

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ В ПЛЕНКАХ La_xMnO_3 ($0.83 \leq x \leq 1.10$): ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Ю. П. Сухорукоев^{a*}, Н. Н. Лошкарева^a, Е. А. Ганьшина^b,
Е. В. Мостовщикова^a, И. К. Родин^b, А. Р. Кауль^b,
О. Ю. Горбенко^b, А. А. Босак^b, А. С. Москвин^c, Е. В. Зенков^c

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

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

^c Уральский государственный университет им. А. М. Горького
620083, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 7 июня 2002 г.

С целью изучения изменений в электронной структуре и эволюции разделения фаз при создании вакансий или избытка лантана в манганитах лантана были проведены исследования оптических и магнитооптических свойств эпитаксиальных пленок La_xMnO_3 ($0.83 \leq x \leq 1.10$) в области фундаментального поглощения. Эффект Керра, температурные зависимости сопротивления, оптической плотности и магнитопоглощения света свидетельствуют о зарядовом и магнитном разделении фаз в исследованных пленках. Обнаружена тонкая структура спектра, природа которой связывается со спектральным перекрытием электронных переходов с переносом заряда и геометрических резонансов, отражающих неоднородную наноскопическую структуру пленок, сильно зависящую от стехиометрии и напряжений, возникающих при напылении пленок. Показано, что в отличие от объемных поликристаллов на разделение фаз в пленках существенное влияние оказывает градиент напряжений по толщине пленки.

PACS: 71.27.+a, 64.75.+g, 78.66.-w, 78.67.Bf

1. ВВЕДЕНИЕ

При изучении манганитов лантана, обладающих колоссальным магнитосопротивлением, основное внимание уделяется манганитам, полученным при легировании антиферромагнитного изолятора LaMnO_3 ($T_N = 141$ К) двухвалентными ионами (Ba, Sr, Ca). Создание дефицита по La в LaMnO_3 так же, как и легирование Ca [1], приводит к возникновению спонтанной намагниченности и увеличению температуры Кюри (T_C) до 260 К. Изучение оптических свойств поликристаллических манганитов лантана La_xMnO_3 со слабым дефицитом по La в ИК-диапазоне показало наличие в про-

пускации света перехода изолятор–металл вблизи T_C , несмотря на полупроводниковое поведение электросопротивления во всем температурном диапазоне $\rho(T)$ [2]. Это явилось доказательством существования неоднородных зарядовых состояний с возникновением высокопроводящих областей (металлических капель) в изолирующей матрице, т. е. зарядового разделения фаз. Сделать заключение о магнитном разделении фаз в манганитах лантана позволяет наличие эффекта Керра, наблюдающегося в ферромагнитных областях [3]. Совместное изучение оптических и магнитооптических свойств манганитов, например эпитаксиальных пленок $(\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [4], показывает, что ферромагнитные области связаны с металличе-

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

ми каплями, что свидетельствует в пользу модели разделения фаз [5].

Из-за большого коэффициента поглощения поликристаллические образцы мало пригодны для изучения оптических спектров в видимом диапазоне, где проявляются оптические переходы, дающие информацию об электронной структуре. В этом случае наиболее подходящим объектом являются пленки. Изучение оптических и магнитооптических свойств пленок манганитов лантана позволяет как получить сведения о поведении носителей заряда выше и ниже температуры магнитного упорядочения, так и выявить изменения в электронной структуре LaMnO_3 при отклонении от стехиометрического состава и при появлении напряжений, которые возникают в процессе напыления пленок за счет эпитаксии пленки на подложке. Присутствие зарядовых и магнитных неоднородностей в виде отдельных областей было визуализировано в пленках $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ на подложках LaAlO_3 (LAO) [6]. Формирование неоднородных областей, которое происходит из-за структурных искажений и/или отклонений от стехиометрии, в значительной степени должно влиять на магнитные, электрические и оптические свойства пленок. В настоящей работе оптическими методами изучаются изменения электронной структуры и эволюция разделения фаз при создании вакансий или избытка La в эпитаксиальных пленках La_xMnO_3 . Экспериментальные результаты обсуждаются качественно в рамках теоретической модели, предполагающей, что основной вклад в формирование оптического отклика манганитов дают переходы с переносом заряда. Модель учитывает неоднородную наноскопическую электронную структуру пленок, являющуюся следствием разделения фаз.

2. ОБРАЗЦЫ И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эпитаксиальные пленки La_xMnO_3 (LXMO) с различным отношением концентрации La/Mn ($0.83 \leq x \leq 1.10$) были выращены на подложках LaAlO_3 (001). Толщина пленок составила 200 нм, одна из пленок состава $x = 0.83$ имела толщину 30 нм. Методы приготовления пленок, условия контроля их качества и толщины описаны в работе [7]. Спектры оптической плотности пленок в температурном интервале 80–295 К, в магнитных полях до 0.8 Тл, энергетическом диапазоне 0.1–4.0 эВ измерялись на автоматизированных спектрометрах ИКС-21 и КСВУ-12. Измерения экваториального эффекта Керра (ТКЕ) были проведены в диапазоне энергий 1–4.5 эВ, температурном интервале 20–300 К и

магнитных полях до 0.35 Тл. Экспериментально измерялось относительное изменение интенсивности p -поляризованного отраженного от пленки света, $\delta = [I(H) - I(0)]/I(0)$, где $I(H)$ и $I(0)$ — интенсивности отраженного света при наличии и в отсутствие магнитного поля. Более подробно методика измерения ТКЕ описана в работе [8]. Электросопротивление и магнитосопротивление пленок измерялись двухконтактным методом в температурном интервале 75–300 К и магнитных полях до 0.8 Тл. Серебряные контакты припаивались In-припоем с помощью ультразвукового паяльника.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Эффект Керра

На рис. 1 приведены температурные зависимости ТКЕ пленок LXMO, отражающие температурные зависимости намагниченности. Увеличение дефицита лантана приводит к увеличению температуры магнитного фазового перехода T_C , которая для $x = 0.83$ (200 нм) достигает значения $T_C = 264$ К. Кроме того, для $x < 0.95$ наблюдается значительное возрастание величины ТКЕ. Увеличение концентрации La ($x > 1$) сопровождается сдвигом T_C в область низких температур и уменьшением ТКЕ. Малые значения ТКЕ для номинально стехиометрического состава LaMnO_3 (LMO) и для пленок с $x > 1.0$ согласуются с основным антиферромагнитным состоянием нелегированного LaMnO_3 [9].

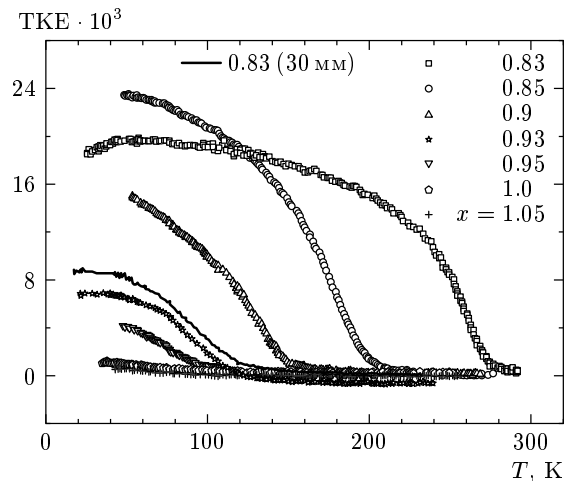


Рис. 1. Температурные зависимости ТКЕ при $H = 0.35$ Тл и $E = 2.9$ эВ для пленок La_xMnO_3 с различным дефицитом лантана, полученные в процессе нагрева

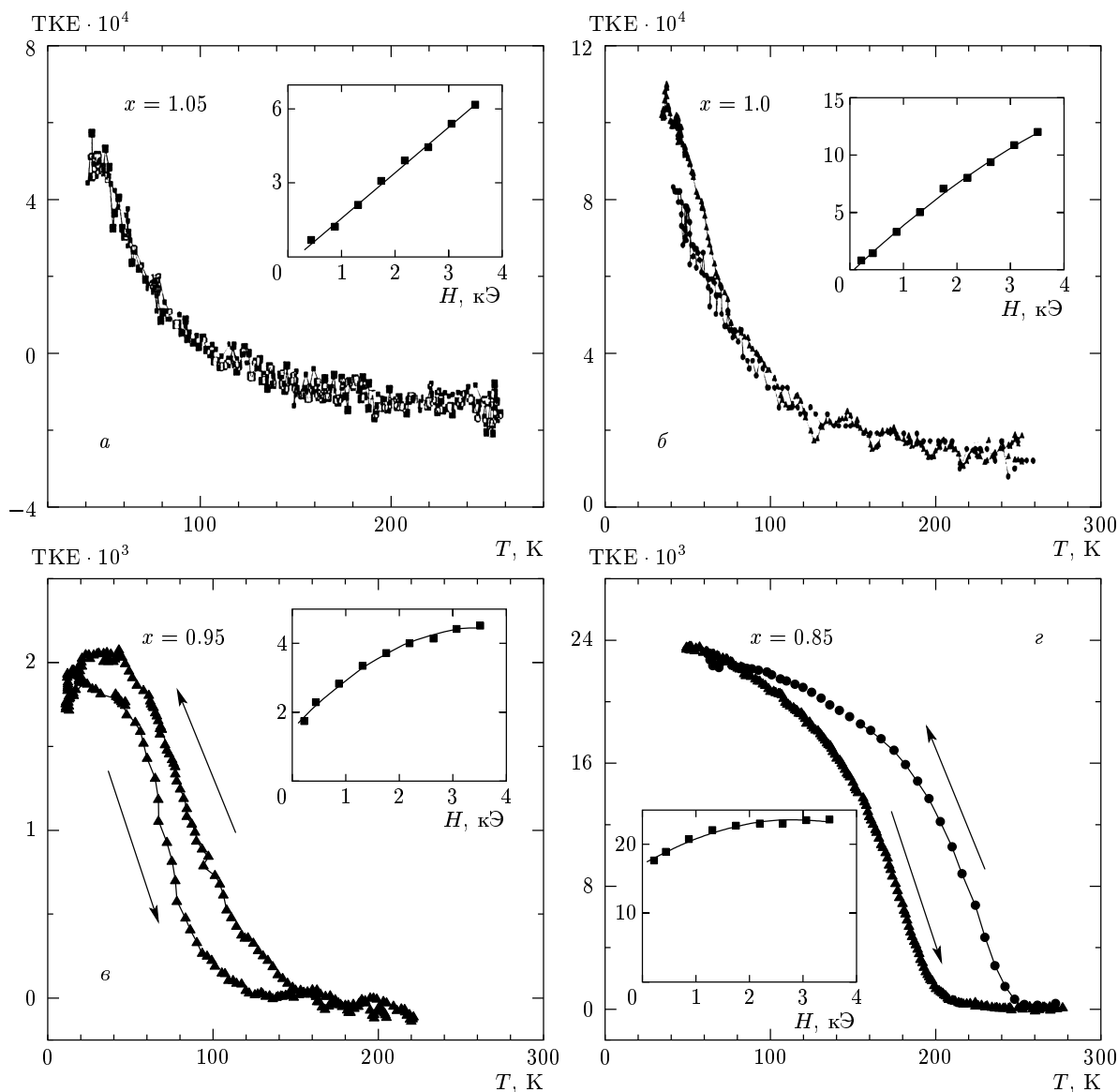


Рис. 2. Температурные зависимости ТКЕ для пленок La_xMnO_3 при различных x , полученные в режимах охлаждение–нагрев при $H = 0.35$ Тл и $E = 2.9$ эВ. Направление изменения температуры указано стрелками. На вставках — полевые зависимости ТКЕ для соответствующих x

Полевая зависимость ТКЕ для ЛМО имеет линейный характер с уменьшением наклона при избытке La ($x = 1.05$) (вставки к рис. 2). Такой вид полевой зависимости ТКЕ также указывает на преимущественно антиферромагнитный характер магнитного упорядочения, особенно для соединения с $x = 1.05$. Относительные изменения наклона полевых зависимостей ТКЕ для соединений с $x = 1.0$ и $x = 1.05$ могут указывать как на присутствие скошенной структуры, так и на существование в антиферромагнитной матрице малого количества фер-

ромагнитных областей, зависящего от стехиометрии. В случае образцов с большим дефицитом La ($x < 0.9$) кривые полевой зависимости достигают насыщения уже в малых полях (например, для $x = 0.85$ при $H \sim 1$ кЭ), что характерно для ферромагнетиков. Отметим, что в отличие от образцов, легированных Ca и Pr [3], мы не наблюдали гистерезиса в температурных зависимостях ТКЕ пленок с $x > 0.95$ при измерениях в режимах охлаждение–нагрев (рис. 2). Для образцов со значениями $x \leq 0.95$ на температурных кривых появлялся гистерезис

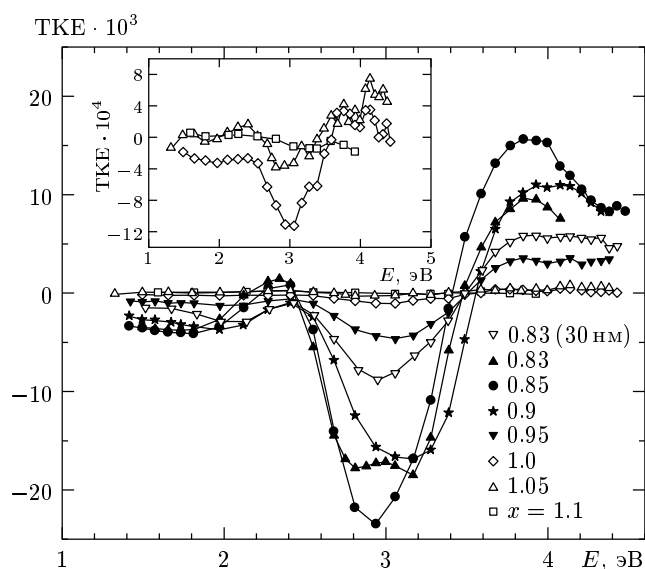


Рис. 3. Спектральные зависимости ТКЕ для пленок с различным дефицитом лантана при $T = 50$ К, $H = 0.35$ Тл. На вставке показаны кривые для концентраций $x = 1.00, 1.05, 1.10$ при $T = 35$ К

резис. Такое поведение свидетельствует о значительной магнитной неоднородности этих пленок, о сосуществовании ферромагнитных и антиферромагнитных компонент. При сравнении данных температурных зависимостей ТКЕ пленок LХМО с температурной зависимостью магнитной восприимчивости объемных поликристаллов той же системы [2] можно предположить, что более пологие кривые температурной зависимости ТКЕ пленок связаны со спецификой пленочного состояния и обусловлены напряжениями, возникающими при росте пленок.

Спектральные зависимости ТКЕ были измерены для всех образцов при температурах, где ТКЕ достигает максимума. Магнитооптические спектры пленок всех составов (рис. 3), так же как и поликристаллов $\text{LaMnO}_{3.11}$ [10] (т. е. с дефицитом по катионам), характеризуются двумя отрицательными и одним положительным пиками. Амплитуды пиков пленки LМО на порядок величины ниже амплитуд полос в $\text{LaMnO}_{3.11}$. С ростом дефицита La в пленках LХМО амплитуды пиков ТКЕ увеличиваются и при $x = 0.85$ достигают величин, характерных для сильнолегированных поликристаллических манганитов лантана. Как было установлено ранее [10], магнитооптическая активность манганитов со структурой перовскита в изучаемой области спектра обусловлена переходами в октаэдрических комплексах ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Сдвиг спектрального максиму-

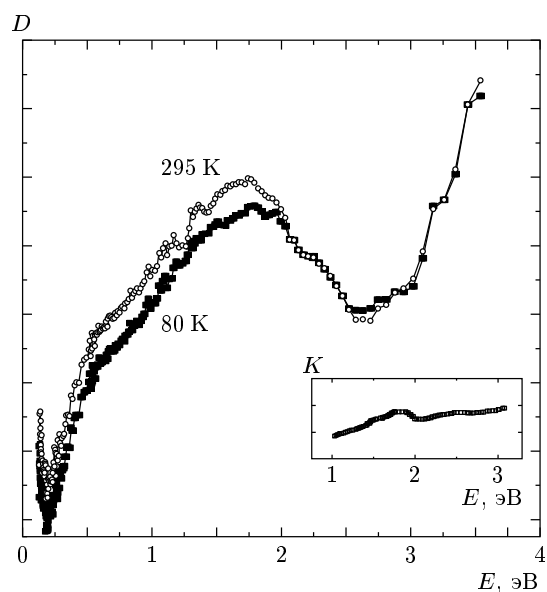


Рис. 4. Спектр оптической плотности пленки LaMnO_3 при двух температурах. На вставке — спектр поглощения монокристалла LaMnO_3

ма вблизи 3 эВ доказывает, что отношение магнитоактивных ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} изменяется с увеличением дефицита La. Увеличение амплитуды ТКЕ для соединений с $x \leq 0.95$ показывает, что объем ферромагнитной фазы растет. Мы не обнаружили сдвига спектрального максимума при избытке La (например для $x = 1.05$), но наблюдали уменьшение амплитуд пиков ТКЕ по сравнению с амплитудами пленки LМО. Это может быть связано с уменьшением доли ферромагнитной фазы из-за уменьшения общей концентрации ионов марганца в результате того, что избыток La в решетке перовскита структурно реализуется за счет образования вакансий Mn.

2.2. Оптическое поглощение

В спектре оптической плотности номинально чистой пленки LaMnO_3 (рис. 4) отчетливо проявляется полоса при 1.7 эВ, которая наблюдается также в спектре монокристалла LaMnO_3 (вставка к рис. 4). При энергиях выше 2.5 эВ во всех пленках LХМО наблюдается увеличение оптической плотности, соответствующее в манганитах краю полосы поглощения примерно при 5 эВ (например, [11]). Широкая спектральная полоса при 1.7 эВ имеет тонкую структуру. На ее фоне можно выделить ряд полос, центрированных вблизи 1.12, 1.60, 2.00, 2.35 и 2.80 эВ (рис. 5).

При избытке лантана (т. е. при введении вакан-

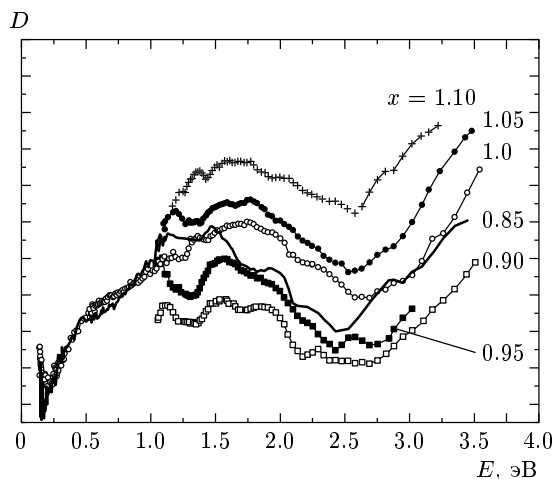


Рис. 5. Спектры оптической плотности пленок La_xMnO_3 с избытком и дефицитом лантана при $T = 295$ К. Кривые для $x = 1.10, 1.05, 0.95$ и 0.90 разнесены по оси ординат для удобства восприятия

сий Mn) тонкая структура сглаживается. Введение вакансий лантана приводит к более четкому проявлению полос тонкой структуры, изменению соотношения интенсивностей этих полос и к смещению центра тяжести широкой полосы при 1.7 эВ в область меньших энергий. В пленке состава $\text{La}_{0.83}\text{MnO}_3$ толщиной 30 нм при 295 К наблюдается существенное улучшение разрешения полос при тех же значениях энергии, что и в пленках толщиной 200 нм (вставка на рис. 6). Происхождение этих полос не связано с интерференцией света, поскольку в видимом диапазоне света пленка обладает большим коэффициентом поглощения и не выполняется условие интерференции для тонких пленок при нормальном падении света.

Охлаждение пленок от 295 до 80 К приводит к изменению вида спектра, различному для ЛМО и пленок с $0.83 \leq x \leq 0.90$. В пленке ЛМО появляется характерный для полупроводников сдвиг края полосы при 1.7 эВ в область больших энергий (рис. 4). В пленках ЛХМО ($0.83 \leq x \leq 0.90$) наблюдается рост оптической плотности в области малых энергий $E < 2.5$ эВ (рис. 6). Понижение температуры для пленок с $x = 0.83$ приводит к значительному увеличению оптической плотности и к сглаживанию тонкой структуры (рис. 6). Разность оптических плотностей (поглощений) пленки с $x = 0.83$ (200 нм) при двух температурах в ферромагнитной области (80 и 269 К) пропорциональна квадрату длины волны (в спектральном интервале от 2000 до 8000 нм).

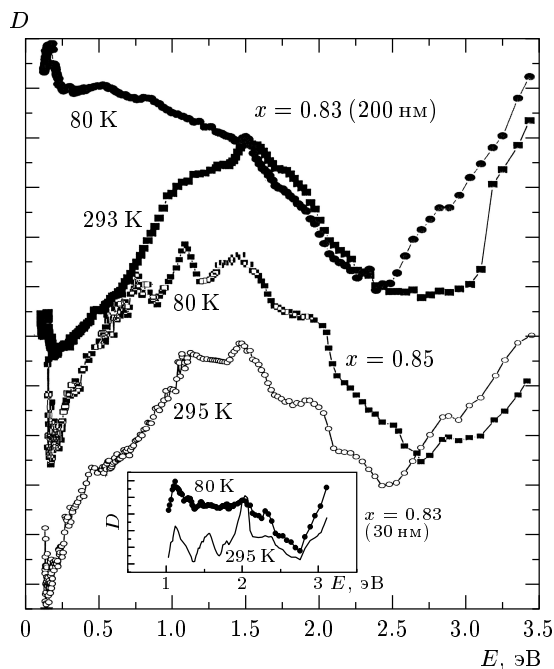


Рис. 6. Спектры оптической плотности пленок La_xMnO_3 с $x = 0.83, 0.85$ при двух температурах. Кривые для $x = 0.83$ сдвинуты по оси ординат на постоянную величину для удобства восприятия. На вставке — спектры оптической плотности тонкой пленки с $x = 0.83$

Это свидетельствует о том, что рост поглощения при охлаждении пленки может быть связан с появлением вклада свободных носителей заряда. Подобные температурные изменения спектров мы наблюдали в сильнолегированных пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [12] и связывали с перераспределением спектрального веса из области фундаментального поглощения в ИК-область спектра, в которой проявляется вклад свободных носителей заряда. По виду температурной зависимости пропускания света образцом (t) в ИК-области спектра можно судить о поведении носителей заряда при переходе из парамагнитной области в ферромагнитную. Удобной точкой для исследования температурного поведения вклада носителей заряда является энергия 0.14 эВ, соответствующая минимуму оптической плотности перед фоновым спектром (рис. 5, 6) при $T > T_C$.

Сопоставим температурные зависимости пропускания света (рис. 7а) и удельного электросопротивления пленок ρ (рис. 8). При охлаждении пленок с $0.95 \leq x \leq 1.10$ их пропускание монотонно увеличивается, как и для нелегированного монокристалла ЛМО [13], что является характерным поведением

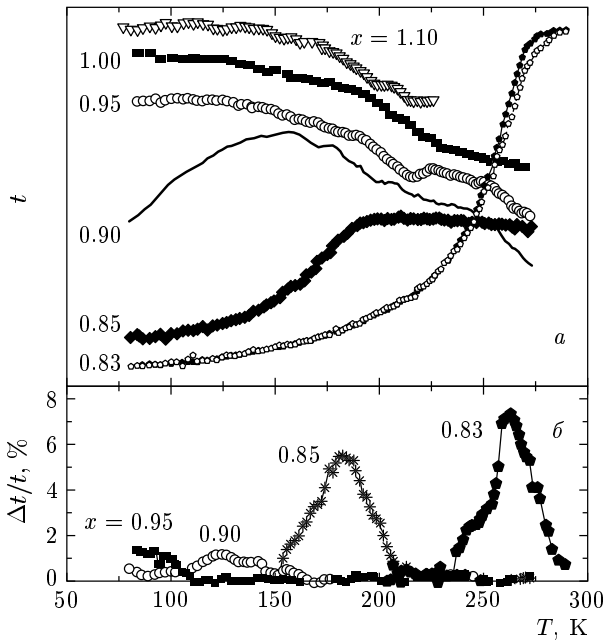


Рис. 7. а) Температурные зависимости пропускания света пленками La_xMnO_3 ($0.83 < x < 1.10$) при $E = 0.14$ эВ. Кривые разнесены по оси ординат для удобства восприятия. Для пленки с $x = 0.83$ толщиной 200 нм температурная зависимость пропускания при $H = 0$ обозначена темными точками; при $H = 0.8$ Тл — светлыми; б) температурные зависимости магнитопротекания пленок при $H = 0.8$ Тл

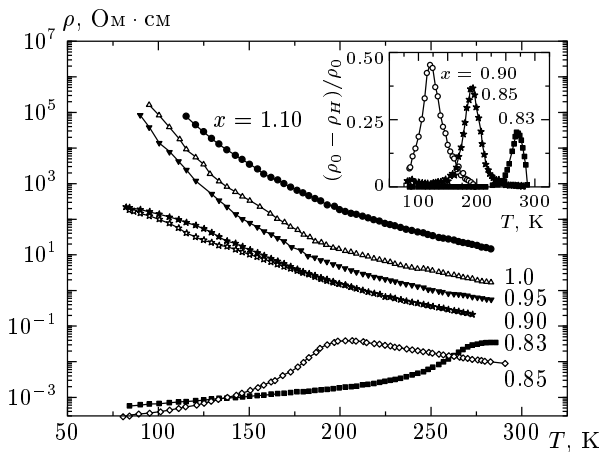


Рис. 8. Температурные зависимости удельного электросопротивления пленок La_xMnO_3 . Темные звезды — температурная зависимость пленки с $x = 0.90$ при $H = 0$; светлые — при $H = 0.8$ Тл. На вставке — температурные зависимости магнитопротекания пленок с $x = 0.83, 0.90$ при $H = 0.8$ Тл

Состав, x	T_C^* , К	T_{MR} , К	T_{MT} , К	E_a , эВ
0.83	264	267	268	—
0.85	180	190	184	0.112
0.90	126	125	126	0.125
0.95	—	—	< 80	0.125
1.00	—	—	—	0.142
1.05	—	—	—	0.145
1.10	—	—	—	0.162
0.83 (30 нм)	100	—	—	—

для полупроводников. Однако при увеличении дефицита лантана уже при $x = 0.90$ наблюдается обратная картина: после достижения максимума вблизи T_C пропускание пленки уменьшается, несмотря на непрерывный рост сопротивления в исследованном температурном интервале. Дальнейшее увеличение дефицита лантана ($x \leq 0.85$) сопровождается переходом изолятор–металл вблизи T_C , что видно по зависимостям $t(T)$ и $\rho(T)$ (рис. 7а, 8). Подобное температурное поведение пропускания — переход изолятор–металл ниже T_C — наблюдалось в поликристаллах LХМО при $x \leq 1$ [2]. Переход изолятор–металл для пленок с $x \geq 0.95$ отсутствует в исследованном температурном интервале $T > 80$ К по данным $\rho(T)$ (рис. 8) и $t(T)$ (рис. 7а). Более высокое сопротивление пленки с $x = 0.83$ связано со сложностью учета формы образца. Увеличение ρ и энергии активации вблизи комнатной температуры пленок с $x > 1$ (см. таблицу) свидетельствует о наличии вакансий лантана и марганца даже в номинально стехиометрическом LMO за счет кислородной нестехиометрии. При $x > 1$ фактически возрастает количество вакансий марганца в структуре. Как легирование манганита лантана двухвалентными ионами, так и рост концентрации вакансий La (рост отношения концентрации ионов $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$) приводит к увеличению температуры магнитного упорядочения и связанной с ней температуры максимума пропускания света пленкой.

Приложение магнитного поля приводит к уменьшению пропускания и сдвигу кривой $t(T)$ в область высоких температур, аналогично поведению $\rho(T)$ в магнитном поле. Возникающий при этом эффект магнитопротекания (MT) — относительное изменение интенсивности прошедшего через образец света под действием магнитного поля, $\Delta t/t = |(t_H - t)/t|$, — подобен эффекту магнитосопротивления (MR) (вставка на рис. 8).

На рис. 76 представлены температурные зависимости магнитопропускания пленок при приложении магнитного поля $H = 0.8$ Тл перпендикулярно плоскости пленки. Магнитопропускание пленок достигает максимума вблизи температуры магнитного упорядочения. Наибольшая величина МТ $\sim 8\%$ была получена в пленке с $x = 0.83$ (200 нм). Магнитопропускание, связанное со свободными носителями заряда, практически не проявляется в области фундаментального поглощения, например, величина МТ для состава $x = 0.85$ при энергии 3.0 эВ составляет менее 0.5 %.

Для большинства составов пленок LXMO полагаемая температурная зависимость ТКЕ показывает, что пленки являются магнитно-неоднородными и, по-видимому, состоят из набора ферромагнитных областей с различной температурой Кюри. В таком случае разумно считать эффективной температурой магнитного упорядочения неоднородной пленки температуру T_C^* , которая соответствует минимуму первой производной dM/dT намагниченности по температуре, как следует из теории Ландау. Определенная таким образом температура T_C^* при $[d(\text{ТКЕ})/dT]_{min} \equiv [dM/dT]_{min}$ близка к температурам максимумов магнитосопротивления и магнитопропускания (см. таблицу). Температура Кюри, полученная дифференцированием кривой $M(T)$, измеренной на SQUID-магнитометре для пленки с $x = 0.90$, совпала с T_C^* , измеренной из ТКЕ.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Природа низкоэнергетических электронно-дырочных возбуждений даже в оксидах стехиометрических составов переходных 3d-металлов представляет собой один из наиболее важных и спорных вопросов физики этих сильнокоррелированных систем. В настоящее время полагают, что наиболее интенсивные низкоэнергетические электронные возбуждения в диэлектрических 3d-оксидах связаны с переносом электронов от кислородного аниона к катиону 3d-металла, следовательно, эти материалы являются изоляторами с переносом заряда (charge transfer, СТ). К сожалению, в настоящее время убедительная трактовка различных полос поглощения в оптических спектрах 3d-оксидов отсутствует. Так, широкие полосы в спектре оптической проводимости LaMnO_3 с центрами вблизи 2.0 и 5.0 эВ ряд авторов [14, 16] связывают с разрешенными электродипольными СТ-переходами типа $t_{2g}^3 e_g^1 - t_{2g}^3 e_g^2 \underline{L}$ и $t_{2g}^3 e_g^1 - t_{2g}^4 e_g^1 \underline{L}$ (\underline{L} — электрон лиганда) соответственно

в e_g - или t_{2g} -состояние 3d-катиона. Другие приписывают низкоэнергетическую полосу различным $d-d$ -переходам [11, 17] или СТ-переходам с участием ионов Mn^{4+} [18].

В связи с этой неоднозначностью в интерпретации оптики манганитов особое значение приобретает известный квантовохимический кластерный подход, позволяющий последовательно включить в рассмотрение все корреляционные эффекты с помощью хорошо разработанного аппарата теории кристаллического поля и поля лигандов [19]. Такой подход был реализован в работе [20] для классификации и анализа различных СТ-состояний и $O2p-Mn3d$ СТ-переходов в $[\text{MnO}_6]^{-9}$ -октаэдрах и для полуквантового описания СТ-полос в LaMnO_3 . Согласно [20], одноэлектронные СТ-переходы из нечетных чисто кислородных $t_{1u}(\sigma)$ -, $t_{1u}(\pi)$ -, $t_{2u}(\pi)$ -орбиталей в e_g - или t_{2g} -состояние 3d-катиона формируют 60 (!) разрешенных электродипольных переходов между соответствующими многоэлектронными конфигурациями с энергиями в широком спектральном диапазоне примерно от 2.5 до 11 эВ и целый набор дипольно-запрещенных переходов из кислородных состояний $a_{1g}(\sigma)$ и $t_{1g}(\pi)$ с минимальной энергией 1.7 эВ (переход $t_{1g}(\pi) - e_g$). Таким образом, низкоэнергетическая спектральная область необычайно широкой СТ-полосы в LaMnO_3 формируется серией СТ-переходов в октаэдре $[\text{MnO}_6]^{-9}$ с увеличением интенсивности, начиная от нижнего дипольно-запрещенного перехода $t_{1g}(\pi) - e_g$ с пиком при 1.7 эВ. Далее следуют слабый дипольно-разрешенный переход $t_{2u}(\pi) - e_g$ с пиком при 2.5 эВ; относительно более интенсивный дипольно-разрешенный переход $t_{1u}(\pi) - e_g$ с пиком при 3.5 эВ.

Отметим, что теоретическая модель, развитая в работе [20], относится к номинально стехиометрическому LaMnO_3 . Однако для манганитов, как и для многих других 3d-оксидов, характерно наличие нестехиометрии для всех подрешеток, в частности, кислородной нестехиометрии с зарядовой компенсацией дырками типа Mn^{4+} и/или O^- . Модельные расчеты, проведенные в недавней работе [18], показывают, что перенос заряда с участием таких дырок может приводить к заметному вкладу в низкочастотный оптический отклик в области вблизи 1.5 эВ.

Интерпретация оптического отклика нестехиометрического La_xMnO_3 или легированных манганитов типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ существенно усложняется из-за появления сильных зарядовых флуктуаций и разделения фаз, предполагающих наличие сильных внутренних электронных неоднородностей. Эти на-

наноскопические неоднородности в простейшем приближении могут быть представлены как система металлоподобных капель, порожденных легированием или вакансиями, которые распределены в изолирующей матрице. При этом неоднородная текстура объемных кристаллов может существенно отличаться от текстуры пленок, где необходимо учитывать наличие градиента напряжений по толщине пленки. Мы хотели бы подчеркнуть, что оптические свойства нестехиометрических или легированных манганитов должны описываться с учетом этих неоднородностей как одного из важнейших факторов формирования оптического отклика.

Наноскопически неоднородные среды во многом существенно отличаются по своим свойствам от однородных. В оптических и магнитооптических спектрах их специфика проявляется в виде так называемых геометрических резонансов — максимумов поглощения, не имеющих аналога в однородных системах и отражающих дискретную структуру спектра возбуждений собственных электромагнитных мод малой частицы. Для полуколичественного описания этих особенностей обычно используют теорию эффективной среды [21, 22], которая является аналогом известного в физике неупорядоченных систем приближения когерентного потенциала и хорошо «работает», когда размер частицы меньше длины волны света. В этом случае преобладающим становится собственное поглощение частиц, а рассеянием света частицами, как правило, пренебрегают. При этом эффективная диэлектрическая проницаемость ε_{eff} определяется из выражения вида

$$\left\langle \sum_i p_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff} + L_i(\varepsilon_i - \varepsilon_{eff})} \right\rangle = 0, \quad (1)$$

где ε_i , p_i , L_i — диэлектрическая проницаемость, объемная доля и деполаризационные факторы частиц i -го сорта, форма которых предполагается эллипсоидальной, угловые скобки означают усреднение по ориентациям частиц, их размерам, форме и т. д.

Уже в этом простейшем варианте теория эффективной среды успешно описывает [23] известные спектральные зависимости оптической проводимости легированного манганита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при различной степени легирования [16]. Тем не менее модель «однородных металлических капель» (1) в диэлектрике чрезвычайно проста и рассчитана лишь на полуколичественное описание основных свойств оптического отклика неоднородной системы. В общем случае следует ожидать заметного разброса включений как по форме, размерам, так и по вну-

тренней структуре, в частности, друдевским параметрам. Очевидно, что металлоподобные включения в диэлектрике практически всегда будут иметь некоторый граничный переходный слой с параметрами, не характерными как для диэлектрика, так и для металла. Все эти факторы могут приводить к более сложной структуре геометрического резонанса (неоднородное уширение или даже «расщепление» резонанса). Одной из известных моделей эффективной среды, позволяющей учесть неоднородную структуру включений, является модель «двухслойных» включений Шенга [24]. В этой модели на место диэлектрической проницаемости i -й компоненты смеси в (1) подставляется модифицированное выражение

$$\hat{\varepsilon}_i = \varepsilon_{out} \frac{(\varepsilon_{in} - \varepsilon_{out})(fL_i^{out} - L_i^{in} - f) - \varepsilon_{out}}{(\varepsilon_{in} - \varepsilon_{out})(fL_i^{out} - L_i^{in}) - \varepsilon_{out}}, \quad (2)$$

где индексы «*in*», «*out*» относятся соответственно к ядру и оболочке составной частицы, f — отношение объемов внутренней и внешней оболочек.

Для иллюстрации роли эффектов электронной неоднородности мы применили формализм эффективной среды для описания полученных нами спектральных и температурных зависимостей оптической плотности нестехиометрических манганитов на примере толстой пленки $\text{La}_{0.83}\text{MnO}_3$. На рис. 9 представлены расчетные спектральные зависимости оптической проводимости $\sigma = (\omega/4\pi) \text{Im}\varepsilon$ и оптической плотности $D = \ln(1/t)$ этой пленки, рассматриваемой как система типа диэлектрического манганита с различной концентрацией p наноскопических металлоподобных включений сферической формы, диэлектрическая проницаемость которых описывалась формулой Друде:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}.$$

Оптическая проводимость стехиометрического диэлектрического манганита LaMnO_3 (рис. 9а) моделировалась суперпозицией лоренцианов с центрами при $\omega_1 = 2.3$ эВ, $\omega_2 = 5.0$ эВ, $\omega_3 = 6.5$ эВ, что хорошо воспроизводит экспериментальные данные работ [13–15]. Расчетный спектр оптической плотности пленки $\text{La}_{0.83}\text{MnO}_3$ при 295 К (рис. 9б, кривая 1с) соответствует простой модели «однородных металлических капель» (1) с концентрацией $p = 0.2$, плазменной частотой $\omega_p = 3.8$ эВ, скоростью релаксации $\gamma = 1.3$ эВ и $\varepsilon_\infty = 1$. Кривые 1а, 1б соответствуют более реальной модели неоднородных двухслойных включений (2) с той же общей концентрацией, но состоящих из сердцевин с объемной долей

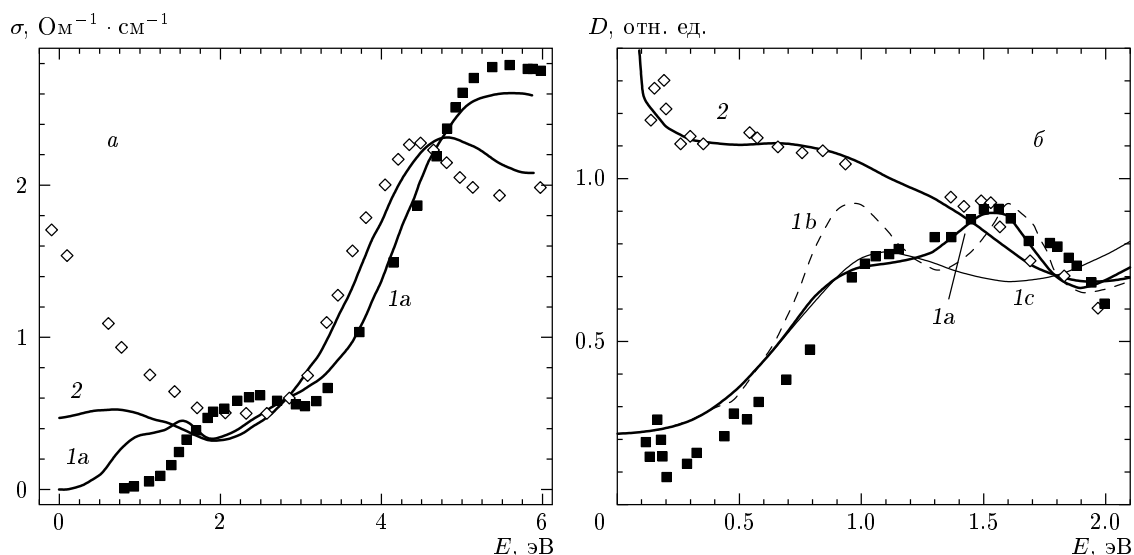


Рис. 9. Результаты моделирования высокотемпературного ($T = 295$ К, кривые 1a,b) и низкотемпературного ($T = 80$ К, кривая 2) оптического отклика пленки $\text{La}_{0.83}\text{MnO}_3$ в приближении эффективной среды с двухслойными включениями. а) Рассчитанные спектры оптической проводимости с объемом квазиметаллической фазы $p = 0.2$ (кривая 1a) и $p = 0.7$ (кривая 2). Для сравнения показаны экспериментальные данные для родственной системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (квадраты — $x = 0$, ромбы — $x = 0.3$) при 295 К [16]. б) Рассчитанные спектры оптической плотности с широким (1a) и узким (1b) спектром флуктуаций неоднородности. Кривая 1c — расчетный спектр в модели однородных включений. Квадраты и ромбы — экспериментальные данные для пленки $\text{La}_{0.83}\text{MnO}_3$ при 295 и 80 К

$f = 0.3$ и относительно «хорошими» металлическими свойствами ($\varepsilon_{1\infty} = 1$, $\omega_{1p} = 4.7$ эВ, $\gamma_1 = 0.05$ эВ и $\gamma_1 = 0.01$ эВ соответственно для кривых 1a и 1b) и оболочки из относительно «плохого» металла ($\varepsilon_{2\infty} = 2.5$, $\omega_{2p} = 3.0$ эВ, а $\gamma_2 = 1.1$ эВ и $\gamma_2 = 0.7$ эВ соответственно для кривых 1a и 1b). Один геометрический резонанс в случае «однородного» включения «расщепляется» на два в случае неоднородного двухслойного включения, причем этот эффект особенно ярко выражен для относительно малых значений эффективного параметра релаксации γ , описывающего, в том числе, и разброс включений по их структуре, т. е. конкретную текстуру материала. Кривая 1a достаточно хорошо описывает экспериментальные данные оптической плотности пленки в высокотемпературной области, что позволяет использовать соответствующие параметры в качестве исходных для моделирования температурных и концентрационных эффектов. Очевидно, что в общем случае все параметры модельной неоднородной электронной структуры могут существенно зависеть от температуры. Если предположить наличие двойного обмена для металлических включений, то ферромагнитное упорядочение ниже T_C должно сопровождаться «металлизацией» с ростом плазменной частоты и объемной доли включений за счет вытесне-

ния «энергетически невыгодной» диэлектрической фазы. Разделение этих двух эффектов — «электронного» и «объемного» в модели эффективной среды — представляет определенные трудности и требует более детальных экспериментальных исследований. Ниже для простоты мы ограничились учетом только «объемного» эффекта. Кривая 2 (рис. 9б) была рассчитана при параметрах $p = 0.7$, $f = 0.65$, $\omega_{1p} = 3.2$ эВ, $\gamma_1 = 0.8$ эВ, $\varepsilon_{1\infty} = 1$ и $\omega_{2p} = 1.9$ эВ, $\gamma_2 = 2.0$ эВ, $\varepsilon_{2\infty} = 1$. Другими словами, мы предположили резкое увеличение объемной доли металлических капель, вследствие чего для кривой 2 металлические свойства проявляются более отчетливо, чем для кривых 1a, 1b. Легко видеть, что кривая 2 хорошо моделирует экспериментальный спектр оптической плотности пленки при $T = 80$ К, что позволяет рассматривать «объемный» эффект как один из важнейших факторов, определяющих температурное поведение низкоэнергетического спектрального отклика легированных манганитов. Спектральная особенность вблизи 0.2 эВ, хорошо видимая как при комнатной, так и при азотной температуре, может быть связана с разрешенными электродипольными переходами с переносом заряда в дырочных центрах MnO_6^{8-} , где, согласно оценкам работы [18], энергия переноса заряда составляет малую величину

ну порядка 0.2 эВ. Отметим, что реально наблюдаемый оптический отклик неоднородной системы может представлять собой и сложный эффект перекрытия электронных переходов с геометрическими резонансами. Известно [22], что интерференция между геометрическим и электронным резонансами может приводить к возникновению довольно сложной формы результирующего спектра поглощения и спектра ТКЕ, весьма чувствительной даже к малым изменениям как характера неоднородности, так и электронного перехода. В частности, возможно наблюдение эффектов возгорания запрещенных или слабых разрешенных переходов. Эффекты интерференции геометрических и электронных резонансов в манганитах могут проявляться и в области 1.5–2.0 эВ благодаря запрещенному переходу с переносом заряда $t_{1g}(\pi) - e_g$.

Таким образом, модель эффективной среды позволяет в целом правильно передать как основные спектральные особенности нестехиометрических манганитов, так и их зависимость от концентрации вакансий, температуры, от структуры электронной неоднородности в целом. Сравнение оптического отклика нестехиометрических манганитов L_xMnO_3 с данными различных экспериментальных исследований спектрального отклика легированных манганитов типа $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ в рамках простой модели эффективной среды позволяет сделать важнейшие заключения об относительно универсальном характере их электронно-неоднородного состояния и, кроме того, о неустойчивости системы $LaMnO_3$ относительно образования электронной неоднородности. Действительно, оптический отклик всего широкого набора исследуемых пленок LХМО в среднем ИК-диапазоне в области взаимодействия света с носителями заряда прямо указывает на существование электронной неоднородности типа металлических капель в изолирующей матрице. Так, в пленке $La_{0.9}MnO_3$ наблюдается оптический отклик, типичный для перехода изолятор–металл (рис. 7а), несмотря на то что электросопротивление этой пленки велико и имеет полупроводниковый характер (рис. 8). Рост магнитопоглощения для пленки $La_{0.95}MnO_3$ при $T < 100$ К (рис. 7б) демонстрирует, что и в этой пленке имеются металлические капли. Размер капель, занимаемый ими объем и пространственная картина неоднородности будут зависеть не только от числа акцепторов — вакансий La, Mn, — но и от числа доноров — кислородных вакансий, наличие которых приводит к частично компенсированному состоянию [25].

Обращает на себя внимание различие в зави-

симостях величин МТ и МР от температуры Кюри пленок. При уменьшении T_C^* магнитосопротивление пленок увеличивается и достигает максимума величиной около 45 % для пленки с $x = 0.90$ ($T_C^* = 125$ К). По-видимому, для этого состава близок порог перколяции. Магнитопропускание, наоборот, убывает при уменьшении T_C^* . Такое различие поведения МТ и МР связано с тем, что данные по сопротивлению являются усредненными по образцу. Магнитосопротивление мало для капель малого размера. При исследовании магнитопропускания наблюдается изменение пропускания в отдельных областях (каплях). Выше порога перколяции при появлении односвязной металлической области переход изолятор–металл вблизи T_C^* сопровождается большим эффектом магнитопропускания (рис. 7б). Вместе с тем, эффект МТ весьма чувствителен к каплям малого размера. Так, магнитосопротивление для состава с $x = 0.95$ уже отсутствует при $T > 80$ К, а магнитопропускание для этого состава имеет заметную величину. Однако максимум магнитопропускания для этого состава не достигается, что означает, что переход изолятор–металл возможен при $T < 80$ К. Температурная область существования металлических капель совпадает с существованием ТКЕ, т. е. с ферромагнитным упорядочением, поэтому металлические капли являются ферромагнитными.

Как видно из температурной зависимости ТКЕ, для пленки с $x = 0.83$ меньшей толщины (30 нм) температура Кюри составляет 100 К, что почти в три раза ниже, чем T_C толстой пленки (200 нм) того же состава ($T_C^* = 264$ К). Это, вероятно, связано с уменьшением объема и общей доли ферромагнитных областей в тонкой пленке вследствие сильных напряжений сжатия в системе пленка–подложка. Из-за малой толщины пленки с $x = 0.83$ (30 нм) магнитопропускание не наблюдается.

Сравнивая оптические свойства эпитаксиальных пленок La_xMnO_3 в видимом и ИК-диапазонах с поведением манганитов типа $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, следует еще раз подчеркнуть относительно универсальный характер разделения фаз и свойства неоднородной электронной структуры в системах нестехиометрического состава и с неизоэлектронным легированием. Похоже, что система $LaMnO_3$ неустойчива относительно образования флуктуаций металлической ферромагнитной фазы, которая стабилизируется образованием вакансий в La-подрешетке или гетероэлектронным легированием.

Как уже отмечалось выше, появление тонкой структуры спектров нестехиометрического LХМО

в достаточно широкой области с центром вблизи 1.7 эВ и особенности ее спектральных, концентрационных и температурных зависимостей могут быть связаны с эффектами «расщепления» геометрических резонансов, а также интерференцией геометрического и электронного резонансов. Тонкая структура широкой полосы изменяется с концентрацией вакансий, температурой и толщиной пленки. Образование вакансий Mn при $x > 1$, когда состав системы, по-видимому, близок к стехиометрическому, приводит к сглаживанию тонкой структуры (рис. 5). И наоборот, увеличение содержания вакансий La сопровождается заметным обострением тонкой структуры вместе с постепенным сдвигом спектрального центра тяжести к низким энергиям, подобно эффекту гетеровалентного легирования в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [16]. Мы полагаем, что оптические данные, полученные в видимом и ближнем ИК-диапазонах, отражают как эффекты неоднородного уширения геометрического резонанса вплоть до его расщепления на несколько резонансов, так и эффекты спектрального перекрытия геометрических и электронных резонансов в условиях флуктуирующих низкосимметричных кристаллических полей, приводящих к снятию запрета с электронного СТ-перехода $t_{1g}(\pi)-e_g$ и расщеплению вырожденных начального и конечного состояний центра MnO_6 . Низкосимметричное кристаллическое поле в пленках LXMO может быть связано и с неоднородностью, вызванной нестехиометрией, и с напряжениями в пленке из-за несоответствия параметров пленки и подложки. Наиболее существенное усиление и разрешение тонкой структуры наблюдается в тонкой пленке $\text{La}_{0.83}\text{MnO}_3$ (вставка на рис. 6), которая примерно в 7 раз тоньше толстой пленки с более сглаженным спектром. Этот экспериментальный факт вполне закономерен, если учесть более широкий спектр флуктуаций электронных неоднородностей в толстой пленке по сравнению с тонкой пленкой, где градиент напряжений со стороны подложки является селективным фактором, способствующим сужению спектра флуктуаций неоднородности. В представленной выше простой модели двухслойных включений уменьшение эффективных параметров релаксации γ , напрямую связанных с флуктуациями в системе изолятор–металл, позволяет моделировать переход от толстой к тонкой пленке (кривые 1a и 1b на рис. 9), сопровождающийся расщеплением неоднородно-уширенного геометрического резонанса.

Таким образом, анализ оптического отклика пленок манганитов лантана позволяет изучать не толь-

ко отклонения от стехиометрии и объемный баланс изолятор–металл, но и более тонкие детали электронно-неоднородной текстуры, а также влияние различных внешних факторов. Увеличение концентрации вакансий La приводит не только к появлению тонкой структуры на фоне широкой полосы поглощения при 1.7 эВ, но и к значительному росту и сдвигу положения основного максимума ТКЕ, свидетельствующему об изменении соотношения количества магнитоактивных ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} .

Следует заметить, что появление в неоднородной системе геометрических резонансов будет приводить и к существенной модификации магнитооптических спектров [26]. Детальный анализ спектров ТКЕ пленок нестехиометрических манганитов как наноскопически неоднородных систем является предметом для отдельного рассмотрения.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение оптических и магнитооптических свойств эпитаксиальных пленок La_xMnO_3 с дефицитом и избытком лантана ($0.83 \leq x \leq 1.10$) в видимом и ИК-диапазонах и их сравнение с поведением систем типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ указывает в пользу универсального характера разделения фаз и свойств неоднородной электронной структуры в системах нестехиометрического состава и с неизовалентным легированием. Показано, что оптический и магнитооптический отклики системы La_xMnO_3 определяются не только номинальной концентрацией вакансий, но и сильно зависят от внутренней наноскопической металл-диэлектрической текстуры, которая, в свою очередь, зависит от состава, температуры и толщины пленки. Дана количественная интерпретация спектральных, концентрационных и температурных зависимостей оптической плотности в рамках теории эффективной среды. Обнаружена и исследована тонкая структура полосы фундаментального поглощения La_xMnO_3 , происхождение которой связывается с расщеплением геометрического резонанса, а также с интерференцией геометрического и электронного резонансов в неоднородной системе с разделением фаз. Сравнение оптических свойств пленок La_xMnO_3 с различной степенью нестехиометрии ($0.83 \leq x \leq 1.10$) позволяет предположить, что даже номинально стехиометрический состав с $x = 1.0$ представляет собой систему, неустойчивую относительно образования электронных неоднородностей.

Авторы выражают благодарность А. В. Королеву за магнитные измерения и Н. Г. Бебенину за полезное обсуждение.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦНТП (контракт № 40.012.1.1.1153-14/02), РФФИ (проекты 01-02-96404, 02-02-16429, 02-03-33258), Министерства образования РФ (проект Е00-3.4-280) и CRDF (грант REC-005).

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Ferris, L. Brohan, M. Ganne et al., *Eur. J. Sol. St. Inorg. Chem.* **32**, 131 (1995).
2. N. N. Loshkareva, N. I. Solin, Yu. P. Sukhorukov et al., *Physica B* **293**, 390 (2001).
3. E. A. Gan'shina, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 2857 (2000).
4. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Е. А. Ганьшина и др., *ЖЭТФ* **119**, 533 (2001).
5. Э. Л. Нараев, *УФН* **166**, 833 (1996).
6. Amian Biswas, M. Rajeswari et al., *Phys. Rev. B* **63**, 184424 (2001).
7. A. A. Bosak, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **211**, 61 (2000).
8. E. A. Balykina, E. A. Gan'shina, and G. S. Krinchik, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **93**, 1879 (1987).
9. E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
10. E. A. Balykina, E. A. Gan'shina, G. S. Krinchik, and A. Yu. Trifonov, *J. Magn. Magn. Mat.* **117**, 259 (1992).
11. J. F. Lawler, J. G. Lunney, and J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys. Lett.* **65**, 3017 (1994).
12. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, В. Е. Архипов и др., *ФТТ* **41**, 475 (1999).
13. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Е. В. Мостовщикова и др., *ЖЭТФ* **121**, 412 (2002).
14. T. Arima, Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jap.* **64**, 2488 (1995).
15. Y. Okimoto, T. Katsufui, T. Ishikawa et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 109 (1995); Y. Okimoto, T. Katsufui, T. Ishikawa et al., *Phys. Rev. B* **55**, 4206 (1997).
16. K. Takenaka, K. Iida, Y. Sawaki, and Y. Morimoto, *J. Phys. Soc. Jap.* **68**, 1828 (1999).
17. J. H. Jung, K. H. Kim, T. W. Noh et al., *Phys. Rev. B* **57**, R11043 (1998).
18. N. N. Kovaleva, J. L. Gavartin, A. L. Shluger et al., E-print archives, cond-mat/0108207.
19. I. B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds (Introduction to the Theory)*, Wiley, New York (1996).
20. A. S. Moskvina, E-print archives, cond-mat/0111198.
21. D. J. Bergman and D. Stroud, *Sol. St. Phys.* **46**, 148 (1992).
22. Walt A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
23. А. С. Москвин, Е. В. Зенков, Ю. Д. Панов и др., *ФТТ* **44**, 1452 (2002).
24. Ping Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 60 (1980).
25. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979), с. 416.
26. T. K. Xia, P. M. Hui, and D. Stroud, *J. Appl. Phys.* **67**, 2736 (1990).