

Фаза Гриффитса и переход металл–диэлектрик в замещенных манганитах

(Обзор)

В.Н. Криворучко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: krivoruc@gmail.com

Статья поступила в редакцию 28 января 2014 г., опубликована онлайн 21 мая 2014 г.

Дан обзор экспериментальных и теоретических исследований, посвященных выяснению физики фазового перехода металл–диэлектрик (МИ) в манганитах, демонстрирующих эффект колоссального магнитосопротивления. Основное внимание уделено характерным особенностям в свойствах системы, наличие которых обусловлено неоднородностью электронного и магнитного состояний манганитов вблизи температуры Кюри. Обсуждаются экспериментальные факты, подтверждающие наличие фазы Гриффитса, и теоретические работы, рассматривающие переход МИ как следствие специфической реализации фазового перехода ферромагнетик–фаза Гриффитса в замещенных манганитах.

Дано огляд експериментальних та теоретичних досліджень, які присвячено з'ясуванню фізики фазового переходу метал–діелектрик (МІ) в манганітах, що демонструють ефект колосального магнітоопору. Основну увагу приділено характерним особливостям у властивостях системи, наявність яких обумовлена неоднорідністю електронного та магнітного станів манганітів поблизу температури Кюрі. Обговорюються експериментальні факти, що підтверджують наявність фази Гриффітса, та теоретичні роботи, що розглядають перехід МІ як наслідок специфічної реалізації фазового переходу феромагнетик–фаза Гриффітса в заміщених манганітах.

PACS: 75.47.Gk Колоссальное магнитосопротивление;
75.40.Cx Статические свойства (параметр порядка, статическая восприимчивость теплоемкости, критические индексы и т.д.);
75.47.Lx Магнитные оксиды.

Ключевые слова: манганиты, фазовая сепарация, фаза Гриффитса, магниторезистивность.

Содержание

1. Введение	757
2. Двойной обмен в манганитах	758
3. Электронное расслоение в манганитах и фаза Гриффитса	759
3.1. Модель Гриффитса	759
3.2. Электронное расслоение в манганитах, эксперимент	760
3.3. Фаза Гриффитса, эксперимент	761
3.4. Фаза Гриффитса как необходимое условие колоссального магнитосопротивления	764
4. Моделирование перехода металл–диэлектрик, микроскопические модели	765
4.1. Модель двойного обмена	765
4.2. Электрон-фононное взаимодействие	765
5. Феноменологическое описание перехода металл–диэлектрик и фаза Гриффитса	766
5.1. Модели эффективной среды	766
5.2. Модель Прейзаха и фазовая сепарация	767
5.3. Фаза Гриффитса	770
Заключение	771
Литература	771

1. Введение

Начиная с 90-х годов, уникальные свойства замещенных манганитов, к числу которых в первую очередь относится колоссальное магнитосопротивление (CMR), вызывают повышенный интерес исследователей. В настоящее время экспериментально установлен ряд общих закономерностей в поведении манганитов, демонстрирующих CMR (см. обзоры [1–11]). Так, температурная зависимость сопротивления имеет хорошо выраженный максимум. Температура перехода металл–изолятор (МИ) T_M , соответствующая максимуму сопротивления в нулевом магнитном поле, близка к температуре Кюри T_C . Величина магниторезистивного эффекта уменьшается с ростом T_C . Для веществ с большей температурой Кюри амплитуда пика сопротивления меньше, чем для соединений с меньшим значением T_C . Во внешнем магнитном поле сопротивление уменьшается, а температура T_M увеличивается. Зависимость сопротивления от температуры и поля $\rho(T, H)$ однозначно определяется зависимостью относительной намагниченности $(M(T, H)/M_S)^2$ от этих переменных (M_S — намагниченность насыщения). Для малых значений намагниченности эту зависимость выше и ниже T_C можно аппроксимировать экспоненциальной зависимостью вида $\rho(T, H) \approx \rho(0)\exp\{-\zeta M^2(T, H)/M_S^2\}$, причем константа ζ меньше для соединений с большей температурой Кюри [12].

Совокупность экспериментальных данных показывает так же, что для замещенных манганитов характерно неоднородное магнитное и электрическое (основное) состояние, в котором ферромагнитные кластеры с повышенной электронной концентрацией сосуществуют с другой фазой, в качестве которой может быть, например антиферромагнитная диэлектрическая.

Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических исследований, посвященных свойствам манганитов, общепринятого объяснения магнитотранспортных характеристик этих материалов все еще нет. Теория двойного обмена между ионами марганца Mn^{+3} и Mn^{+4} [13] достаточно хорошо описывает основные магнитные свойства манганитов. Общеизвестно, например, что e_g -электроны отвечают как за ферромагнетизм, так и за проводимость. Однако теория двойного обмена исходит из однородного состояния системы, тогда как одной из особенностей ферромагнитных манганитов, демонстрирующих эффект CMR, является фазовая сепарация — расслоение вещества на кластеры с различными магнитными и проводящими свойствами. В настоящее время активно предпринимаются попытки описать эффекты фазовой сепарации в рамках обобщения представлений о так называемой фазе Гриффитса [7, 14–22].

В пионерской работе [23] Гриффитс рассмотрел перколяционный переход в изинговском ферромагнетике, у

которого отсутствует часть магнитных связей, и показал, что у такого типа систем выше температуры Кюри реализуется новая фаза, представляющая собой ферромагнитные кластеры в парамагнитной матрице. Этот фазовый режим обычно и называют фазой Гриффитса.

Для манганитов существование фазы, подобной фазе Гриффитса, подтверждается целым рядом экспериментальных фактов: наблюдением выше T_C на фоне сигнала электронного парамагнитного резонанса (слабого) сигнала ферромагнитного резонанса (ФМР) [24–31]; появлением в температурной зависимости магнитной восприимчивости участка с поведением, нехарактерным для ферромагнитного или парамагнитного состояний [14, 15, 17–20, 30]; существенным отличием критических индексов от их значений в теории фазовых переходов второго рода [14–16] и рядом других особенностей. Есть все основания ожидать, что, как и в случае купратных ВТСП, ключевым моментом в построении микроскопической теории магниторезистивных свойств манганитов будет последовательный учет неоднородного основного состояния системы — электронного и магнитного фазового расслоения.

Кристаллографическим, магнитным и электрическим свойствам манганитов и родственных им материалов посвящено достаточное количество обзорных работ (см., например, [3, 6–9]). Полупроводниковые аспекты явления фазового расслоения манганитов обсуждаются в работе [1]. Вопросам формирования диэлектрической и металлической фаз, структуры неоднородных фаз и зарядовому упорядочению посвящен обзор [6]. Перколяционные аспекты фазового перехода металл–диэлектрик, как результата кинетики и термодинамики формирования неоднородных твердых растворов, обсуждаются в кратком обзоре [2]. В обзоре [5] детально анализируются существующие варианты модели двойного обмена и их качественное и количественное согласие с экспериментальными данными для манганитов. Экспериментальные магнитные фазовые диаграммы манганитов в области их электронного замещения и результаты теоретических расчетов этих диаграмм обсуждаются в обзоре [10]. В обзорах [8, 11] обсуждаются микроскопические модели магнитного и зарядового упорядочений в манганитах и неустойчивость однородного упорядочения относительно образования неоднородных структур.

В данном обзоре основное внимание уделено эффектам, обусловленным неоднородностью электронного и магнитного состояний манганитов вблизи температуры Кюри. Обсуждаются экспериментальные факты, подтверждающие наличие в замещенных манганитах неоднородного магнитного состояния, в котором ферромагнитные кластеры (с металлическим типом проводимости) находятся в пара- (антиферро-) магнитной матрице (с полупроводниковым типом проводимости). Рассмотрены теоретические работы, описывающие

переход MI в ферромагнитных манганитах как следствие перколяционного перехода из неоднородного магнитного состояния в ферромагнитную фазу. Предпринята попытка обобщить большое количество экспериментальных и теоретических работ, появившихся в последнее время, в которых предлагается трактовать переход MI в манганитах как результат магнитного фазового перехода перколяционного типа из фазы Гриффитса в ферромагнитную фазу.

Структура обзора такова. В разд. 2 кратко приведены основные особенности формирования ферромагнитного состояния манганитов. Экспериментальные факты, указывающие на электронное расслоение в замещенных манганитах и существование состояния, подобного фазе Гриффитса, обсуждаются в разд. 3. Как отмечалось, ранее достаточно подробно обсуждались различные варианты микроскопических моделей манганитов. Поэтому в разд. 4 основное внимание уделено феноменологическим моделям, которые описывают переход MI в манганитах в терминах перколяционного перехода из фазы, подобной фазе Гриффитса, в ферромагнитную фазу. В Заключении кратко обсуждаются некоторые вопросы механизма фазового перехода MI в манганитах.

2. Двойной обмен в манганитах

Исходное соединение LaMnO_3 имеет перовскитовую структуру, электрически однородно благодаря однозначной валентности иона Mn и является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N \approx 130$ К. Соединения типа $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, у которых двухвалентный ион A (= Ca, Sr, Ba, Pb, ...) замещает трехвалентный ион лантана, представляют наибольший интерес. Вследствие хаотического расположения ионов разного ионного радиуса, заряда и спина такие соединения являются электрически неоднородными с конкуренцией различных типов магнитного взаимодействия между ионами Mn. Когда концентрация ионов замещения превышает $\sim 1/8$, при достаточно низких температурах материал переходит в ферромагнитное состояние с металлическим типом проводимости. Температура перехода в ферромагнитное состояние T_C существенно зависит от степени замещения и разности в ионных радиусах иона замещения и иона La. Наибольшее значение T_C , близкое 360 К, достигается у соединения $\text{La}_{5/8}\text{Sr}_{3/8}\text{MnO}_3$. При таких концентрациях Sr материал обладает металлической проводимостью как ниже, так и выше T_C , а переход ферромагнетик–парамагнетик существенно не влияет на электрические свойства материала. Сам переход ферромагнетик–парамагнетик, по-видимому, является переходом, близким к фазовому переходу второго рода, а поведение системы описывается критическими показателями, соответствующими (или близкими к) трехмерному гейзенберговскому ферромагнетик.

В рамках традиционной модели, предложенной Зенером [13], магнитные и транспортные свойства замещенных манганитов формируются так называемым «двойным обменом» (DE). Чтобы пояснить физику такого обмена, рассмотрим два катиона Mn^{3+} и Mn^{4+} , находящихся в эквивалентных кристаллографических позициях и разделенных анионом O^{2-} . Ион Mn^{4+} находится в конфигурации t_{2g}^3 , а ион Mn^{3+} — в конфигурации $t_{2g}^3 e_g^1$. В силу большой внутриатомной хундовской связи три электрона на уровне t_{2g} формируют локализованный спин $S = 3/2$; e_g -электрон на ионе Mn^{3+} в силу того же правила Хунда выстраивает свой спин параллельно локализованному спину иона. Из-за эквивалентности позиций, в которых находятся магнитные ионы, конфигурации $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ и $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ энергетически эквивалентны, т.е. основное состояние пары вырождено. Естественно ожидать возникновение сильной резонансной связи между обеими конфигурациями, которую можно интерпретировать как состояние двух катионов Mn^{4+} с обобщенным e_g -электроном (или катионов Mn^{3+} с обобщенной дыркой). При движении e_g -электрона по решетке энергетически выгодно, чтобы все локализованные спины были параллельны друг другу, т.е. ферромагнитное упорядочение локализованных спинов минимизирует кинетическую энергию e_g -электронов. В результате, когда степень замещения достаточно велика, e_g -электроны формируют ферромагнитное металлическое состояние. При этом в основном состоянии все электроны поляризованы в направлении спонтанного магнитного момента, а электроны с противоположным спином отсутствуют. Такой металл принято называть ферромагнитным половинным металлом (ferromagnetic half-metal).

Таким образом, при понижении температуры, когда степень магнитного упорядочения возрастает, будет возрастать и подвижность e_g -электронов. Другими словами, возникновение ферромагнетизма в системе с DE должно сопровождаться существенным увеличением ее электропроводности. Наоборот, повышение температуры и увеличение взаимной разориентации локализованных спинов должно приводить к росту сопротивления. Описание поведения сопротивления выше температуры Кюри выходит за рамки модели DE.

Экспериментальные результаты, полученные на манганитах со структурой перовскита, магнитные ионы которых представляют собой ионы одного и того же элемента с разной валентностью, качественно хорошо согласуются с выводами такой теории. Вместе с тем количественные оценки существенно отличаются от экспериментальных значений. Одной из возможных причин такого расхождения является электрон-решеточное взаимодействие, не учитываемое в DE модели [32–35]. В рамках DE модели открытым остается и вопрос о механизме самого фазового перехода MI.

3. Электронное расслоение в манганитах и фаза Гриффитса

3.1. Модель Гриффитса

Как известно (см., например, [36]), в рамках стандартной теории фазовых переходов Ландау фазовое состояние системы характеризуется параметром порядка ϕ ($\phi = 0$ в неупорядоченной фазе и $\phi \neq 0$ в упорядоченной фазе). Постулируется, что вблизи точки фазового перехода T_C статические характеристики всех систем ведут себя подобным образом. При фазовом переходе второго рода это поведение интерполируется степенными законами. В частности, вблизи T_C параметр порядка $\phi \sim |T - T_C|^\beta$, где критический индекс $\beta = 1/2$. В более строгих моделях постулируется так называемая гипотеза подобия, утверждающая, что зависимость поведения всех статических величин от $(T - T_C)$ есть следствие расходимости радиуса критических корреляций при $T \rightarrow T_C$. В рамках этого же подхода фазовый переход первого рода идет по механизму образования критического зародыша новой фазы.

Такая физическая картина фазовых переходов предполагает однородность системы, т.е. единую температуру (точку) перехода T_C для всей системы. Это условие заведомо не выполняется в неупорядоченных системах; например в магнетиках, у которых отсутствует часть магнитных связей. В этом случае температура перехода T_C может быть различной для разных «частей/областей» системы, т.е. $T_C \rightarrow T_C(x)$. Не углубляясь в обсуждение различных моделей фазовых переходов в таких системах (детальное их обсуждение можно найти в обзоре [37]), остановимся на интересующем нас примере, впервые рассмотренном Гриффитсом [23]: магнетике, у которого отсутствует часть магнитных связей (либо магнитных ионов).

На рис. 1 схематически показан пример ферромагнетика, у которого часть магнитных ионов в узлах отсутствует. Отсутствие магнитных ионов ослабляет тенденцию системы к образованию магнитоупорядо-

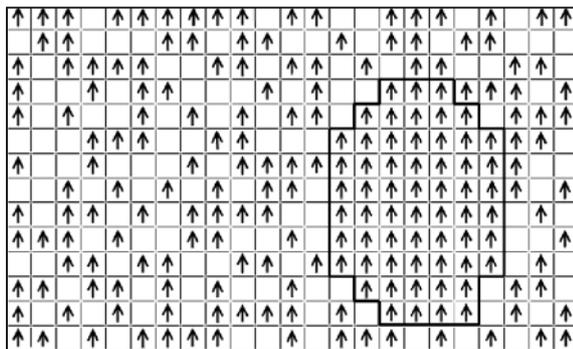


Рис. 1. Схематический пример разбавленного ферромагнетика, у которого часть магнитных ионов в узлах отсутствует. Выделена область, где все позиции магнитных ионов заняты.

ченного состояния и температура, при которой вся система перейдет в упорядоченное состояние, будет ниже, чем температура идеальной системы T_C^0 . Вместе с тем в бесконечной системе (термодинамический предел) всегда найдется большой кластер (на рис. 1 он выделен), который при $T < T_C^0$ перейдет в упорядоченное состояние, тогда как остальная часть системы все еще будет оставаться в неупорядоченном состоянии. Переход кластера в упорядоченное состояние нельзя трактовать как образование зародыша новой фазы (уже хотя бы потому, что его размер задается случайным расположением дефектов, а не термодинамическими соотношениями). В то же время наличие магнитоупорядоченной фазы можно зафиксировать, например, по ее характерному резонансному отклику (см. подраздел 3.3.3). Таким образом, в магнетике, у которого отсутствует часть магнитных связей, выше температуры Кюри T_C всей системы, но ниже некоторой температуры T_G (соответствующая температуре Кюри идеальной системы) реализуется новая фаза, представляющая собой ферромагнитные кластеры в парамагнитной матрице. Вслед за работами [38] эту фазу и называют фазой Гриффитса.

Как было показано в основополагающей работе [23], характерный признак нахождения системы в фазе Гриффитса — наличие особенностей в термодинамических свойствах системы во всем температурном интервале $T_C(p) < T < T_G$. Величина этого интервала определяется параметром p — вероятностью того, что магнитные связи в системе не будут разорваны. Температура Кюри $T_C(p)$ — температура, при которой формируется бесконечный ферромагнитный кластер, оказывается зависящей от степени разупорядоченности системы и определяет нижнюю границу существования фазы Гриффитса. Температура $T_G = T_C(p = 1)$ определяет верхнюю границу существования фазы Гриффитса и одновременно является температурой перехода в парамагнитную фазу (см. рис. 2). Гриффитс показал, что для системы с разорванными связями свободная энергия и, соответственно, намагниченность будут иметь особенности во всем температурном интервале существования ферромагнитных кластеров в парамагнитной матрице, поскольку всегда найдется достаточно большой кластер, для которого данное значение T из интервала $T_C(p) < T < T_G$ соответствует (в термодинамическом пределе) переходу в магнитоупорядоченное состояние.

Модель [23] была в дальнейшем обобщена на более разнообразные случаи «оборванных» магнитных взаимодействий [38], в том числе и на квантовый предел [39].

Неаналитичность поведения термодинамического потенциала в большом температурном интервале $T_C(p) < T < T_G$ не позволяет ввести традиционное (по Ландау) понятие параметра порядка данной фазы,

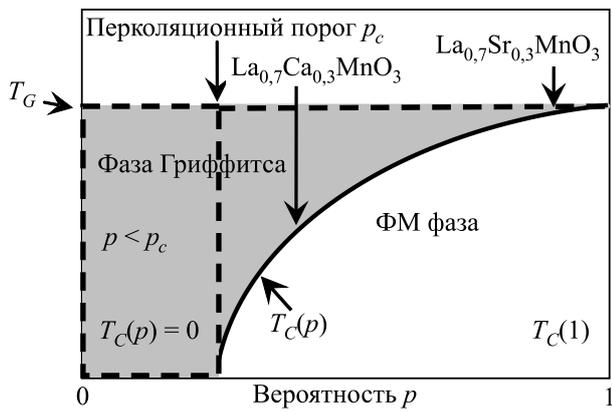


Рис. 2. Качественная T - p -диаграмма состояний разбавленно-ферромагнетика. Параметр p — вероятность наличия магнитной связи между спинами ближайших соседей; $T_C(p)$ — температура, при которой формируется бесконечный ферромагнитный кластер; температура T_G соответствует температуре Кюри идеальной системы $T_G = T_C(p = 1)$ и определяет верхнюю границу существования фазы Гриффитса. Указано также предполагаемое (относительное) положение температуры Кюри соединений $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ $T_C(p) \approx 220$ К и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ $T_C(p) \approx 370$ К на T - p -диаграмме.

предположить разложимость термодинамического потенциала по параметру порядка, постулировать традиционные скейлинговые соотношения и даже воспользоваться стандартным ренорм-групповым подходом. Детальное обсуждение этих вопросов можно найти в обзоре [37], и мы на них не останавливаемся (см. также подраздел 3.3.2).

Переходя к рассмотрению физики электронного расслоения и переходу МІ в манганитах, следует отличать классическую фазу Гриффитса от фазы, подобной «фазе Гриффитса», которая реализуется в замещенных манганитах. В классической модели Гриффитса обменные связи нарушены случайно, но, будучи нарушенными, остаются фиксированными относительно кристаллографической решетки. В замещенных манганитах это не так: характер связи между парой ионов $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ зависит от взаимной ориентации локализованных спинов ($S = 3/2$ ионов Mn^{4+}), или, что эквивалентно, скорости обмена «обобщенным» электроном. Следовательно, энергия двойного обмена для данной пары ионов $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ не является фиксированной величиной, а зависит от внешних воздействий. Когда степень локального упорядочения увеличивается (например, под действием внешнего магнитного поля), энергия двойного обмена увеличивается. Это приводит к стабилизации и разрастанию ферромагнитного кластера, при этом проводимость самого кластера возрастает. В результате формирование бесконечного ферромагнитного кластера может произойти и при более высоких температурах, чем это можно ожидать, исходя из классических моделей [23,38].

3.2. Электронное расслоение в манганитах, эксперимент

Наличие электронного фазового расслоения в замещенных манганитах и разрастание металлических кластеров с ростом магнитного поля непосредственно наблюдается экспериментально. На рис. 3, взятом из работы [40], показана локальная электронная структура поверхности $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$, полученная сканирующим туннельным микроскопом при температуре вблизи T_C при различных значениях внешнего магнитного поля. На рисунке светлому тону соответствует область с полупроводниковым характером проводимости, темному — с металлическим. Как видно, в системе реализуется пространственно неоднородное электронное состояние в виде нанокластеров с вариацией проводимости от металлического до диэлектрического типов. Характерный размер кластеров составляет несколько десятков нанометров, но могут образовываться и кластеры размером в несколько сотен нанометров. Существенно, что даже минимальный размер кластеров (~ 20 нм) на два порядка больше области неоднородного электронного распределения, характерного для поляронов. При увеличении магнитного поля значительная часть полупроводниковых областей переходит в металлическое состояние, реализуя в итоге перекля-

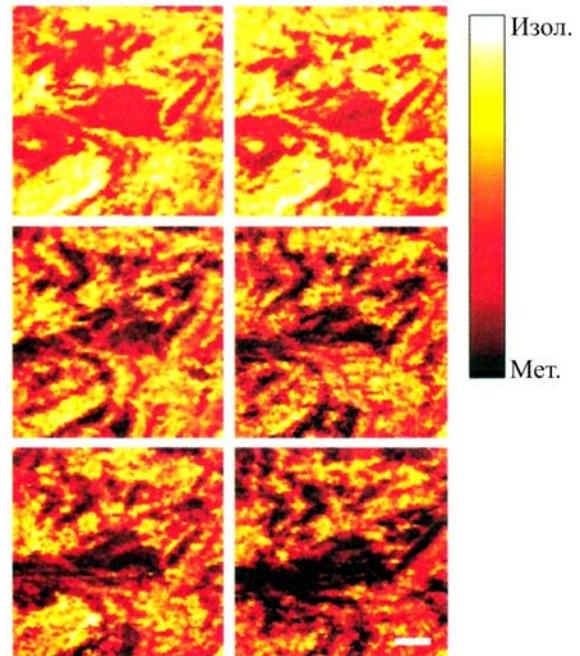


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Локальная электронная структура поверхности $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$, полученная сканирующим туннельным микроскопом при температуре вблизи T_C во внешнем магнитном поле $H = 0, 0,3, 1, 3, 5$ и 9 Тл (справа налево и сверху вниз соответственно). Светлому тону соответствует полупроводниковый характер проводимости, темному — металлический. Указанный масштаб (светлая полоска) соответствует 100 нм. (Рисунок взят из работы [40].)

ционный переход МІ в образце. В то же время даже в поле 9 Тл все еще остаются области с полупроводниковым типом проводимости. При понижении температуры все больше областей системы становятся металлическими, но и при низких температурах остаются области с диэлектрическим типом проводимости.

Фазовое расслоение проявляется в разнообразных экспериментах: в рассеянии нейтронов [41–44], в электронном [24–31] и ядерном [45–50] магнитных резонансах, спиновой релаксации мюонов [51], рамановском рассеянии [52] и в некоторых других свойствах. Отметим, что сосуществование ферромагнитных и антиферромагнитных доменов отмечалось еще в первых работах по исследованию замещенных манганитов [41].

Таким образом, можно утверждать, что прямые экспериментальные данные указывают на электрическую и магнитную неоднородность манганитов, т.е. фазовое расслоение на микроскопическом масштабе. При этом среди различных форм фазовой сепарации, по видимому, именно существование наноразмерных ферромагнитных кластеров с металлическим типом проводимости выше температуры Кюри и парамагнитных кластеров с полупроводниковым типом проводимости при температурах, существенно ниже T_C , является определяющим для уникальных свойств манганитов. Как уже отмечалось, в последнее время предлагается трактовать переход МІ в манганитах как специфическую реализацию в этих материалах перехода из кластерной фазы с активационным типом проводимости (фаза Гриффитса) в ферромагнитную фазу с металлическим типом проводимости.

3.3. Фаза Гриффитса, эксперимент

Остановимся на экспериментальных фактах, подтверждающих существование в ферромагнитных манганитах фазы, подобной фазе Гриффитса.

3.3.1. Восприимчивость. Наличие в температурной зависимости магнитной восприимчивости замещенных манганитов участка с поведением, не характерным для ферромагнитного или парамагнитного состояний, является в настоящее время хорошо установленным фактом [14,15,17–20,30]. На рис. 4, взятом из работы [15], приведены результаты измерения восприимчивости $\chi(T)$ для нескольких составов манганитов: $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO), $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LCMO) и $\text{La}_{0,66}(\text{Pb,Ca})_{0,34}\text{MnO}_3$ (LPMO). Здесь же показана соответствующая зависимость для классического ферромагнетика (закон Кюри–Вейсса)

$$HM(0)/M(T) = \frac{3T_C}{g\mu_B(S+1)} \left(\frac{T}{T_C} - 1 \right) \quad (1)$$

с эффективным значением спина $S = 1,85$ и $T_C = 360$ К, что отвечает значениям параметров для LSMO (здесь g есть g -фактор спектроскопического расщепления, а

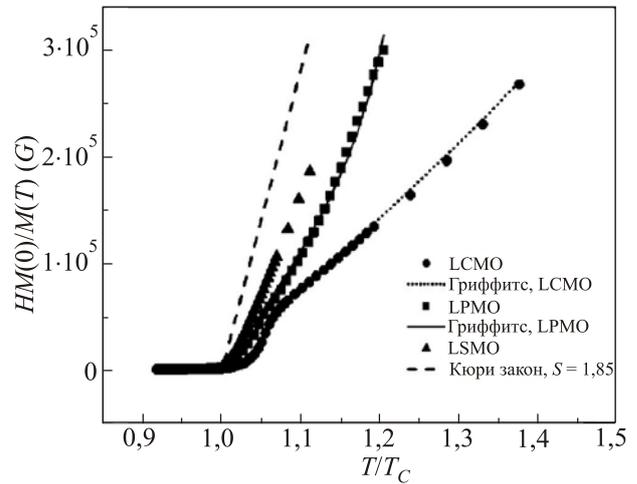


Рис. 4. Обратная восприимчивость (умноженная на намагниченность насыщения при $T = 0$) как функция температуры. Штриховая линия — закон Кюри–Вейсса для ферромагнетика со спином $S = 1,85$ и $T_C = 360$ К. Кривые, соединяющие экспериментальные данные, соответствуют температурной зависимости восприимчивости для $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LCMO) и $\text{La}_{0,66}(\text{Pb,Ca})_{0,34}\text{MnO}_3$ (LPMO) в модели Гриффитса. Указаны также экспериментальные данные для $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO). (Рисунок взят из работы [15].)

μ_B — магнетон Бора). Как следует из данных на рис. 4, фактическое поведение восприимчивости более медленное и соответствует значению спина $S \approx 3,5$ для LSMO и $S \approx 6$ для LCMO.

Отметим, что в температурном интервале $T_C(p) < T < T_C$ отклик системы не является классическим, т.е. как отклик парамагнетика, ни перколяционным, характеризующимся образованием бесконечного кластера. В этой области доминирующим является отклик наибольшего кластера, обратная восприимчивость которого есть $\chi^{-1} \sim (T - T_C^{\text{rand}})^{1-\lambda}$ [38,39]. Показатель λ принимает значения из интервала $0 < \lambda < 1$, а T_C^{rand} — температура Кюри для кластера данного размера. Предполагая кластерную структуру магнитного упорядочения в окрестности T_C , можно вычислить среднее значение восприимчивости $\langle \chi \rangle$. Следуя [14,15], имеем

$$\langle \chi \rangle = C \frac{\int_0^T \mu^{-1} P(\mu) d\mu}{\int_0^T P(\mu) d\mu} \quad (2)$$

Здесь C — постоянная Кюри, а функция $P(\mu)$ описывает статистическое распределение обратной восприимчивости μ и в фазе Гриффитса она равна [38,39]

$$P(\mu) \sim \mu^{-x} \exp[-\Theta(T)/\mu], \quad (3)$$

где x — неуниверсальный предэкспоненциальный индекс ($0,53 < x < 0,61$), а показатель $\Theta(T)$ в экспоненте обращается в нуль при $T = T_C$ и расходится при $T = T_G$:

$$\Theta(T) \sim \frac{(T/T_C - 1)^{2(1-\beta)}}{(1 - T/T_G)^{2\beta}}. \quad (4)$$

Индекс β определяет стандартную зависимость спонтанной намагниченности от температуры при фазовом переходе. Верхний предел в (2) выбран из условия, что наименьшая восприимчивость при любой температуре равна C/T , нижний — из условия, что в точке фазового перехода восприимчивость расходится ($\mu = 0$).

Точка, в которой наблюдается спад (понижение) кривой обратной восприимчивости, дает значение температуры ферромагнитного перехода T_C (температуры образования бесконечного ферромагнитного кластера). Точка возрастания кривой обратной восприимчивости дает значение температуры Гриффитса T_G . Анализ данных на рис. 4 показывает, что экспериментальные кривые для температурной зависимости восприимчивости LСМО и LРМО достаточно хорошо аппроксимируются выражениями (2)–(4), если считать, что $\lambda = 0,32$. Значения остальных параметров, полученных фитированием экспериментальных данных (на рис. 4 это кривые, соединяющие экспериментальные точки), приведены в табл. 1. Из данных табл. 1 обращает на себя внимание необычно большое значение критического индекса δ , определяющего зависимость $M(H)$ при $T = T_C$ (критические индексы получены без предположения о существовании фазы Гриффитса). В данном случае величина δ варьируется от 5,1 до 16,9. Отметим, что нетипичные значения критических индексов были определены и другими авторами. Наибольшие значения индекса δ наблюдались в манганитах, замещенных Са: $\delta = 21$ в $\text{La}_{0,79}\text{Ca}_{0,21}\text{MnO}_3$ [53], $\delta = 28$ в $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ [14].

Таблица 1. Температура ферромагнитного перехода T_C (температура образования бесконечного ферромагнитного кластера), температура Гриффитса T_G и значения критических индексов в стандартных скейлинговых соотношениях $M \sim H^{1/\delta}$, $M \sim |\tau|^\beta$, где $\tau = (T - T_C)/T_C$, полученные из обработки экспериментальных данных на рис. 3 работы [15].

Соединение	T_C , К	T_G , К	β	δ
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	218–224	376	0,10	16,9
$\text{La}_{0,66}(\text{Pb,Ca})_{0,34}\text{MnO}_3$	286–293	365	0,24	7,1
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	360	—	0,31	5,1

3.3.2. Критическое поведение ферромагнетика в фазе Гриффитса. Существенное отличие критических индексов от их значений в теории фазовых переходов второго рода является еще одним доказательством существования фазы Гриффитса в манганитах [14–20,53]. Напомним (см., например, [36]), что в соответствии с

теорией фазовых переходов Ландау, свободную энергию системы вблизи перехода ферромагнетик–парамагнетик можно записать в виде

$$G(M, T) = G_0 + \frac{1}{2}A(T - T_C)M^2 + \frac{1}{4}BM^4 + \frac{1}{6}CM^6 - MH, \quad (5)$$

где $A > 0$ и $C > 0$. Минимизируя (5), получаем

$$H/M = A(T - T_C) + BM^2 + CM^4. \quad (6)$$

Если $B < 0$, то фазовый переход будет переходом первого рода. При этом константа B определяет наклон кривых $H/M = f(M^2)$ (изотермы Белова–Арротта), а производная dM/dH имеет максимум. В случае фазового перехода второго рода, т.е. при $B > 0$, изотермы носят монотонный характер.

Ситуация изменяется, если переход в ферромагнитную фазу осуществляется в магнетике, у которого с вероятностью $1 - p$ магнитная связь между спинами может отсутствовать. В этом случае при температурах из интервала $T_C(p) < T < T_G$ система не находится ни в парамагнитном, ни в ферромагнитном состоянии. Как показал Гриффитс [23], в термодинамическом пределе, при данном T из этого интервала, в системе найдется произвольно большой кластер, который с вероятностью, пропорциональной его объему, перейдет в упорядоченное состояние. В результате свободная энергия системы будет неаналитической функцией поля во всем температурном интервале $T_C(p) < T < T_G$ (температурный интервал существования фазы Гриффитса). Как следствие, неаналитической функцией поля будет и намагниченность системы.

Напомним (см., например, [36]), что при обычном фазовом переходе второго рода парамагнетик–ферромагнетик переход характеризуется набором скейлинговых соотношений:

$$\begin{aligned} M &\sim m_0 |\tau|^\beta, \quad \tau \geq 0, \\ \chi_0 &\sim 1/|\tau|^\gamma, \quad \tau \leq 0, \\ M &\sim H^{1/\delta}, \quad \tau = 0, \end{aligned}$$

где $\tau = (T - T_C)/T_C$, а критические индексы β , γ , δ описывают следующие зависимости: β — спонтанной намагниченности M от температуры, γ — статической восприимчивости χ_0 от температуры при $H = 0$, δ — намагниченности от магнитного поля при T_C . В случае изотропной 3D модели Гейзенберга критические индексы равны: $\delta = 4,783$, $\gamma = 1,396$, $\beta = 0,369$ [54].

Как уже отмечалось в предыдущем подразделе, для фазовых переходов в манганитах критические индексы, восстановленные по экспериментальным данным с использованием традиционных скейлинговых соотношений, аномально велики. Это обусловлено тем, что при фазовом переходе ферромагнетик–фаза Гриффитса скейлинговые соотношения имеют другой вид.

Отсылая читателя за деталями к работе [16], приведем асимптотические выражения для намагниченности $M(h, \tau)$ при переходе ферромагнетик–фаза Гриффитса (здесь введено нормированное магнитное поле $h = \mu_B H / k_B T$). В асимптотическом пределе $\Theta/h \rightarrow \infty$ (зависимость $\Theta \equiv \Theta(\tau)$ определяется выражением (4)) имеем

$$M(h, \tau) \propto \frac{2h}{\Theta} \left[1 - \frac{4h^2}{\pi^2} - \frac{8h^2}{\pi\Theta} + O\left(\frac{h^2}{\Theta^2}\right) \right] \exp(-\Theta/h). \quad (7)$$

В линейном приближении по полю это выражение воспроизводит известное асимптотическое соотношение между намагниченностью и магнитным полем, изотермы Белова–Аррота (6) и закон Кюри–Вейсса.

В противоположном асимптотическом пределе $\Theta/h \rightarrow 0$ вместо скейлингового соотношения $M(h, \tau) \sim h^{1/\delta}$ вычисления [16] дают зависимость:

$$M(h, \tau) \propto \frac{\pi}{2} + \frac{\Theta}{2h} \left[\ln\left(\frac{\Theta}{2h}\right) + \zeta - 1 \right] - \frac{2h}{\pi} + \frac{h\Theta}{\pi^2} + O\left(\frac{\Theta^2}{h^2}\right) \quad (8)$$

($\zeta = 0,577$ — постоянная Эйлера). Из (8) следует, что $M(h, \tau) \rightarrow \mu_B \frac{\pi}{2}$, т.е. намагниченность есть разрывная функция поля. Срыв изотерм намагниченности при $H \rightarrow 0$ есть характерный признак фазового перехода Гриффитса [23].

На рис. 5, взятом из работы [54], приведены изотермы Аррота–Ноакис [55] для намагниченности двух монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0,20$ и $x = 0,21$, (рис. 5(a),(б) соответственно). Видно, что в образце с меньшей степенью замещения намагниченность $M(T, H)$ ведет себя в соответствии со стандартной моделью. В то же время для системы с большим содержанием Са эти зависимости уже не выполняются. В соответствии с предсказаниями теории [16], для монокристалла $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0,21$ наблюдается срыв

намагниченности при приближении к T_C . Поведение намагниченности указывает на существования фазы Гриффитса в данном соединении.

К эффектам, которые, как считается, обусловлены нахождением системы в фазе Гриффитса, относят и медленную (флуктуационную) спиновую динамику вблизи T_C . Действительно, как это следует из измерений шумовых эффектов в термодинамических и резистивных характеристиках замещенных манганитов [57], спиновой релаксации мюонов [58], рассеянии нейтронов [59], фазовая сепарация в манганитах является динамической, но динамика намного медленнее, чем при критических флуктуациях стандартных фазовых переходов второго рода.

3.3.3. Резонансные свойства выше T_C . Одним из аргументов в пользу существования ферромагнитных кластеров при $T > T_C$ является наблюдение сигнала ферромагнитного резонанса выше температуры Кюри [24–31]. На рис. 6, взятом из работы [27], представлен спектр электронного спинового резонанса монокристалла манганита $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$ при температурах выше температуры Кюри, равной 180 К. Видно, что спектр содержит не только сигнал от электронного парамагнитного резонанса спинов Mn^{3+} и Mn^{4+} (основная линия на рис. 6), но в области низких резонансных полей присутствует и дополнительный сигнал — линия ФМР. Температурная зависимость дополнительного сигнала, показанная на вставках, исключает его суперпарамагнитное происхождение. Это же подтверждает и угловая зависимость резонансного поля, которая соответствует зависимости ФМР сигнала. Последнее означает, что направление намагниченности в областях с ферромагнитным упорядочением зафиксировано относительно кристаллографических осей. Температурная зависимость сигнала ФМР позволяет оценить и температуру Гриффитса, которая в данном случае приблизительно равна 270 К.

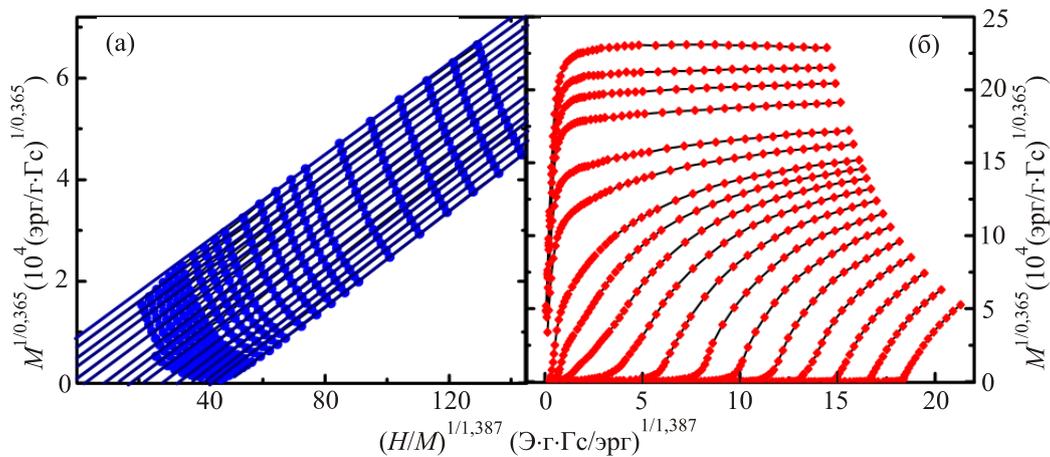


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Полевая зависимость намагниченности монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в координатах Аррота–Ноакис [56] $M^{1/0,365} = f(y)$, $y = (H/M)^{1/1,387}$ при различных температурах из интервала $175 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$; (a) $x = 0,20$ ($T_C = (179 \pm 0,5) \text{ K}$) и (б) $x = 0,21$ ($T_C = (181 \pm 0,5) \text{ K}$). Кривым сверху вниз соответствует изменение температуры от $T < T_C$ к $T > T_C$. (Рисунок взят из работы [55].)

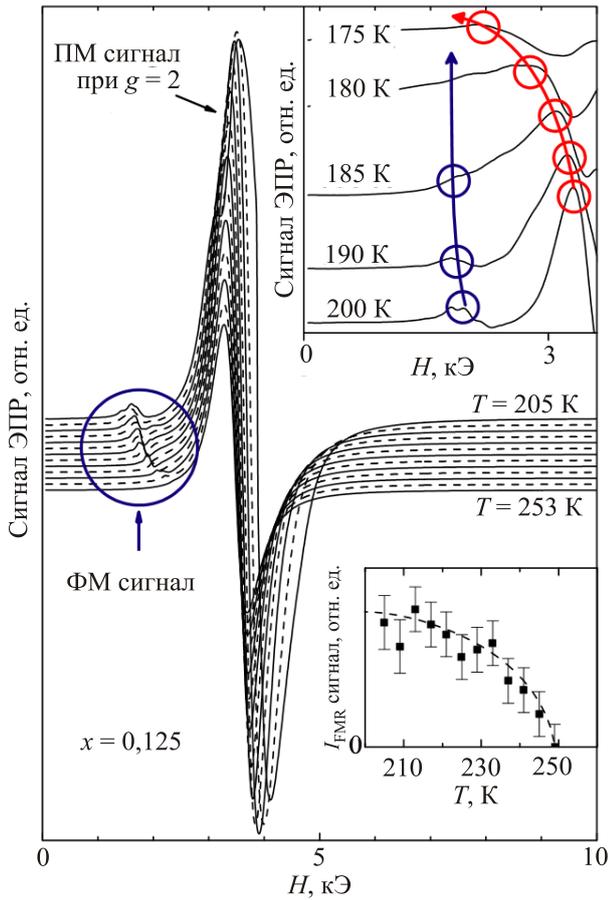


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Спектр электронного спинового резонанса манганита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,125$) в области температур $205 \text{ K} \leq T \leq 253 \text{ K}$. Верхняя вставка: эволюция спектра при приближении к температуре Кюри $T_C = 180 \text{ K}$; нижняя вставка: зависимость интенсивности сигнала ФМР от температуры. (Рисунок взят из работы [27].)

Подобные слабые сигналы ФМР в парамагнитной области температур наблюдались и в манганитах другого состава [24–31]. Следует отметить и определенную степень неоднозначности в интерпретации сигнала ФМР в фазе Гриффитса. В частности, не ясно, какую форму имеют отдельные ферромагнитные кластеры? Как учесть фактор размагничивания для кластеров разной формы? Насколько однозначно угловая зависимость резонансного поля в фазе Гриффитса соответствует зависимости ФМР сигнала ниже T_C ? Эти и другие вопросы требуют дальнейшего экспериментального и теоретического исследования [60].

Отметим, что ферромагнитные кластеры, существующие выше температуры Кюри, были зафиксированы и в экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов [44].

3.4. Фаза Гриффитса как необходимое условие колоссального магнетосопротивления

Возникает естественный вопрос, является ли наличие фазы Гриффитса необходимым условием того, чтобы система демонстрировала эффект CMR? Существующие на сегодня данные указывают, что, возможно, и нет.

В качестве аргумента в пользу данного утверждения воспользуемся результатами работы [55]. На рис. 5, как уже отмечалось, показаны изотермы намагниченности двух монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0,20$ и $x = 0,21$. Из экспериментальных данных следует, что в образце с $x = 0,20$ намагниченность $M(T, H)$ ведет себя в соответствии с моделью Гейзенберга. В то же время для монокристалла с $x = 0,21$ поведение намагниченности указывает на существования фазы Гриффитса. Однако, несмотря на существенное различие в магнитном отклике, оба образца демонстрируют колоссальный магнеторезистивный эффект (см. рис. 7).

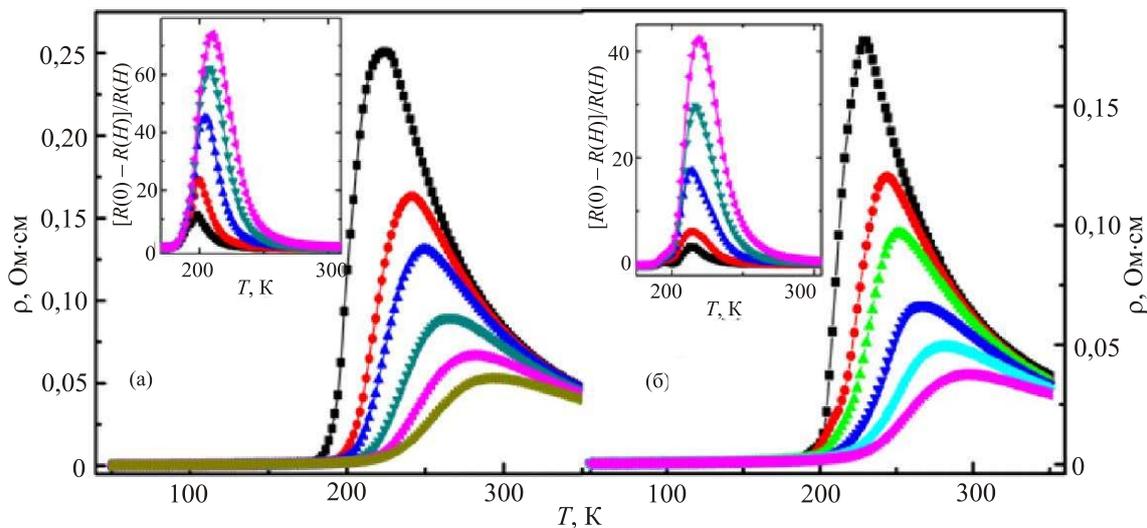


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости сопротивления монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в магнитном поле $H = 0, 2, 3, 5, 7$ и 9 Тл (сверху вниз); (а) $x = 0,20$ ($T_C = (179 \pm 0,5) \text{ K}$) и (б) $x = 0,21$ ($T_C = (181 \pm 0,5) \text{ K}$). На вставках показано относительное изменение сопротивления. (Рисунок взят из работы [55]).

Авторы работы [55] интерпретируют эти результаты как указание на то, что в замещенных Са системах температуры перехода МІ и ферромагнетик–фаза Гриффитса могут заметно отличаться. В частности, при $x = 0,2$ ферромагнитная металлическая фаза переходит в ферромагнитную диэлектрическую фазу. Антиферромагнитное упорядочение в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ системах реализуется при значительно меньшей степени замещения.

Вместе с тем ввиду принципиальности вопроса о наличии фазы Гриффитса как необходимого условия для реализации эффекта CMR, нужны дополнительные экспериментальные исследования, в том числе и на манганитах другого состава.

В заключение данного раздела отметим, что результаты исследований [49] спектров ядерного магнитного резонанса и ядерной спин-спиновой релаксации ядер ^{55}Mn нанопорошков манганита $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ с разным размером частиц указывают, что неустойчивость ферромагнитного состояния замещенных манганитов относительно расслоения на фазы может иметь и характерный пространственный масштаб. В системе, геометрические размеры которой соизмеримы с масштабом корреляций, расслоение на фазы становится энергетически невыгодным. Для исследованного в работе [49] случая разбиение на области с относительно слабой ролью «двойного обмена» (ферромагнитная полупроводниковая фаза) и области с преобладающим «двойным обменом» (ферромагнитная металлическая фаза) становится энергетически невыгодным для частиц с критическим размером порядка 10 нм. Данное обстоятельство может оказаться существенным при построении микроскопической модели фазового расслоения в манганитах.

4. Моделирование перехода металл–диэлектрик, микроскопические модели

Как уже отмечалось, в обзорной литературе достаточно подробно обсуждались различные варианты микроскопических моделей уникальных свойств манганитов. В данном разделе остановимся на них кратко, отсылая читателя за подробным изложением к оригинальным работам и соответствующим обзорам [2,4,5,7].

4.1. Модель двойного обмена

В кристаллическом поле кубической симметрии пятикратно вырожденный $3d$ -уровень иона марганца расщепляется на трехкратно вырожденный t_{2g} -уровень и двукратно вырожденный e_g -уровень; энергия расщепления достаточно велика: $\varepsilon_{e_g} - \varepsilon_{t_{2g}} \geq 1 \text{ эВ}$. В результате такого расщепления уровней сначала заполняются t_{2g} -, а затем e_g -состояния. Последовательность заполнения состояний подчиняется правилу Хунда, так что

электроны, находящиеся на t_{2g} -уровне, формируют локализованный спин иона Mn^{4+} $S = 3/2$, а e_g -электроны являются зонными.

Механизм металлизации такого типа систем впервые был рассмотрен Зенером [13], который назвал его *двойным обменом*. Основу модели двойного обмена составляет гамильтониан вида

$$H = - \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}, \sigma} t_{nm} a_{\mathbf{n}\sigma}^+ a_{\mathbf{m}\sigma} - J_H \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{S}_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}\sigma}^+ \hat{\sigma} a_{\mathbf{n}\sigma}. \quad (9)$$

Здесь оператор $a_{\mathbf{n}\sigma}^+$ рождает электрон со спином σ в узле решетки \mathbf{n} ; первое слагаемое описывает движение электрона со спином σ по узлам решетки \mathbf{n} , \mathbf{m} и t — эффективный матричный элемент перескока электрона с узла на ближайший узел решетки. Второе слагаемое отвечает за обмен Хунда (хундовское взаимодействие). Здесь $\hat{\sigma}$ — матрицы Паули, а оператор $\mathbf{S}_{\mathbf{n}}$ — оператор низкоспинового состояния локализованного иона Mn^{4+} ; предполагается, что $J_H \gg zt$, где z — число ближайших соседей.

В манганитах существует и косвенный (через ион кислорода) обмен между спинами локализованных ионов Мп антиферромагнитного типа. Антиферромагнитное взаимодействие J_{AFM} не зависит от концентрации электронов проводимости, но существенно влияет на структуру фазовой диаграммы при малых и больших концентрациях носителей заряда. Поэтому для описания реальной системы в (9) необходимо добавить и слагаемое вида $J_{AFM} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} \mathbf{S}_{\mathbf{n}} \mathbf{S}_{\mathbf{m}}$.

Диаграмма фазовых состояний системы, описываемой гамильтонианом (9), в координатах температура–концентрация носителей заряда была впервые построена де Женном [61]. Он показал, что имеются четыре фазы: парамагнитная, ферромагнитная, антиферромагнитная и скошенная (двухподрешеточная структура с нескомпенсированным спонтанным моментом). Дальнейшее развитие модели двойного обмена можно найти, например, в работах [62,63] (см. также обзоры [2,4,5,7]).

4.2. Электрон-фононное взаимодействие

Следует отметить, что и с включением антиферромагнитного взаимодействия модель (9) не учитывает ряд специфических свойств замещенных манганитов. Выполненные в работе [32] оценки показали, что в рамках модели двойного обмена не удастся получить характеристики, отвечающие свойствам реальных манганитов. Один из возможных вариантов расширения модели — учет взаимодействия зонных e_g -электронов с колебаниями решетки. Действительно, изучение решеточных искажений в манганитах [32–35] продемонстрировало, что в этих соединениях имеется сильная электрон-решеточная связь. Вследствие сильного электрон-фонон-

ногого взаимодействия возможна ситуация, когда в парамагнитной фазе электроны локализируются в виде магнитных поляронов.

На поляронный тип проводимости указывают многочисленные транспортные измерения [44,64–70]. Установлено, что энергия активации носителей заряда, найденная из измерений сопротивления, почти на порядок больше энергии активации, найденной из термоэлектрических измерений. Такое большое различие в энергиях активации есть следствие поляронного типа проводимости в системе. Формирование поляронных состояний выше T_C подтверждают и прямые фотоэмиссионные и рентгеновские (XAS, XES, EXAFS) спектроскопические измерения [71]. Об образовании магнитных поляронов в оптимально замещенных манганитах свидетельствуют и эксперименты по рассеянию нейтронов [72]. Детально модели поляронного транспорта в модели кондо-решетки обсуждаются в обзоре [8].

Резюмируя, отметим, что численные расчеты в различных вариантах модели двойного обмена с учетом взаимодействия зонных электронов с фононами показывают, что в ферромагнитных манганитах переход МІ происходит в некотором достаточно широком температурном интервале в окрестности T_C . В этой температурной области переход МІ реализуется по сценарию перколяции металлических (ферромагнитных) кластеров в диэлектрической матрице (или в матрице, имеющей активационный /поляронный тип проводимости). На уровне микроскопических механизмов переход МІ есть результат конкуренции двойного обмена, который стимулирует параллельную ориентацию спинов ионов и делокализацию избыточных носителей заряда, с электрон-фононным взаимодействием, обуславливающим локализацию носителей заряда. Учет кооперативных/корреляционных эффектов существенно усиливает эффекты фазовой сепарации.

5. Феноменологическое описание перехода металл–диэлектрик и фаза Гриффитса

5.1. Модели эффективной среды

Как и в микроскопических моделях, при феноменологическом описании магниторезистивных свойств замещенных манганитов ключевым является учет (магнитного и электронного) фазового расслоения основного состояния системы. В основе различных вариантов эффективной среды лежит предположение о металлических областях, хаотически расположенных в диэлектрической матрице, или в матрице, имеющей активационный (или поляронный) тип проводимости [73–81].

Типичным примером является модель, предложенная в работе [76]. Здесь изучаемая система рассматривается как сеть случайных сопротивлений (random-resistor network): наноразмерные ферромагнитные до-

мены с металлическим типом проводимости, окруженные антиферромагнитными и парамагнитными доменами (см. рис. 8). При понижении температуры или увеличении магнитного поля ферромагнитные области растут, что приводит к перколяционному переходу, в результате которого тип проводимости в системе изменяется с полупроводникового на металлический. Конкретная зависимость доли ферромагнитных доменов с металлическим типом проводимости от поля и температуры берется на основе данных, полученных из измерений на реальных соединениях.

Такой подход хорошо воспроизводит основные зависимости CMR эффекта в манганитах. Однако, если говорить о количественном сравнении и об эвристическом потенциале модели, то возникает ряд вопросов. Слабым местом в этом и подобных подходах является то, что зависимость концентрации металлических областей от температуры, магнитного поля и от степени замещения необходимо вводить дополнительно из экспериментальных измерений. Это, естественно, сильно снижает предсказательный характер такого рассмотрения.

Как неоднократно подчеркивалось в разд. 3, экспериментальные данные однозначно указывают на зависимость электрических свойств манганитов от магнитного состояния. Установлено также наличие эффектов «термодинамической истории» и «памяти» в их транспортных характеристиках [82–85]. Подобные эффекты хорошо известны в теории гистерезиса [86,87]. Учитывая эти обстоятельства, в работах [88–90] была предложена феноменологическая модель магнитных и транспортных свойств ферромагнитных манганитов. Модель основана на методе Прейзаха, который традиционно применяется для моделирования свойств систем с гистерезисом. В рамках такого подхода естественным образом реализуется и предположение о существовании выше температуры T_C фазы Гриффитса. Ниже мы кратко изложим основные идеи такой модели.

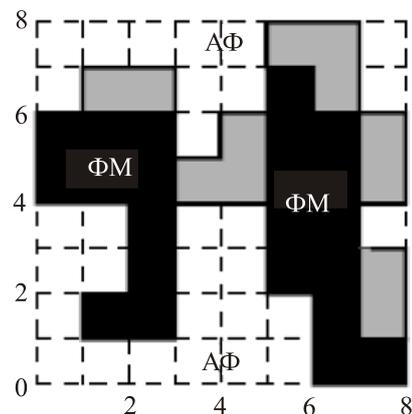


Рис. 8. Система как сеть ферромагнитных металлических нанокластеров (черные квадраты), случайно расположенных в диэлектрической антиферромагнитной (светлые квадраты) и парамагнитной (серые квадраты) матрице. (Рисунок взят из работы [76].)

5.2. Модель Прейзаха и фазовая сепарация

В классической (скалярной) модели Прейзаха [86,91] предполагается, что система, которая демонстрирует гистерезисный магнитный отклик, состоит из большого числа физически бесконечно малых взаимодействующих объектов — гистеронов. Каждый гистерон характеризуется элементарной прямоугольной петлей гистерезиса, определяемой полями переключения h_A и h_B , такими, что $h_A \geq h_B$. При значениях внешнего магнитного поля $H > h_A$ гистерон находится в состоянии $+m$; при $H < h_B$ — в состоянии $-m$ (параллельная и антипараллельная относительно поля \mathbf{H} ориентация намагниченности соответственно). Состояние гистерона в интервале полей $h_B < H < h_A$ зависит от термодинамической предыстории системы. Соответствие между реальной магнитной системой и системой гистеронов устанавливается при помощи функции Прейзаха $P(h_A, h_B)$. Функция $P(h_A, h_B)$ описывает плотность (число) гистеронов с полями переключения (h_A, h_B) . Эта функция симметрична $P(h_c, h_u) = P(h_c, -h_u)$ и нормирована $\int_0^\infty dh_c \int_{-\infty}^\infty P(h_c, h_u) dh_u = 1$ где $h_u = (h_A + h_B)/2$, $h_c = (h_A - h_B)/2$. В теории постулируется [86], что функция $P(h_c, h_u)$ является однозначной и заданной характеристикой системы. Она определяет, в какой пропорции работа, выполненная над системой внешними силами, будет запасена системой как обратимая энергия, а какая часть необратимо перейдет в тепло. Эта функция может быть восстановлена экспериментально. Один из способов прямого восстановления функции Прейзаха из измерений намагниченности описан в работе [92].

Плоскость с координатами h_c, h_u носит название плоскости Прейзаха. Она позволяет наглядно представить действие внешнего поля на систему гистеронов. Для описания температурных эффектов на плоскости Прейзаха вводится суперпарамагнитная область, в которой состояние гистеронов определяется распределением Больцмана для данной температуры. Таким способом учитывается возможность наличия обратимых переходов системы из одного состояния в другое. Размеры суперпарамагнитной области определяются «полем» $h_t = (k_B T / \mu_B) \ln(t_{\text{exp}} / \tau_0)$ (поле тепловой вязкости [93]). Здесь t_{exp} — характерное время измерения (наблюдения); типичные значения τ_0 лежат в интервале $10^{-12} - 10^{-9}$ с.

В общем случае состояние гистерона описывается оператором $\varphi(H, T; h_c, h_u)$, который может принимать значения: $+m(T)$ или $-m(T)$ в областях плоскости Прейзаха, где ориентация намагниченности гистеронов задана; в суперпарамагнитной области $m(T) \text{th}[m(T)(H - h_u) / k_B T]$; $\pm m(T)$ в той области плоскости Прейзаха, где состояние гистеронов определя-

ется термодинамической предысторией системы. Здесь $m(T)$ — магнитный момент гистерона при температуре T .

Влияние температуры на величину энергетических барьеров, разделяющих состояния гистеронов, определяется соответствующими зависимостями параметров функции распределения Прейзаха, которые традиционно выбираются в виде функций от T/T_C . Для замещенных манганитов, учитывая возможное существование фазы Гриффитса (см. ниже), в работе [89] была предложена температурная шкала в единицах температуры Гриффитса T/T_G .

Отклик исследуемой системы на температурное воздействие определяется отношением двух характерных энергий: энергии анизотропии при $T = 0$, $W_A(0) = m_0 h_{c0}$, которая устанавливает верхний предел величины энергетических барьеров, существующих в системе, и энергии критических термических флуктуаций $W_{\text{СФ}} = k_B T_G \ln(t_{\text{exp}} / \tau_0)$; последняя определяет наибольшую высоту энергетического барьера, который может быть термически активирован для системы с $T_C = T_G$. Естественно ввести отношение этих энергий $\eta = W_A(0) / W_{\text{СФ}}$. Для систем с $\eta \ll 1$ энергии тепловых флуктуаций достаточно для активации большинства энергетических барьеров; в этом случае в отклике системы на внешнее поле характерно преобладание обратимых процессов (обратимый суперпарамагнитный отклик). Следуя [93], будем называть такие системы флуктуационно-доминирующими. Анизотропно-доминирующие системы с $\eta > 1$ характеризуются значительной коэрцитивностью во всем интервале температур существования магнитоупорядоченной фазы. Таким образом, параметр $W_A(0) / W_{\text{СФ}}$ является естественным параметром классификации магнитных веществ по отношению к отклику на внешнее воздействие при конечных температурах.

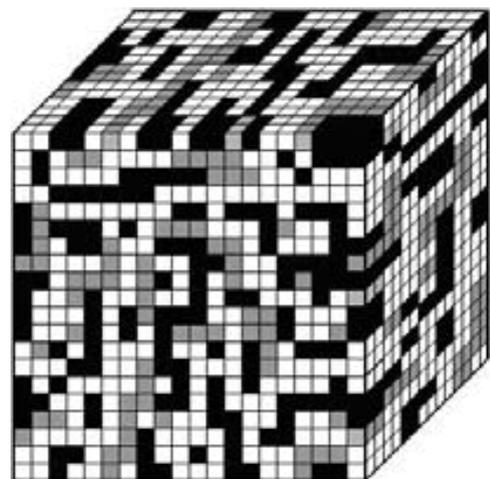


Рис. 9. Система как ансамбль гистеронов; кубы белого и черного цвета представляют направление намагниченности (вверх/вниз) гистерона; серым цветом обозначены гистероны в суперпарамагнитном состоянии. (Рисунок взят из работы [90].)

Возвращаясь к манганитам, будем рассматривать систему как совокупность магнитных гистеронов, расположенных в *реальном* пространстве. Такое представление возможно всегда, когда гистерону можно сопоставить физически бесконечно малую, но конечную область реального образца. Рисунок 9 иллюстрирует одно из возможных расположений ансамбля гистеронов в реальном пространстве, где кубы белого и черного цвета представляют гистероны с намагниченностью $+m$ и $-m$ соответственно; серым цветом обозначена совокупность гистеронов, находящихся в суперпарамагнитном состоянии. Одновременно рис. 9 иллюстрирует и одно из состояний системы при фазовой сепарации (ср. с экспериментально наблюдаемой картиной фазовой сепарации на рис. 3). В данном подходе фаза Гриффитса существует в интервале температур $T_C < T < T_G$, где T_G — температура, выше которой все гистероны находятся в суперпарамагнитном состоянии, а T_C — температура, ниже которой появляется ферромагнитный перколяционный кластер. Отметим, что разбиение на проводящие (ферромагнитные) и непроводящие (парамагнитные) кластеры (на рис. 9 первые обозначены белым или черным цветом, вторые — серым) в реальных веществах сохраняется вплоть до низких температур. Это хорошо учитывается предложенной теорией, так как доля непроводящих кластеров зависит от площади суперпарамагнитной области, величина которой при понижении температуры уменьшается и исчезает лишь при нулевой температуре.

Не останавливаясь на деталях, которые можно найти в оригинальных работах [88–90], отметим, что в основу рассматриваемой модели положены две специфические характеристики разбавленных манганитов. Во-первых, как уже отмечалось, в модели двойного обмена реальное перемещение электрона от одного атома марганца Mn^{3+} к другому Mn^{4+} обеспечивает как магнитное взаимодействие между ионами, так и металлические свойства системы. Во-вторых, благодаря большой энергии Хунда в основном состоянии все электроны проводимости поляризованы в направлении (локального) спонтанного магнитного момента. Вследствие этих свойств полуметалла хорошим приближением является предположение, что соседние гистероны с параллельной ориентацией намагниченности образуют металлический кластер. Если же два гистерона имеют антипараллельную ориентацию намагниченности, либо один из них (либо оба) находится (находятся) в суперпарамагнитном состоянии, то такая область имеет активационный тип проводимости. Следовательно, объем ферромагнитной фазы равен объему металлической фазы. (Возможные обобщения данной (скалярной) модели, в том числе и на случай, когда намагниченности соседних гистеронов могут образовывать конечный угол, отличный от 0 и π , обсуждаются в работе [89].)

Объем металлической фазы, найденный в первом неисчезающем приближении с учетом магнитного состояния ближайших гистеронов при температуре T и внешнем поле H , равен (более детальное обсуждение можно найти в работах [88,89])

$$V_m^{(R)}(H, T) = \left(\int_0^\infty dh_c \int_{-\infty}^\infty dh_u P(h_c, h_u) \right)^2 + \left(\int_0^\infty dh_c \int_{b_2(h_c)}^\infty dh_u P(h_c, h_u) \right)^2. \quad (10)$$

Функции $b_{1,2}(h_c)$ описывают «историю» изменения внешнего магнитного поля ($b_1(h_c)$ — граница области гистеронов с $+m(T)$; $b_2(H, h_c)$ — граница области гистеронов с $-m(T)$).

Полную проводимость системы можно представить в виде суммы обратимой и необратимой частей: $\sigma_{tot} = \sigma_{rev}(T) + \sigma_{irr}(H, T)$. Слагаемое $\sigma_{rev}(T)$ не зависит от магнитного порядка в системе; второе слагаемое зависит, и благодаря этому в транспортных свойствах наблюдаются эффекты необратимости. Примем для определенности, что $\sigma_{rev}(T)$ отвечает поляронному типу проводимости $\sigma_{rev}(T) = \sigma_{sp}(T)$. Считаем также, что выше и ниже температуры Кюри характерные параметры проводимости не меняются. Таким образом, полную проводимость системы можно записать в виде

$$\sigma_{tot}(H, T) = \sigma_m(T)V_m^{(R)}(H, T) + \sigma_{sp}(T)[1 - V_m^{(R)}(H, T)]. \quad (11)$$

Хотя все эти предположения в реальных системах могут и не выполняться полностью, тем не менее модель сохраняет физику явления и адекватно воспроизводит магнитные и магниторезистивные свойства манганитов.

Моделирование транспортных свойств требует задания температурных зависимостей проводимостей $\sigma_m(T)$ и $\sigma_{sp}(T)$. В металлическом режиме электрическая проводимость манганитов может быть записана в виде (см., например, [94])

$$\rho_{dc}(T) = \rho_0 + \rho_{ee}T^2 + \rho_{em}T^{9/2} = \sigma_m^{-1}(T), \quad (12)$$

где $\rho_0 = \rho_{dc}(T = 0)$ — остаточное сопротивление, возникающее от процессов, не зависящих от температурных эффектов. Слагаемое $\sim T^2$ представляет вклад электрон-электронного рассеяния, вклад $\sim T^{9/2}$ обусловлен двухмагнотными процессами рассеяния в ферромагнитной фазе [95].

Как мы уже отмечали, многочисленные экспериментальные результаты указывают на поляронный тип проводимости в парамагнитной области. Известно [96], что в модели малых поляронов электрическое сопротивление может быть выражено как $\rho(T) = \rho_0 T^n \exp(E_p/k_B T)$, где E_p — сумма энергий активации, необходимая

для создания и активации перескоков поляронов; $n = 1$ для адиабатических и $n = 1,5$ для неадиабатических процессов. Примем

$$\sigma_{sp}(T) = \sigma_{sp0} T^{-1} \exp(-E_p/k_B T), \quad (13)$$

где для манганитов $E_p \sim 2-3 k_B T_C$ (см., например, [77,97]). Выражения (10)–(13) воспроизводят все основные экспериментальные закономерности температурных и полевых зависимостей магнитосопротивления замещенных манганитов.

На рис. 10 и 11, взятых из работы [89], представлены температурные зависимости сопротивления систем для различных значений внешнего магнитного поля H/h_{c0} (рис. 10) и параметра $\eta = W_A(0)/W_{CF}$ (рис. 11). Температурные зависимости вычислялись для стандартного протокола «field cooling» (FC). Функции $\rho(T, H)/\rho_0$ на рис. 10 и 11 достигают максимума при некоторой температуре. Температура, соответствующая пику сопротивления, традиционно принимается за температуру перехода металл–изолятор T_{MI} . Как отмечалось, с ростом параметра η система становится более устойчивой к тепловым флуктуациям. Действительно, как видно на рис. 11, рост η проявляется в том, что температура T_{MI} увеличивается, а амплитуда пика сопротивления уменьшается. Такое поведение соответствует экспериментально наблюдаемому поведению $\rho(T)$ манганитов с разным значением T_C [6–9]. При низких температурах зависимости $\rho(T, H)/\rho_0$ совпадают с металлической частью отклика сопротивления (12). При повышении температуры тепловые флуктуации уменьшают проводимость из-за перехода гистеронов в суперпарамагнитное состояние, и при достаточно высокой температуре в проводящих свойствах доминируют активационные процессы. Для систем с преобладающими температурными флуктуациями температурный интервал металлической проводимости относительно мал, а резкое возрастание сопротивления при приближении к температуре T_{MI} свидетельствует о существенной доле неметаллических кластеров. Для анизотропно-доминирующих систем число гистеронов в суперпарамагнитном состоянии мало, температурная область существования металлического состояния велика. Выше T_{MI} система демонстрирует поляронный тип проводимости (13) и обратимый полевой отклик. На рис. 11 также видно, что у флуктуационно-доминирующих систем ($\eta < 1$) поляронный тип проводимости наблюдается на большем интервале температур $T_C < T < T_G$, чем у анизотропно-доминирующих систем ($\eta > 1$).

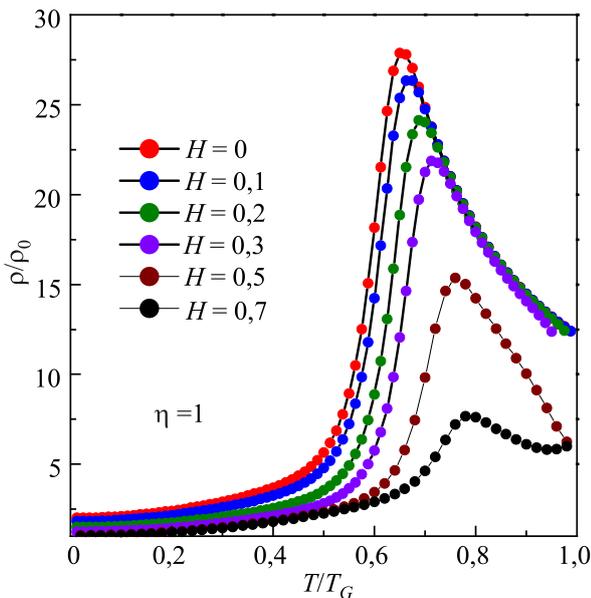


Рис. 10. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости сопротивления систем с $\eta = W_A(0)/W_{CF} = 1$ и различных значениях внешнего магнитного поля. (Рисунок взят из работы [89].)

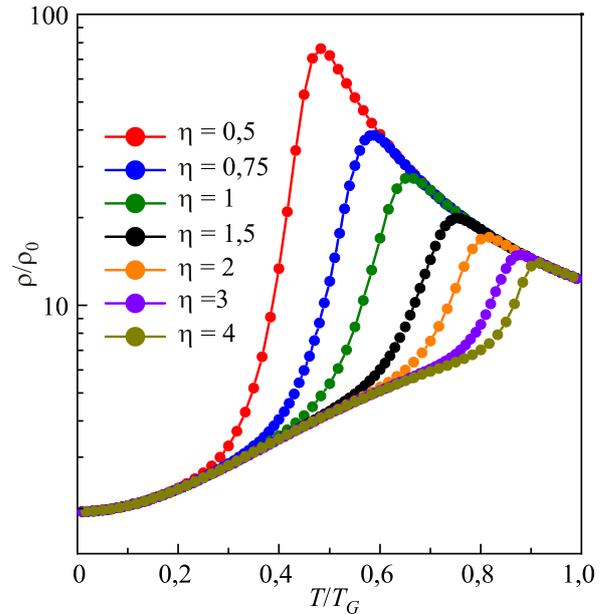


Рис. 11. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости сопротивления при различных значениях параметра $\eta = W_A(0)/W_{CF}$; $H/h_{c0} = 0,05$. (Рисунок взят из работы [89].)

Включению магнитного поля понижает амплитуду пика сопротивления и смещает его в область больших температур. Смещение T_{MI} связано с тем, что при включении внешнего магнитного поля стабилизируется ферромагнитная фаза и, следовательно, необходима уже большая температура, чтобы термически активировать (перевести в парамагнитное состояние) гистероны и индуцировать переход металл–изолятор. Уменьшение величины пика сопротивления происходит из-за стабилизации ферромагнитной фазы под действием внешнего магнитного поля.

В общем случае с ростом температуры перехода T_{MI} величина сопротивления в точке T_{MI} уменьшается. Сохраняя тип изменения проводимости в точке перехода от полупроводниковой к металлической, само изменение величины проводимости с ростом температуры перехода T_{MI} становится более плавным.

Результаты, приведенные на рис. 10 и 11, качественно соответствуют экспериментальным закономерностям, установленным для замещенных манганитов. «Колоссальный» магниторезистивный эффект наблюдается в соединениях с наименьшим $T_M(T_C)$; типичные представители таких систем — замещенные Са манганиты. Для соединений с наибольшим значением $T_M(T_C)$ магниторезистивный эффект будет наименьшим; примером таких соединений есть замещенные Sr манганиты. Во избежание недоразумений отметим, что указанные закономерности носят характер обобщения экспериментальных зависимостей, наблюдавшихся в подавляющем числе случаев (см. обзоры [2–7]). (Именно общие закономерности в характеристиках замещенных манганитов и составляют предмет нашего обсуждения.) Свойства манганитов определенного состава могут не соответствовать этим закономерностям. Причиной этого может быть, например, так называемое зарядовое упорядочение, т.е. регулярное расположение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в решетке [98]. Такие соединения заслуживают отдельного рассмотрения (см. обзоры [8,11]).

5.3. Фаза Гриффитса

Фаза, подобная фазе Гриффитса, как и область ее существования, естественно возникает в подходе, использованном в [88–90]. Нижняя граница T_C существования фазы Гриффитса находится или из температурной зависимости намагниченности при $H \rightarrow 0$ как температура, при которой $M(H, T) \rightarrow 0$, или из температурной зависимости сопротивления, как температура пика T_M . Установлено [89,90], что T_C/T_G и T_M/T_G для всех систем (т.е. при различных значениях параметра η) практически совпадают.

В фазе Гриффитса рассматриваемая модельная система представляет собой совокупность парамагнитных и разориентированных (параллельная и антипараллельная друг относительно друга ориентация намагниченности) ферромагнитных кластеров и демонстрирует *обратимый* отклик магнитных и транспортных свойств. Для систем с двойным обменом от доли металлической составляющей объема V_m зависит поведение намагниченности и сопротивления в фазе Гриффитса. На рис. 12(а) представлена зависимость V_m от внешнего магнитного поля. Выше температуры Кюри при разных значениях T/T_G существенная часть (объема) исследуемой системы находится в суперпарамагнитном состоянии, и при $H \rightarrow 0$ доля металлических связей V_m стремится к нулю. В малых полях из-за сильных тепловых флуктуаций (нулевое) значение V_m практически не меняется. Поле должно превысить некоторое «критическое» значение (для больших температур — большее), чтобы образовался бесконечный проводящий кластер, при этом объем металлического состояния становится отличным от нуля.

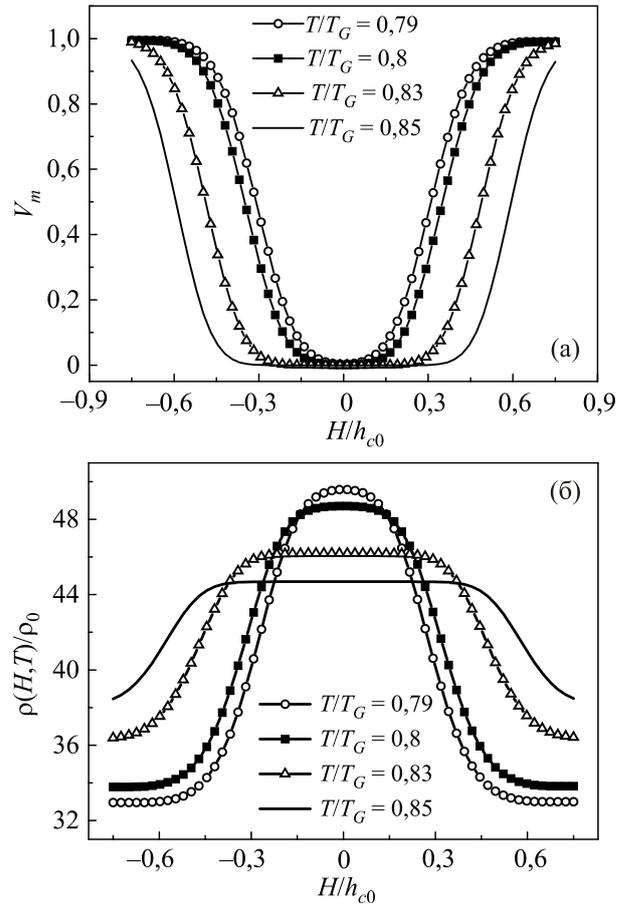


Рис. 12. Характеристики системы в фазе Гриффитса при разных значениях температуры. Объем ферромагнитных/металлических кластеров (а); зависимость сопротивления от магнитного поля (б). $W_A(0)/W_{CF} = 2$, $T_C/T_G = 0,75$. (Рисунок взят из работы [90].)

В соответствии с физикой формирования металлических кластеров, в фазе Гриффитса в полевой зависимости сопротивления (рис. 12(б)) наблюдается широкое плато — независимость сопротивления от магнитного поля. И только когда поле превысит некоторое «критическое» значение, соответствующее образованию бесконечного проводящего кластера (ср. с рис. 12(а)), появляется магниторезистивный эффект. С ростом температуры абсолютное значение сопротивления уменьшается, а область независимости сопротивления от магнитного поля увеличивается. Такое поведение сопротивления связано с тем, что при $T_C < T < T_G$ доля объема с металлическим типом проводимости есть функция температуры и поля (см. рис. 12(а)). Уменьшение сопротивления с ростом температуры связано с поляронным типом проводимости в этой области. Отметим, что указанное поведение сопротивления от магнитного поля и температуры действительно экспериментально наблюдалось уже в первых работах по исследованию магниторезистивных свойств манганитов (см., например, данные для сопротивления при $T_C < T$ на рис. 2 работы [99]).

Анализируя полученные результаты, видим, что модель [88–90] предлагает естественный параметр для качественной классификации манганитов. Этот параметр является отношением характерных энергий $W_A(0)/W_{\text{СП}}$, определяющих способность системы «сопротивляться» термическим флуктуациям. Для систем с преобладанием анизотропии/коэрцитивности ($W_A(0)/W_{\text{СП}} > 1$) температурный интервал существования фазы Гриффитса $T_C < T < T_G$ относительно мал. Такие системы демонстрируют небольшой магниторезистивный эффект. Примером таких систем являются соединения, легированные Sr. Системы с доминированием термических флуктуаций ($W_A(0)/W_{\text{СП}} < 1$) будут находиться в фазе Гриффитса в достаточно широком интервале температур и демонстрируют большой магниторезистивный эффект. Примером таких систем являются соединения, легированные Ca. Такое поведение характерно для систем с достаточно общим видом функции распределения Прейзаха. Сравнение поведения $T_C(\eta)/T_G$ с зависимостью $T_C(p)$ (см. рис. 2) позволяет сделать вывод, что параметр $W_A(0)/W_{\text{СП}}$ выполняет роль, аналогичную параметру перколяции p в модели Гриффитса.

6. Заключение

Самоорганизация в сильно коррелированных системах, в частности в оксидах переходных металлов, является в настоящее время одной из интригующих научных проблем физики конденсированного состояния. Одна из составляющих этой проблемы — спонтанно возникающее неоднородное основное состояние, или фазовая сепарация. В таких системах благодаря конкуренции различных типов упорядочения уже относительно слабое внешнее воздействие вызывает существенное изменение свойств. Хорошо известными примерами систем с фазовой сепарацией являются ферромагнитные манганиты, демонстрирующие колоссальный магниторезистивный эффект, и высокотемпературные сверхпроводники на основе купратов (см., например, [100]).

В случае замещенных манганитов взаимное влияние теоретических и экспериментальных исследований оказалось достаточно плодотворным и привело к существенному прогрессу в понимании физики колоссального магниторезистивного эффекта. Общепринято, что основополагающим здесь является наличие наномасштабной фазовой неоднородности электрического и магнитного состояний в нестехиометрических соединениях. При низких температурах реализуется ферромагнитное металлическое упорядочение. При повышении температуры ферромагнетизм сменяется магнитным упорядочением того или иного типа, а металлическая и диэлектрическая фазы конкурируют между собой. Достаточно веские аргументы

указывают на существенную роль корреляционных эффектов между магнитными, электронными и решеточными степенями свободы. В таких условиях в системе и происходит фазовое расслоение.

В настоящее время активно разрабатывается идея трактовать переход MI в манганитах как специфическую реализацию неоднородного состояния, подобного фазе Гриффитса. Если иметь в виду общие физические свойства манганитов, можно утверждать, что такая модель перехода MI, в сочетании с эффектами электрон-решеточного взаимодействия, отражает существенную часть физики манганитов. Однако, если говорить о деталях и количественном сравнении, то здесь еще остается достаточно много вопросов. Примером может служить уже упоминавшееся состояние с зарядовым упорядочением, т.е. регулярное расположение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} [98]. Отметим, что возможность зарядового упорядочения в замещенных манганитах впервые обсуждалась еще в 1955 г. в работе [101] в связи с результатами нейтронографических исследований [41]. Зарядовое упорядочение одновременно формирует и спиновое упорядочение, так как ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} имеют спины 2 и 3/2 соответственно. Обнаружено также образование в манганитах полосовых (stripes) структур [102]. Такие «детали» фазовой диаграммы манганитов явно выходят за рамки «простой» перколяционной картины. Остается открытым и сформулированный в работе [55] вопрос, является ли наличие фазы Гриффитса необходимым условием возникновения колоссального магниторезистивного эффекта. Несмотря на достигнутый прогресс, микроскопический механизм фазового перехода металл–диэлектрик в манганитах пока еще остается до конца не выясненным и в этом направлении необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

Автор выражает глубокую признательность С.М. Рябченко и А.Э. Филиппову за чтение рукописи и полезные замечания.

1. Э.Л. Нагаев, *УФН* **166**, 833 (1996).
2. Л.П. Горьков, *УФН* **168**, 665 (1998).
3. J.M. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
4. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 171 (2000)].
5. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрыбин, *УФН* **171**, 121 (2001).
6. M.V. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
7. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001); E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Springer, NY (2002).
8. М. Ю. Каган, К.И. Кугель, *УФН* **171**, 577 (2001).
9. D.M. Edwards, *Adv. Phys.* **51**, 1259 (2002).
10. С.М. Дунаевский, *ФТТ* **46**, 193 (2004) [*Phys. Solid State* **46**, 193 (2004)].

11. T.V. Ramakrishnan, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 125211 (2007).
12. J. Fontcuberta, B. Martínez, A. Seffar, S. Piñol, J.L. García-Muñoz, and X. Obradors, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1122 (1996); J. O'Donnell, M. Onellion, M.S. Rzchowski, J.N. Eckstein, and I. Bozovic, *Phys. Rev. B* **54**, R6841 (1996).
13. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951); P.W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
14. M.B. Salamon, P. Lin, and S.H. Chun, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 197203 (2002).
15. M.B. Salamon and S.H. Chun, *Phys. Rev. B* **68**, 014411 (2003).
16. P.Y. Chan, N. Goldenfeld, and M. Salamon, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 137201 (2006).
17. J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez, and M.A. López-Quintela, *Phys. Rev. B* **60**, 2998 (1999).
18. V.M. Kalita, A.F. Lozenko, S.M. Ryabchenko, P.O. Trotsenko, A.I. Tovstolytkin, and A.M. Pogorily, *Ukr. J. Phys.* **54**, 157 (2009).
19. A.K. Pramanik and A. Banerjee, *Phys. Rev. B* **81**, 024431 (2010).
20. W. Jiang, X.Z. Zhou, G. Williams, R. Privezentsev, and Y. Mukovskii, *Phys. Rev. B* **79**, 214433 (2009); W. Jiang, X.Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii, and R. Privezentsev, *J. Appl. Phys.* **107**, 09D701 (2010).
21. Y. Ying, T.W. Eom, N.V. Dai, and Y.P. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 323 (2011).
22. A.N. Ulyanov, N.E. Pismenova, D.S. Yang, V.N. Krivoruchko, and G.G. Levchenko, *J. Alloys Comp.* **550**, 124 (2013).
23. R. Griffiths, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 17 (1969).
24. S.L. Yuan, J.Q. Li, Y. Jiang, Y.P. Yang, X.Y. Zeng, G. Li, F. Tu, G.Q. Zhang, C.Q. Tang, and S.Z. Jin, *Phys. Rev. B* **62**, 5313 (2000).
25. A.I. Shames, E. Rozenberg, W.H. McCarroll, M. Greenblatt, and G. Gorodetsky, *Phys. Rev. B* **64**, 172401 (2001).
26. S. Angappane, G. Rangarajan, and K. Sethupathi, *J. Appl. Phys.* **93**, 8334 (2003).
27. J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R.M. Eremina, V.A. Ivanshin, A.M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257202 (2005).
28. P.M. Еремина, И.В. Яцык, Я.М. Муковский, Х.Д. Круг фон Нидда, А. Лойдл, *Письма ЖЭТФ* **85**, 57 (2007) [*JETP Lett.* **85**, 51 (2007)].
29. S.K. Misra, S.I. Andronenko, S. Asthana, and D. Bahadur, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 2902 (2010).
30. R.M. Eremina, I.I. Fazlizhanov, I.V. Yatsyk, K.R. Sharipov, A.V. Pyataev, H.D. Krug von Nidda, N. Pascher, A. Loidl, K.V. Glazyrin, and Ya.M. Mukovskii, *Phys. Rev. B* **84**, 064410 (2011).
31. N. Rama, M.S. Ramachandra Rao, V. Sankaranarayanan, P. Majewski, S. Gepraegs, M. Opel, and R. Gross, *Phys. Rev. B* **70**, 224424 (2004).
32. A.J. Millis, P.B. Littlewood, and B.I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
33. A.J. Millis, *Phys. Rev.* **53**, 8434 (1996); A.J. Millis, R. Mueller, and B.I. Shraiman, *Phys. Rev.* **54**, 5405 (1996).
34. Q. Li, J. Zang, A.R. Bishop, and C.M. Soukoulis, *Phys. Rev. B* **56**, 4541 (1997).
35. J. Burgy, A. Moreo, and E. Dogotto, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 097202 (2004).
36. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский. *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982).
37. Th. Vojta, *J. Phys. A: Math. Gen.* **39**, R143 (2006).
38. A.J. Bray and M.A. Moore, *J. Phys. C* **15**, L765 (1982); A.J. Bray, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 586 (1987).
39. A.H.C. Neto, G. Castilla, and B.A. Jones, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3531 (1998); A.H.C. Neto and B.A. Jones, *Phys. Rev. B* **62**, 14975 (2000).
40. M. Fäth, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J.A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).
41. E.O. Wollan and W.C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
42. J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, Q. Huang, A. Santoro, J.-L. Peng, and Z.Y. Li, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4046 (1996).
43. M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1957 (1998).
44. J.M. de Teresa, R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. Del Moral, and Z. Arnold, *Nature (London)* **386**, 256 (1997).
45. M.M. Savosta and P. Novák, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137204 (2001).
46. M. Pattabiraman, P. Murugaraj, G. Rangarajan, C. Dimitropoulos, J.-Ph. Ansermet, G. Papavassiliou, G. Balakrishnan, D. McK. Paul, and M.R. Lees, *Phys. Rev. B* **66**, 224415 (2002).
47. M. Bibes, L. Balcells, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Naldowski, and E. Jedryka, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 928 (2003); G. Allodi, M.C. Guidi, R. de Renzi, and M.W. Pieper, *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245**, 635 (2002).
48. M.M. Savosta, V.N. Krivoruchko, I.A. Danilenko, V.Yu. Tarenkov, T.E. Konstantinova, A.V. Borodin, and V.N. Varyukhin, *Phys. Rev. B* **69**, 024413 (2004).
49. А.С. Мазур, В.Н. Криворучко, И.А. Даниленко, *ФHT* **33**, 1227 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 931 (2007)].
50. A.N. Ulyanov, D.S. Yang, A.S. Mazur, V.N. Krivoruchko, G.G. Levchenko, I.A. Danilenko, and T.E. Konstantinova, *J. Appl. Phys.* **109**, 123928 (2011).
51. R.H. Heffner, J.E. Sonier, D.E. MacLaughlin, G.J. Nieuwenhuys, G. Ehlers, F. Mezei, S.-W. Cheong, J.S. Gardner, and H. Röder, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3285 (2000).
52. S. Yoon, H.L. Liu, G. Schollerer, S.L. Cooper, P.D. Han, D.A. Payne, S.-W. Cheong, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **58**, 2795 (1998).
53. R. Venkatesh, M. Pattabiraman, S. Angappane, G. Rangarajan, K. Sethupathi, J. Karatha, M. Fecioru-Morariu, R.M. Ghadimi, and G. Guntherodt, *Phys. Rev. B* **75**, 224415 (2007).
54. M. Campostrini, M. Hasenbusch, A. Pelissetto, P. Rossi, and E. Vicari, *Phys. Rev. B* **65**, 144520 (2002).

55. W. Jiang, X. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii, and K. Glazyrin, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 177203 (2007).
56. A. Arrott and J.E. Noakes, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 786 (1967).
57. R.D. Merithew, M.B. Weissman, F.M. Hess, P. Spradling, E.R. Nowak, J. O'Donnell, J.N. Eckstein, Y. Tokura, and Y. Tomioka, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3442 (2000); F.M. Hess, R.D. Merithew, M.B. Weissman, Y. Tokura and Y. Tomioka, *Phys. Rev. B* **63**, 180408(R) (2001).
58. R.H. Heffner, J.E. Sonier, D.E. MacLaughlin, G.J. Nieuwenhuys, G. Ehlers, F. Mezei, S.-W. Cheong, J.S. Gardner, and H. Röder, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3285 (2000).
59. P. Dai, J.A. Fernandez-Baca, N. Wakabayashi, E.W. Plummer, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2553 (2000); C.P. Adams, J.W. Lynn, Y.M. Mukovskii, A.A. Arsenov, and D.A. Shulyatev, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3954 (2000).
60. Автор выражает благодарность С.М. Рябченко, обратившего его внимание на неоднозначность интерпретации результатов резонансного отклика манганитов в фазе Гриффитса.
61. P.G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
62. Л.П. Горьков, В.З. Кресин, *Письма ЖЭТФ* **67**, 985 (1998).
63. J. Van den Brink and D.I. Khomskii, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1016 (1999).
64. M. Jaime, M.B. Salamon, M. Rubinstein, R.E. Treece, J.S. Horwitz, and D.B. Chrisey, *Phys. Rev. B* **54**, 11914 (1996).
65. M. Viret, L. Ranno, and J.M.D. Coey, *Phys. Rev. B* **55**, 8067 (1997).
66. G.J. Snyder, C.H. Booth, F. Bridges, R. Hiskes, S. DiCarolis, M.R. Beasley, and T.H. Geballe, *Phys. Rev. B* **55**, 6453 (1997).
67. В.Н. Криворучко, С.И. Харцев, *ФHT* **24**, 1070 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 803 (1998)].
68. M. Jaime, P. Lin, S.H. Chun, M.B. Salamon, P. Dorsey, and M. Rubinstein, *Phys. Rev. B* **60**, 1028 (1999).
69. S.L. Yuan, Z.Y. Li, W.Y. Zhao, G. Li, Y. Jiang, X.Y. Zeng, Y.P. Yang, G.Q. Zhang, F. Tu, C.Q. Tang, and S.Z. Jin, *Phys. Rev. B* **63**, 172415 (2001).
70. M. Mayr, A. Moreo, J.A. Verges, J. Arispe, A. Feiguin, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 135 (2001).
71. N. Mannella, A. Rosenhahn, C.H. Booth, S. Marchesini, B.S. Mun, S.-H. Yang, K. Ibrahim, Y. Tomioka, and C.S. Fadley, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 166401 (2004).
72. Y. Chen, B.G. Ueland, J.W. Lynn, G.L. Bychkov, S.N. Barilo, and Y.M. Mukovskii, *Phys. Rev. B* **78**, 212301 (2008).
73. E. Dagotto, S. Yunoki, A.L. Malvezzi, A. Moreo, J. Hu, S. Capponi, D. Poilblanc, and N. Furukawa, *Phys. Rev. B* **58**, 6414 (1998).
74. S. Yunoki, J. Hu, A.L. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 845 (1998).
75. M. Jaime, P. Lin, S.H. Chun, M.B. Salamon, P. Dorsey, and M. Rubinstein, *Phys. Rev. B* **60**, 1028 (1999).
76. M. Mayr, A. Moreo, J.A. Vergés, J. Arispe, A. Feiguin, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 135 (2001).
77. S.L. Yuan, Z.Y. Li, W.Y. Zhao, G. Li, Y. Jiang, X.Y. Zeng, Y.P. Yang, G.Q. Zhang, F. Tu, C.Q. Tang, and S.Z. Jin, *Phys. Rev. B* **63**, 172415 (2001).
78. G.J. Snyder, C.H. Booth, F. Bridges, R. Hiskes, S. DiCarolis, M.R. Beasley, and T.H. Geballe, *Phys. Rev. B* **55**, 6453 (1997).
79. Y.-H. Huang, C.-S. Liao, Z.-M. Wang, X.-H. Li, C.-H. Yan, J.-R. Sun, and B.-G. Shen, *Phys. Rev. B* **65**, 184423 (2002).
80. M. Viret, F. Ott, J.P. Renard, H. Glättli, L. Pinsard-Gaudart, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 217402 (2004).
81. J. Burgy, A. Moreo, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 097202 (2004).
82. L.M. Fisher, A.V. Kalinov, S.E. Savel'ev, I.F. Voloshin and A.M. Balbashov, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 9769 (1998).
83. J. Rivas, L.E. Hueso, A. Fondado, F. Rivadulla, M.A. López-Quintela, *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 57 (2000); F. Rivadulla, M.A. López-Quintela, and J. Rivas, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167206 (2004).
84. R.S. Freitas, L. Ghivelder, F. Damay, F. Dias, and L.F. Cohen, *Phys. Rev. B* **64**, 144404 (2001).
85. P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, and G. Polla, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137001 (2002).
86. G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism*, Academic, NY (1998).
87. V. Basso, C. Beatrice, M. LoBue, P. Tiberto, and G. Bertotti, *Phys. Rev. B* **61**, 1278 (2000).
88. V.N. Krivoruchko, Y.V. Melikhov, and D.C. Jiles, *Phys. Rev. B* **77**, 180406(R) (2008).
89. V.N. Krivoruchko, M.A. Marchenko, and Y. Melikhov, *Phys. Rev. B* **82**, 064419 (2010).
90. В.Н. Криворучко, М.А. Марченко, *ЖЭТФ* **142**, 138 (2012) [*JETP* **115**, 125 (2012)].
91. F. Preisach, *Z. Phys.* **94**, 277 (1935).
92. C.R. Pike, A.P. Roberts, and K.L. Verosub, *J. Appl. Phys.* **85**, 6660 (1999).
93. T. Song, R.M. Reshko, and E. Dan Dahlberg, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 3443 (2001).
94. N. Panwar, A. Rao, R.S. Singh, W.K. Syu, N. Kaurav, Y.-K. Kuo, and S.K.I. Agarwal, *J. Appl. Phys.* **104**, 083906 (2008).
95. K. Kubo and N. Ohata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 21 (1972).
96. N.F. Mott and E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon, Oxford (1979).
97. Guo-meng Zhao, Y.S. Wang, D.J. Kang, W. Prellier, M. Rajeswari, H. Keller, T. Venkatesan, C.W. Chu, and R.L. Greene, *Phys. Rev. B* **62**, R11949 (2000).
98. E. Pollert, S. Krupicka, and E. Kuzmicova, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 1137 (1982); Z. Jirak, S. Krupicka, V. Nekvasil, E. Pollert, G. Villeneuve, and F. Zounova, *J. Magn. Magn. Mater.* **15–18**, 519 (1980); Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha, and S. Vratislav, *ibid.* **53**, 153 (1985); Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5108 (1995); Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and M. Kasai, *J. Appl. Phys.* **79**, 5288 (1996); T. Tonogai, T. Satoh, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **62**, 13903 (2000).

99. C.L. Canedy, K.B. Ibsen, G. Xiao, J.Z. Sun, A. Gupta, and W.J. Gallagher, *J. Appl. Phys.* **79**, 4546 (1996).
100. *Phase Separation in Cuprate Superconductors: Proc. Second International Workshop on "Phase Separation in Cuprate Superconductors"*, September 4–10, 1993, Cottbus, Germany E. Sigmund, and K. A. Müller (eds.); Springer-Verlag (1994).
101. J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
102. P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **55**, 3015 (1997); S. Mori, C.H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature* **392**, 473 (1998); P.G. Radaelli, D.E. Cox, L. Capogna, S.-W. Cheong, and M. Marezio, *Phys. Rev. B* **59**, 14440 (1999).

Griffiths phase and metal–insulator transition
in substituted manganites
(Review Article)

V.N. Krivoruchko

Experimental and theoretical investigations of the physics of metal–insulator (MI) phase transition in manganites with a colossal magnetoresistive effect are reviewed. Emphasis is given to the effects caused by electric and magnetic state inhomogeneities near the Curie temperature. The experimental data which support the Griffiths phase presence and the theoretical works that treat the MI transition as a specific realization of the ferromagnetic–Griffiths phase transition in substituted manganites are discussed.

PACS: 75.47.Gk Colossal magnetoresistance;
75.40.Cx Static properties (order parameter,
static susceptibility, heat capacities, critical
exponents, etc.);
75.47.Lx Magnetic oxides

Keywords: manganites, phase separation, Griffiths phase, magnetoresistivity.