**, 145 (1971).
56. A. Fujimori and F. Minami, *Phys. Rev.* **B30**, 957 (1984).

57. J. Zaanen, G. A. Sawatsky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
58. S. Hufner, *Z. Phys.* **B61**, 135 (1985).
59. T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, and A. Fujimori, *Phys. Rev.* **B51**, 13942 (1995).
60. O. Gunnarson, O. K. Andersen, O. Jepsen, and J. Zaanen, *Phys. Rev.* **B39**, 1708 (1989).
61. A. E. Bocquet, T. Saitoh, T. Mizokawa, and A. Fujimori, *Solid State Commun.* **83**, 11 (1992).
62. I. H. Park, C. T. Chen, S.-W. Cheong, W. Bao, G. Meigs, V. Chakarian, and Y. U. Idzerda, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4215 (1996).
63. *Metallic and Non-metallic States of Matter*, P. P. Edwards and C. N. R. Rao (eds.), Taylor and Francis, London (1985).
64. M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
65. M. Muroi and R. Street, *Austr. J. Phys.* **52**, 205 (1999).
66. C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951); *ibid.* **82**, 403 (1951).
67. Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 109 (1995).
68. D. D. Sarma, S. R. Barman, H. Kajueter, and G. Kotliar, *Europhys. Lett.* **36**, 307 (1996).
69. K. Kubo and N. Ohata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 21 (1972).
70. P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
71. В. В. Еременко, *Введение в оптическую спектроскопию магнетиков*, Наукова думка, Киев (1975).
72. O. Erikson, R. C. Albers, and A. M. Boring, *Phys. Rev.* **B43**, 5649 (1991).
73. M. Isoda, Y. Takahashi, and T. Sakai, *J. Magn. Magn. Mat.* **149-144**, 1385 (1995).
74. Л. Б. Иоффе, А. Дж. Миллис, *УФН* **168**, 672 (1998); X. Wang and X.-G. Zhang, *Preprint cond-mat/9807244* (1998).
75. Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B55**, 4206 (1997).
76. S. G. Kaplan, U. M. Quijada, H. D. Drew, D. B. Tanner, G. C. Xiong, R. Ramesh, C. Kwon, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2081 (1996).
77. K. H. Kim, J. H. Jung, and T. W. Noh, *Preprint cond-mat/9804284* (1998).
78. I. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3407 (1995).
79. J. Jiang, J. Dong, and D. Y. Xing, *Phys. Rev.* **B55**, 8973 (1997).
80. L.-J. Zou, Q. Q. Zheng, and H. Q. Lin, *Phys. Rev.* **B56**, 13669 (1997).
81. J. Van der Brink and D. I. Khomskii, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1016 (1999).
82. J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
83. Y. Nagaoka, *Phys. Rev.* **147**, 392 (1966).
84. J. P. Fletcher and X. W. H. Stephens, *J. Phys.* **C2**, 444 (1969).
85. A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
86. H. Roder, J. Zang, and A. R. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1356 (1996).
87. A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 175 (1996); D. I. Khomskii and G. A. Sawatsky, *Solid State Commun.* **102**, 87 (1997).
88. J. Zang, A. R. Bishop, and H. Röder, *Phys. Rev.* **B53**, R8840 (1996).
89. M. C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hiroda, Y. Morimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B53**, 14285 (1996).
90. H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, and H. Yoshikawa, *Phys. Rev.* **B53**, R14709 (1996).
91. W. Archibald, J.-S. Zhou, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **B54**, 14445 (1996).
92. D. Louca and T. Egami, *J. Appl. Phys.* **81**, 5484 (1997).
93. J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. del Moral, and Z. Arnold, *Nature* **386**, 256 (1997).
94. L. -J. Zou, H. Q. Lin, and Q. Q. Zeng, *J. Appl. Phys.* **83**, 7363 (1998).
95. L. P. Gor'kov and V. Z. Kresin, *JETP Lett.* **67**, 985 (1998); Л. П. Горьков, *УФН* **168**, 665 (1998).
96. M. D. Kaplan and G. O. Zimmerman, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 2218 (1998).
97. A. Lanzara, N. L. Saini, M. Brunell, F. Natali, A. Bianconi, P. G. Radaelli, and S.-W. Cheong, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 2220 (1998).
98. C. H. Booth, E. Bridges, G. H. Kwei, J. M. Lawrence, A. L. Cornelis, and J. J. Neumeier, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 853 (1998).
99. A. S. Alexandrov and A. M. Bratkovsky, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 141 (1999); *Preprint cond-mat/9903217* (1999).
100. G. M. Zhao, K. Conder, H. Keller, and K. A. Muller, *Nature* **381**, 676 (1996).
101. N. A. Babushkina, L. M. Belova, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, A. A. Bosak, V. I. Ozhogin, and K. I. Kugel, *Nature* **391**, 159 (1998).
102. А. С. Давыдов, *Теория твердого тела*, Наука, Москва (1976).
103. J. M. Coey, M. Viret, L. Ranno, and K. Ounadjela, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3910 (1995); M. Viret, L. Ranno, and J. M. Coey, *Phys. Rev.* **B55**, 8067 (1997).
104. E. L. Nagaev, *Austr. J. Phys.* **52**, 305 (1999).
105. E. L. Nagaev, *Physics of Magnetic Semiconductors*, Mir, Moscow (1983).
106. М. А. Иванов, В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, *ЖЭТФ* **101**, 596 (1992).
107. M. A. Ivanov, V. M. Loktev, and Yu. G. Pogorelov, *Phys. Rep.* **153**, 209 (1987).
108. W. Bao, C. H. Chen, S. A. Carter, and S.-W. Cheong, *Solid State Commun.* **98**, 55 (1996).
109. B. J. Sternlieb, J. P. Hill, U. C. Wildgruber, G. M. Luke, B. Nashumi, Y. Morimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2169 (1996).
110. М. А. Иванов, В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, Ю. В. Скрипник, *ФНТ* **17**, 377 (1991).
111. Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Morimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B53**, R1689 (1996).
112. I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin, E. F. Shapovalova, N. V. Kasper, and S. A. Guretskii, *Phys. Rev.* **B58**, 2422 (1998).
113. L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, *Phys. Rev.* **B58**, 2426 (1998).
114. J. P. Attfield, A. L. Icharlanov, J. A. Alister, and L. M. Rodriguez-Martinez, *MRS Symp.* **547**, 15 (1999).
115. M. Jaime, M. B. Solomon, M. Rubinstein, R. E. Treece, J. S. Horowitz, and D. B. Chrisey, *Phys. Rev.* **B54**, 11914 (1996).
116. T. G. Perring, G. Aeppli, S. M. Hayden, S. A. Carter, J. P. Remeika, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 711 (1996).
117. J. Loos and H. Fehske, *Preprint cond-mat/9807294* (1998).
118. Y. Endoh, H. Nojiri, K. Kaneko, K. Hirota, T. Fukuda, H. Kimura, Y. Murakami, S. Fishihara, S. Maekawa, S. Okamoto, and M. Motokawa, *Preprint cond-mat/9812404* (1998).
119. Э. Л. Нагаев, *УФН* **166**, 833 (1996).

120. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
121. N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3214 (1995); *ibid.* **64**, 3164 (1995); S. Ishihara, J. Inoue, and S. Maekawa, *Phys. Rev.* **B55**, 8280 (1997); T. Okabe, *Progr. Theor. Phys.* **97**, 21 (1997).
122. S. Yunoki and A. Moreo, *Phys. Rev.* **B58**, 6403 (1998); D. I. Golosov, M. R. Norman, and K. Levin, *Phys. Rev.* **58**, 8617 (1998).
123. P. Horsch, J. Jalic, and F. Mack, *Preprint cond-mat/9807255* (1998).
124. L.-J. Zou and H. Q. Lin, *Austr. J. Phys.* **52**, 247 (1999).
125. Ю. Б. Гайдидай, В. М. Локтев, А. Ф. Прихотьюко, *ФНТ* **3**, 549 (1977).
126. P. Mahadevan, I. V. Solovyov, and K. Terakura, *Preprint cond-mat/9904369* (1999).
127. N. B. Perkins and N. M. Plakida, *Preprint cond-mat/9901141* (1999); Н. Б. Перкинс, Н. М. Плакида, *ТМФ* **120**, 438 (1999).
128. M. Jaime and M. B. Solomon, *Preprint cond-mat/9902284* (1999).
129. I. F. Lyuksyutov and V. L. Pokrovsky, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2344 (1998); S. Sergeenkov, H. Bougrine, M. Ausloos, and A. Gilabert, *JETP Lett.* **70**, 136 (1999).
130. P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev.* **B55**, 3015 (1997); P. G. Radaelli, D. E. Cox, L. Capogna, S.-W. Cheong, and M. Marezio, *Preprint cond-mat/9812366* (1998).
131. А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, В. Д. Травкин, С. П. Лебедев, А. Пименов, А. Лоидл, А. М. Балбашов, *Письма в ЖЭТФ* **68**, 331 (1998).
132. S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature* **392**, 473 (1998).
133. J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, *Nature* **375**, 561 (1995).
134. O. Zacher, S. A. Kivelson, and V. J. Emery, *Phys. Rev.* **B57**, 1422 (1998).
135. J. Zaanen, *Physica C* **317–319**, 217 (1999).
136. Y. Tomioka, A. Asamatsu, Y. Morimoto, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5108 (1995).
137. Y. Morimoto, H. Kuwahara, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B55**, 7549 (1997).
138. H. Kuwahara, Y. Morimoto, Y. Tomioka, A. Asamatsu, M. Kasai, R. Kumai, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B56**, 9386 (1998); С. Л. Гнатченко, А. Б. Чижик, И. О. Шкляревский, Д. Н. Меренков, В. И. Каменев, Ю. Г. Пашкевич, К. В. Каменев, G. Balakrishnan, and D. McK Paul, *ФНТ* **25**, 992 (1999); M. Baran, S. L. Gnatchenko, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, R. Szymczak, and H. Szymczak, *Phys. Rev.* **B60**, 9244 (1999).
139. T. Dagotto and T. M. Rice, *Science* **271**, 618 (1996).
140. S. R. White and D. J. Scalapino, *Preprint cond-mat/9907375* (1999).
141. M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
142. P. Littlewood, *Nature* **399**, 529 (1999).
143. E. Dagotto, S. Yunoki, and A. Moreo, *Proc. Workshop «Physics of Manganites» (Michigan State University, July 26–29, 1998)*, T. A. Kaplan and S. D. Mahanti (eds.) Plenum Press, New York (1999).
144. М. А. Иванов, В. М. Локтев, *ФНТ* **25**, 1325 (1999).
145. А. Н. Погорелый, Н. А. Белоус, А. И. Товстолыткин, А. Г. Белоус, О. З. Янчевский, *ФНТ* **25**, 97 (1999).
146. V. G. Bar'yakhtar, A. N. Pogorilyi, N. A. Belous, and A. I. Tovstolytkin, *JMMM* **196–197**, 525 (1999).
147. D. S. Dessau, T. Saitoh, P. Villella, C. H.-Park, Z.-X. Shen, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1917 (1998).
148. R. Joynt, *Science* **284**, 777 (1999).
149. A. L. Efros and B. I. Shklovskii, *J. Phys.* **C8**, L49 (1974).
150. N. Mathur, *Nature* **400**, 405 (1999).

Peculiar physical properties and colossal magnetoresistance of manganites
(Review Article)

V. M. Loktev and Yu. G. Pogorelov

An attempt made to analyze the most important physical properties of La–Ca–Mn–O type manganites, exhibiting the effect of colossal magnetoresistance. The main emphasis is centered on the specificity of these compounds that is reflected in their crystalline, electronic and magnetic structures and may be responsible for possible mechanisms of the considerable effect of external magnetic field on the transport properties of charge carriers in manganites. The joint action of the above factors ultimately provides a means for the metal–insulator phase transition sensitive to external magnetic field. One of the desirable and relevant goals of the paper is a discussion of the scientific problems in the physics of manganites.