

ЭВОЛЮЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ LaMnO_3 ПРИ СЛАБОМ ЭЛЕКТРОННОМ И ДЫРОЧНОМ ЛЕГИРОВАНИИ И РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ

Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухорукоев, Е. В. Мостовщикова,
Л. В. Номерованная, А. А. Махнев, С. В. Наумов*

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620219, Екатеринбург, Россия*

Е. А. Ганьшина, И. К. Родин

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия*

А. С. Москвин

*Уральский государственный университет
620083, Екатеринбург, Россия*

А. М. Балбашов

*Московский энергетический институт
105835, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 марта 2001 г.

Исследованы спектры оптического поглощения в среднем ИК-диапазоне и с помощью эллипсометрического метода в видимом диапазоне получены действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости для монокристаллов чистого LaMnO_3 и слабо легированных Ce и Sr (7%). Определена энергия начала непрямых переходов в LaMnO_3 при 293 и 80 K, равная соответственно 0.30 и 0.40 эВ. Обнаружены полосы примесного поглощения, соответствующие переходам в дырочных и электронных кластерах. Аномальная температурная зависимость ИК-поглощения связывается с существованием в изолирующей матрице легированных кристаллов проводящих капель при температурах ниже температуры появления ферромагнитного вклада, наличие которого доказывается исследованиями экваториального эффекта Керра. Из-за разделения фаз манганиты при слабом легировании неизовалентной примесью могут рассматриваться как оптически неоднородная среда, свойства которой подобны свойствам композитной системы с металлическими включениями.

PACS: 78.20.-e, 78.30.Ly

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к легированным манганитам со структурой перовскита, типа $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где $\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$, вызван наблюдаемым в них колоссальным магнитосопротивлением. Предполагается [1], что при уровне легирования ниже порога перколяции в манганитах имеет место разделение фаз,

т. е. сосуществование проводящих ферромагнитных и изолирующих антиферромагнитных областей.

На присутствие магнитной неоднородности указывают различные данные. Однако о существовании проводящих областей (капель) в изолирующей матрице свидетельствуют только оптические данные [2]. Электросопротивление слаболегированных манганитов, будучи усредненной по образцу характеристикой, имеет активационный характер ниже T_C , аналогично композитным средам с металлическими вклю-

*E-mail: loshkareva@imp.uran.ru

чениями [3]. В пионерской работе [2] при исследовании оптического поглощения поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в области взаимодействия света с носителями заряда (в среднем инфракрасном диапазоне) получены доказательства существования проводящих (поглощающих) областей в изолирующей (прозрачной) матрице. В работах [4] этот вывод подтвержден измерениями оптического поглощения монокристаллов $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, где $x = 0.1$.

Существуют ли «металлические» капли при меньших чем $x = 0.1$ концентрациях двухвалентных ионов? Как влияет на оптические спектры электронное легирование четырехвалентными ионами Ce? Каков оптический спектр нелегированного LaMnO_3 ? Ответы на эти вопросы и являются целью настоящей работы. Следует отметить, что в литературе имеются сведения лишь о высоких уровнях легирования церием [5].

Среди гигантского количества работ по свойствам манганитов имеется значительное число работ, посвященных оптическим свойствам. Как правило, изучаются спектры отражения поли- и монокристаллов манганитов с последующей обработкой с помощью метода Крамерса–Кронига для получения спектров оптической проводимости $\sigma(\omega)$, например [6], или исследуются спектры поглощения поли- и монокристаллических пленок на различных подложках. Кроме работ [4, 7] в литературе отсутствуют данные о спектрах поглощения монокристаллов манганитов, хотя именно измерение поглощения монокристаллов является прямым оптическим методом.

2. МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАЗЦЫ

В настоящей работе исследованы спектры поглощения монокристаллов манганитов в ИК-диапазоне (0.08–0.8) эВ. В видимом диапазоне (1.0–5.0) эВ использован эллипсометрический метод для получения спектров диэлектрической проницаемости и оптической проводимости $\sigma(\omega)$ непосредственно из эксперимента. Экваториальный эффект Керра исследован в спектральном диапазоне (1.5–3.8) эВ при температурах от (40–300) К в магнитном поле 3 кЭ.

Монокристаллы LaMnO_3 (LMO), $\text{La}_{0.93}\text{Ce}_{0.07}\text{MnO}_3$ (LCMO(Ar)), $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ (LSMO) были выращены методом плавающей зоны с радиационным нагревом [8] в атмосфере аргона, кристалл $\text{La}_{0.93}\text{Ce}_{0.07}\text{MnO}_3$ (LCMO(air)) был выращен на воздухе. Все кристаллы являются орторомбическими при комнатной температуре.

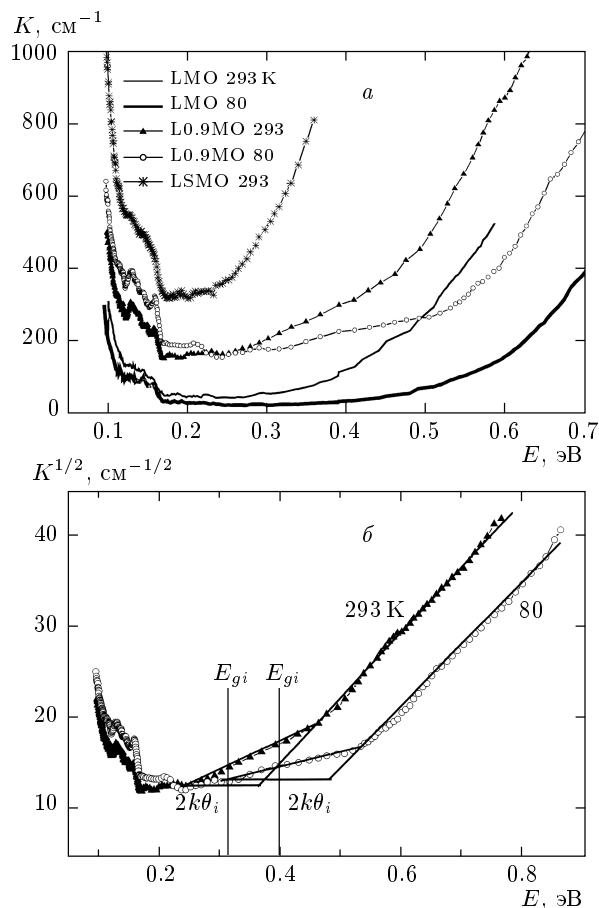


Рис. 1. Спектры поглощения монокристаллов манганитов при температурах 293 К и 80 К (а), спектры L0.9MO взяты из [6]; зависимость \sqrt{K} от энергии фотона для L0.9MO (б)

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электросопротивление ρ всех кристаллов имеет полупроводниковый характер в диапазоне температур (77–300) К и положительный знак термоэдс при 300 К. Наибольшим сопротивлением при комнатной температуре обладает LSMO(Ar) ($2 \cdot 10^3$ Ом·см), наименьшее сопротивление имеет LSMO (3 Ом·см). Для LMO и LCMO(air) величина $\rho_{300\text{ К}}$ составляет соответственно $2 \cdot 10^2$ Ом·см и $4 \cdot 10^2$ Ом·см. Магнитные измерения свидетельствуют о появлении ферромагнитного вклада для LMO и LCMO соответственно при $T_C = 140$ К и 135 К и для LSMO при 125 К. Значения спонтанной намагниченности составляют 4.3, 4.7, 6.5 и 44.7 Гс·см³/г соответственно для LCMO(air), LCMO(Ar), LMO и LSMO. Подробно магнитные и электрические свойства кристаллов требуют отдельного обсуждения.

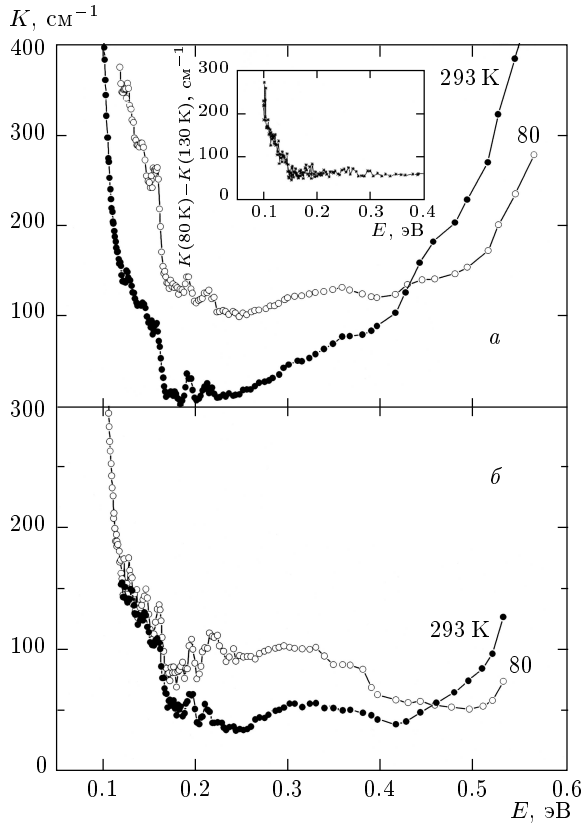


Рис. 2. Спектры поглощения монокристаллов LCMO(air) (а) и LCMO(Ar) (б) при температурах 293 К и 80 К. На вставке — разность спектров при 80 К и 130 К для LCMO(air)

На рис. 1а представлены спектры поглощения LMO в сравнении со спектрами монокристалла $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ (L0.9MO), взятыми из [4], и спектром LSMO, а на рис. 2 — спектры кристаллов LCMO(Ar), LCMO(air). Температурные зависимости пропускания (интенсивности прошедшего через образец света) показаны на рис. 3. Как видно на рис. 1а и 2, нелегированный и легированный церием манганиты имеют небольшой коэффициент поглощения K в «окне прозрачности», т.е. в области, ограниченной со стороны низких энергий началом фонованого спектра, а со стороны высоких энергий краем полосы поглощения при энергии, равной примерно 2.0 эВ (рис. 4).

На рис. 1б показана зависимость \sqrt{K} от энергии E для $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ в области края поглощения, свидетельствующая о том, что край поглощения связан с непрямыми переходами. Подобный вид имеет зависимость $\sqrt{K}(E)$ и для LaMnO_3 . Энергия начала непрямы переходов E_{gi} составляет в обоих случа-

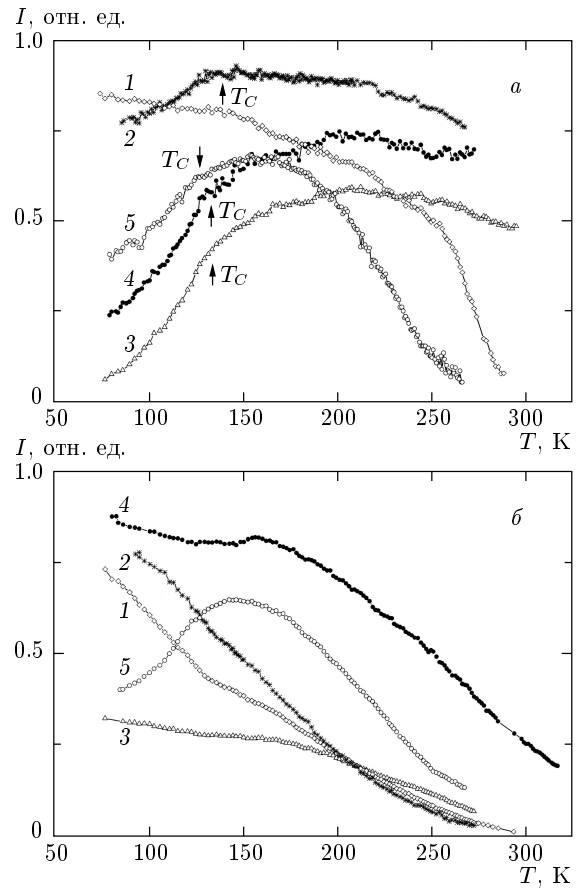


Рис. 3. Температурная зависимость пропускания монокристаллов LMO (1), L0.9MO (2), LCMO(air) (3), LCMO(Ar) (4) LSMO (5) при энергии 0.14 эВ (а) и при 0.6 эВ (б). Данные для разных составов приведены в разных масштабах

ях (0.30 ± 0.02) эВ при 293 К и (0.40 ± 0.02) эВ при 80 К. Анализ данных и сопоставление с фоновными спектрами [9] показывают существенное влияние вакансий La на относительный вклад различных оптических фононов, разрешающих не прямой переход. Если для LaMnO_3 наиболее активным является фотон с волновым числом $\theta_i = 594 \text{ см}^{-1}$ [9], то для $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ это фотон с $\theta_i = 287 \text{ см}^{-1}$. Оба фотона имеют одинаковую симметрию B_{3u} .

В окне прозрачности обычного полупроводника наблюдаются полосы примесного поглощения, а при появлении свободных носителей имеет место рост коэффициента поглощения при уменьшении энергии (вклад Друде). Во всех исследованных образцах, включая и «чистый» LMO, наблюдается сложная полоса поглощения при энергии примерно равной 0.14 эВ. Ранее [4] эту полосу в рамках модели поляр-

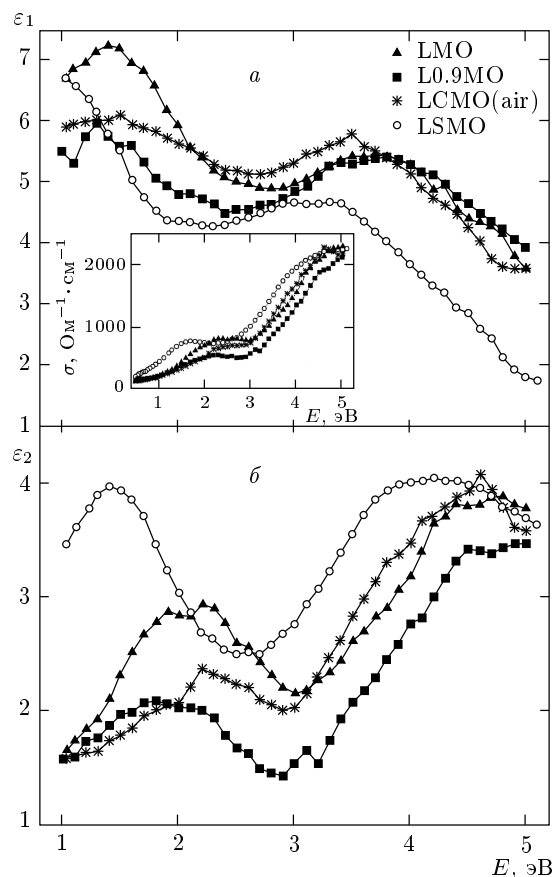


Рис. 4. Спектры действительной (*a*) и мнимой (*b*) частей диэлектрической проницаемости монокристаллов LMO, L0.9MO, LCMO(air), LSMO. На вставке — спектры оптической проводимости

ных центров [10] мы связали с переходами в дырочном псевдо-ян-теллеровском $[\text{MnO}_6^{8-}]_{JT}$ -кластере.

Присутствие полосы при значении энергии, равном примерно 0.14 эВ в спектрах чистого LMO свидетельствует о наличии в нем небольшой концентрации дырочных центров. Энергетическое положение узких полос, составляющих полосу в районе примерно 0.14 эВ не меняется ни при легировании, ни при изменении температуры, а ее интенсивность при комнатной температуре, как видно на рис. 1*a* и 2, растет с увеличением дефицита по La и при легировании Sr^{2+} , что связано, по-видимому, с ростом числа дырочных кластеров (Mn^{4+}). Уменьшение электросопротивления при дырочном легировании согласуется с этим предположением. Интенсивность полосы в районе приблизительно 0.14 эВ, например в L0.9MO, больше, а электросопротивление при температуре 293 К на два порядка меньше [4], чем для LMO.

Манганиты, легированные донорной примесью Ce, являются частично электрически компенсированными, причем наиболее компенсированным является кристалл, выращенный в аргоне. При росте кристалла на воздухе (в кислородсодержащей атмосфере) образование большего числа вакансий по катионным подрешеткам (ионов Mn^{4+}) вероятней, чем в случае роста кристалла в аргоне, поскольку, по сравнению с атмосферой воздуха, атмосфера аргона является более восстановительной.

При легировании церием (7%) термоэдс остается положительной, поэтому можно предположить, что в нелегированном LaMnO_3 число вакансий в катионных подрешетках составляет примерно 7–8%. Возможно, эта оценка завышена, поскольку валентность Ce может отличаться от четырех. Заметим, что по данным фотоэмиссионной спектроскопии для $\text{La}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}\text{MnO}_3$ [11] валентность церия больше трех, но не равна четырем, так что концентрация добавочных электронов, вообще говоря, меньше концентрации церия.

Принципиально важную информацию о характере фазового разделения в манганитах дает исследование температурного поведения оптического поглощения в низкочастотной области спектра, связанного с зародышами новой фазы (рис. 3*a*).

В чистом LMO оптическое поглощение вблизи полосы при энергии 0.14 эВ при охлаждении уменьшается (рис. 1*a*). Как видно на рис. 3*a*, пропускание (величина обратная поглощению) монотонно увеличивается. В остальных исследованных монокристаллах пропускание в этой же области энергий также растет с понижением температуры, однако ниже T_C пропускание, наоборот, уменьшается. Вставка на рис. 2*a* показывает разность спектров поглощения для кристалла LCMO(air) при температурах ниже T_C (80 К и 130 К). Рост поглощения при уменьшении энергии указывает на вклад свободных носителей. Таким образом, нормальное для обычного полупроводника увеличение пропускания при охлаждении чистого LMO (рис. 3*a*) меняется при неэквивалентном замещении на аномальное уменьшение пропускания, которое естественно связать с появлением «металлического» вклада в области температур ниже T_C .

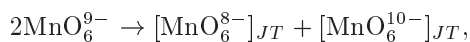
Как нами было показано [2, 4], возможность обнаружения вклада свободных носителей в спектрах связана с тем, что носители концентрируются в отдельных высокопроводящих каплях и дают квазидрудевский вклад на фоне прозрачной (изолирующей) матрицы. В самом деле, если бы образец находился в однородном диэлектрическом состоянии, то при уменьшении температуры поглощение света

уменьшалось бы благодаря уменьшению проводимости. Наблюдаемый рост поглощения при охлаждении (уменьшение пропускания) ниже T_C указывает, следовательно, на наличие областей, в которых проводимость возрастает, что характерно для металлов.

Таким образом, оптические данные свидетельствуют о зарядовом разделении фаз в слаболегированных манганитах. Хотя ферромагнитный вклад в ЛМО и L0.9МО появляется при близких температурах (около 140 К), меньший размер и/или концентрация капель в чистом ЛМО не позволяют обнаружить их в оптических спектрах.

Итак, неизовалентное замещение и/или вакансии по La приводят не только к появлению полосы при 0.14 эВ, но и к квазидрудевскому росту поглощения. Такое поведение вполне соответствует концепции разделения фаз. Так, в модели фазы полярных центров [10] неизовалентное замещение в сильнокоррелированных оксидах сопровождается образованием и ростом зародышей новой металлической фазы переменной валентности, в предельном случае состоящей из электронных и дырочных кластеров типа $[\text{MnO}_6^{10-}]_{JT}$ и $[\text{MnO}_6^{8-}]_{JT}$, соответственно. Оптический «портрет» такого зародыша включает внутрицентровые переходы и квазидрудевский вклад зарядовых флуктуаций.

Для кристаллов, легированных Се, при энергии, равной приблизительно 0.3 эВ, наблюдается дополнительная полоса поглощения, которая связана, вероятно, с переходами в электронном псевдо-янт-теллеровском $[\text{MnO}_6^{10-}]_{JT}$ -кластере [4]. Возможно, что в кристалле, легированном 7% Sr, также имеется полоса, связанная с электронным центром, которая не разрешается из-за высокого поглощения. В [4] эта полоса была обнаружена в монокристалле $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$. Одновременное существование дырочных и электронных кластеров в манганитах, имеющих, как правило, отклонение от стехиометрии по всем подрешеткам, может быть связано с низким порогом реакции диспропорционирования типа



где MnO_6^{9-} — основные кластеры, соответствующие ионам Mn^{3+} .

Для нелегированных кристаллов ЛМО и L0.9МО полоса, соответствующая электронному центру, возможно, лежит выше по энергии и не разрешается на фоне края поглощения. В экспериментах по фотоиндуцированному поглощению LaMnO_3 [11] наблюдается широкая полоса, центрированная при 0.6 эВ.

В кристалле, легированном Sr, как следует из вида спектра и величины коэффициента поглощения

(рис. 1а), число кластеров и вклад свободных носителей значительно больше, чем в кристаллах, легированных Се.

Слабое легирование Се и Sr влияет на энергетическое положение полосы оптической проводимости примерно при энергии 2.0 эВ (рис. 4). Особенно наглядно это видно для спектра мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_2 (рис. 4б). Для чистого ЛМО максимум полосы расположен при $\hbar\omega_{max} = 2.20$ эВ и сдвигается к энергии $\hbar\omega_{max} = 1.45$ эВ при дырочном легировании Sr. Для кристалла L0.9МО максимум этой полосы расположен при энергии 1.85 эВ. Противоположным образом ведет себя полоса при электронном легировании Се. Она смещается к высоким энергиям: $\hbar\omega_{max} = 2.35$ эВ для LSMO(air).

Причиной наблюдаемого сдвига максимума полосы для LSMO может быть значительный вклад носителей заряда и примесное поглощение. Нарушение монотонной зависимости пропускания при энергии 0.6 эВ для кристалла, легированного Sr, указывает, что при этой энергии еще достаточно сильно проявляется вклад носителей заряда в спектры поглощения. В случае L0.9МО и кристаллов с электронным легированием LSMO носители заряда не дают существенного вклада в области энергий больше 0.6 эВ, как видно из спектров поглощения (рис. 1а и 2) и монотонной зависимости пропускания от температуры (рис. 3б).

Природа полосы оптической проводимости при энергии, равной примерно 2.0 эВ (вставка на рис. 4а), обсуждалась различными авторами. Одно из возможных объяснений основано на одноэлектронной зонной модели [13]. С помощью теоретических кривых плотности состояний были интерпретированы спектры оптической проводимости для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ в ферромагнитной области и сделан вывод о том, что полоса при энергии, равной примерно 2.0 эВ, формируется, в основном, за счет межзонных переходов $O(2p) - e_g(d) \rightarrow e_g(d)$ в системе полос с направлением спина вверх, а полоса, соответствующая энергии, равной примерно 5.0 эВ, является суперпозицией электронных переходов в обеих системах спиновых полос [14]. Большая величина смещения полосы, связанной с межзонным переходом, при слабом легировании является удивительным фактом.

В кластерной модели естественно связать полосу при энергии, равной примерно 2.0 эВ, с $d-d$ -переходом ${}^5E_g - {}^5T_{2g}$ в ионах Mn^{3+} , а рост ϵ_2 в области энергий, больших 3 эВ, с нижним из переходов с переносом заряда $O2p - \text{Mn}3d$ в октаэдрических

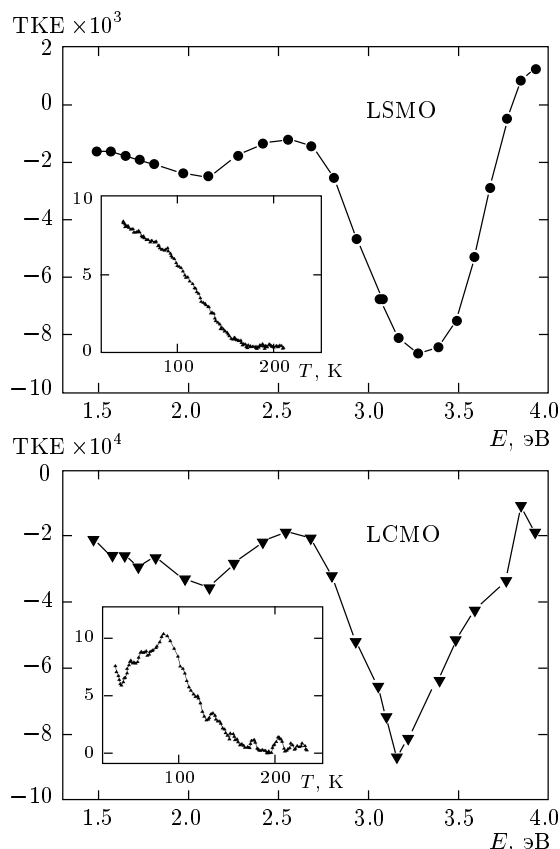


Рис. 5. Спектры экваториального эффекта Керра монокристаллов LSMO и LCMO при 40 К в магнитном поле 3 кЭ. На вставках — температурная зависимость эффекта Керра

комплексах $(\text{MnO}_6)^{9-}$. В образце, легированном Sr, или в L0.9MO кристаллическое поле экранировано дырочной плотностью, частично локализованной на окружающих ионах кислорода. Частичная экранировка отрицательного заряда ионов кислорода должна приводить к понижению параметра кристаллического расщепления, и, как следствие, к уменьшению энергии перехода ${}^5E_g - {}^5T_{2g}$. Электронное легирование должно, наоборот, увеличивать параметр кристаллического расщепления и энергию перехода ${}^5E_g - {}^5T_{2g}$. Для кристалла, легированного Ce, действительно, наблюдается небольшое смещение центра тяжести полосы при энергии 2.0 эВ в сторону больших энергий.

Появление экваториального эффекта Керра при понижении температуры (вставка к рис. 5) подтверждает существование ферромагнитного вклада в легированных кристаллах. Как видно на рис. 5, величина керровского вращения, так же как и величина спонтанной намагниченности, на порядок боль-

ше для кристалла, легированного Sr, чем для кристалла, легированного Ce. Это хорошо согласуется с большим поглощением за счет носителей заряда в LSMO, чем в LCMO. Таким образом, оптические и магнитооптические данные подтверждают картину разделения фаз в слаболегированных манганитах — «металлические» области связаны с ферромагнитным упорядочением. Положение низкоэнергетической полосы в спектрах керровского вращения при энергии, равной примерно 2.0 эВ (рис. 5), в отличие от спектров ϵ_2 (рис. 4б), практически одинаковое при легировании Sr и Ce. Различие в спектрах экваториального эффекта Керра в области энергий выше 2.5 эВ указывает на разное соотношение магнитоактивных ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} и Mn^{2+} в монокристаллах, легированных Sr и Ce. Как показано в [15], магнитооптическая активность оксидов на основе марганца (или марганцевых перовскитов) определяется разрешенными электродипольными переходами с переносом заряда в окта-комплексах $(\text{MnO}_6)^{9-}$ — (3.5 эВ) и $(\text{MnO}_6)^{8-}$ — (4.3 эВ) и спинразрешенными $d-d$ -переходами в ионах Mn^{3+} (2.5 эВ) и Mn^{4+} (2.6 эВ и 3.1 эВ). Для монокристалла, легированного Ce, в спектр экваториального эффекта Керра должны также вносить дополнительный вклад и переходы в ионах Mn^{2+} .

Наши эксперименты указывают на существование «металлических» ферромагнитных капель, но не позволяют в настоящее время оценить размер и форму капель. В литературе имеются оценки размеров магнитных неоднородностей, но они в большой степени обусловлены спецификой методов исследования и присутствием двойников в кристалле. Нейтронные данные, например, полученные на бездвойниковом кристалле $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$ [17], указывают, что ферромагнитные кластеры, вызванные зарядовой сегрегацией, имеют форму вытянутых вдоль направления [110] пластинок (platelets) с наибольшим размером 17 Å, а результаты для двойниковых кристаллов объясняются существованием изотропных капель (droplets).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из-за существования зарядового и магнитного разделения фаз манганиты при слабом легировании неизоэлектронной примесью представляют собой оптически неоднородную среду, свойства которой, в определенном смысле, подобны свойствам композитной системы с металлическими включениями [16]. Металлические ферромагнитные

капли обнаружены оптическим методом как при слабом дырочным легировании Sr (7%), так и при электронном легировании Ce. Влияние легирования церием на оптические спектры существенно меньше, чем легирование стронцием. Край поглощения исходного соединения LaMnO_3 связан с непрямыми переходами, энергия начала которых составляет 0.30 эВ и 0.40 эВ соответственно при 293 К и 80 К.

Авторы благодарят Т. И. Арбузову, И. Б. Смоляка и Н. И. Солина за предоставление магнитных и электрических данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS-97-30252.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Nagaev, Phys. Stat. Sol. (b) **186**, 9 (1994).
2. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, С. В. Наумов и др., Письма в ЖЭТФ **68**, 89 (1998).
3. P. Sheng and D. Abeles, Phys. Rev. Lett. **28**, 34 (1972).
4. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Э. А. Нейфельд и др., ЖЭТФ **117**, 440 (2000).
5. S. Das and P. Mandal, Z. Phys. B **104**, 7 (1997).
6. K. Takenaka, K. Iida, Y. Sawaki et al., J. Phys. Soc. Jap. **68**, 1828 (1999).
7. N. N. Loshkareva, Yu. P. Sukhorukov, B. A. Gizhevskii et al., Phys. Stat. Sol. (a) **164**, 863 (1997).
8. A. M. Balbashov, S. G. Karabashev, Ya. M. Mukovskiy et al., J. Crystal Growth **67**, 365 (1996).
9. I. Fedorov, J. Lorenzana, P. Dore et al., Phys. Rev. B **60**, 11875 (1999).
10. A. S. Moskvina, Physica B **252**, 186 (1998).
11. J.-S. Kang, Y. J. Kim, B. W. Lee et al., J. Phys.: Condens. Matter **13**, 3779 (2001).
12. T. Mertelj, D. Kuscjer, M. Kosec, and D. Mihailovic, Phys. Rev. B **61**, 15102 (2000).
13. D. A. Papaconstantopoulos and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **57**, 12761 (1998).
14. Л. В. Номерованная, А. А. Махнев, А. Ю. Румянцев, ФММ **89**, 1 (2000).
15. E. A. Balykina, E. A. Ganshina, G. S. Krinchik et al., J. Magn. Magn. Mat. **117**, 259 (1992).
16. P. Sheng, Phys. Rev. Lett. **45**, 60 (1980).
17. M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau et al., Phys. Rev. B **61**, 9513 (2000).