

ЭВОЛЮЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ CaMnO_3 ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ ИОНОВ Mn ИОНАМИ Mo

Е. В. Мостовщикова*, С. В. Наумов, А. А. Мажнев, Н. И. Солин, С. В. Телегин

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 25 июня 2013 г.

Изучены спектры отражения, оптической плотности и оптической проводимости в широком спектральном интервале и электросопротивление поликристаллов $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ с $x \leq 0.07$. Замещение ионов Mn^{4+} ионами Mo^{6+} приводит к сильному уменьшению первой высокоэнергетической фононной полосы, связанной с колебаниями в октаэдре MnO_6 . В $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ с $x \leq 0.04$ обнаружено появление носителей заряда зонного типа, а в $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$ наблюдается локализация носителей, которая усиливается при $T < 160$ К, т. е. при переходе из парамагнитного состояния в антиферромагнитное с орбитальным упорядочением и моноклинной структурой. В спектре оптической проводимости $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$ обнаружено сильное смещение полос фундаментального поглощения, что связывается с изменением зонной структуры вследствие уменьшения величины расщепления $3d$ -уровней Mn в кристаллическом поле.

DOI: 10.7868/S004445101402014X

1. ВВЕДЕНИЕ

Манганиты на основе CaMnO_3 с электронным допированием активно изучаются в связи с тесной взаимосвязью магнитной, орбитальной, зарядовой и кристаллической подсистем, выраженной богатством фазовых диаграмм и разделением фаз (см. обзор [1] и ссылки в нем). Исходный CaMnO_3 является изолятором с G -типом антиферромагнитного упорядочения, температурой Нееля $T_N = 110$ К и электронной конфигурацией ионов Mn^{4+} (d^3) — ($t_{2g}^3 e_g^0$), т. е. все e_g -состояния свободны. При введении электронов носители заряда заполняют пустую e_g -зону и возникают ионы Mn^{3+} . Среди работ, посвященных изучению электронно-допированных манганитов на основе CaMnO_3 , большая часть работ направлена на изучение влияния замещения ионов Ca трехвалентными ионами редкоземельных элементов (РЗ), и имеется лишь небольшое число работ, в которых рассматриваются манганиты с замещением ионов Mn пяти- и шестивалентными ионами, например, Mo, W, Ru, V и др. [2–7]. Многие авторы указывают на сходство свойств манганитов с замещением ионов Ca и Mn: в обоих случаях иновалентное замещение приводит к уменьшению сопротив-

ления во всем температурном интервале, появлению металлического характера проводимости в парамагнитной области и к появлению антиферромагнитного упорядочения C -типа. Однако для выводов об изменениях в электронной подсистеме, происходящих при допировании, недостаточно изучения только транспортных свойств. Эти данные следует дополнить информацией об изменениях, происходящих с зонной структурой. Такая информация может быть получена при исследовании оптических свойств в области фундаментального поглощения и вблизи края поглощения. Оптические исследования дают информацию о ширине запрещенной зоны и переходах, формирующих край оптического поглощения. Оптические свойства в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне совместно с данными электрических свойств позволяют также выявить фазовое расслоение в электронной подсистеме, как это было показано в работе [8].

При изучении оптических свойств монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ было показано, что край фундаментального поглощения соответствует $E_g = 1.55$ эВ и определяется прямыми переходами, полосы интенсивного межзонного поглощения при энергиях 2.2 эВ и 3.1 эВ объясняются переходами $O(2p) \rightarrow \text{Mn}(e_g)\uparrow$ и $O(2p) \rightarrow \text{Mn}(t_{2g})\downarrow$, рост поглощения выше 4.5 эВ связан с переходами $O(2p) \rightarrow \text{Mn}(e_g)\downarrow$

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

[9]. При замещении ионов Ca^{2+} ионами La^{3+} наблюдаются некоторое понижение интенсивности полос при энергии 2–3 эВ и небольшое смещение полосы при $E = 3.1$ эВ в сторону больших энергий, пик при $E = 2.2$ эВ размывается, а его низкоэнергетическое крыло, чувствительное к допированию, смещается в сторону меньших энергий [10].

Из анализа оптических свойств (спектров отражения и поглощения) в средней ИК-области было показано, что при комнатной температуре для CaMnO_3 спектры отражения имеют вид, характерный для материалов с полярной проводимостью и в спектре оптической проводимости существует полярная полоса при энергии 0.7–0.8 эВ [9]. Замещение ионов Ca ионами La или Ce выше 2.5 % приводит к квазидрудевскому характеру спектра отражения, характерному для взаимодействия света со свободными (зонными) носителями заряда, и переход от полярной проводимости к зонной коррелирует с изменениями в магнитной подсистеме [11]. Из подгонки теоретических спектров отражения к экспериментальным определены время релаксации зонных носителей $\tau \sim 10^{-15}$ – 10^{-16} с, эффективная масса носителей заряда $m^* \sim 2 - 3m_0$ и сделана оценка ширины зоны проводимости, порядка 1 эВ, величина которой указывает на d -характер зоны проводимости [12].

В настоящей работе исследуются оптические свойства поли- и монокристаллов $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ с $x \leq 0.07$: спектры оптической проводимости в видимом диапазоне, полученные методом эллисометрии, и спектры оптической плотности (аналог спектров поглощения) и отражения в ближнем и среднем ИК-диапазонах и проводится сравнение с данными для манганитов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$. Цель работы — изучить влияние электронного допирования манганитов на основе CaMnO_3 при замещении ионов Mn^{4+} ионами Mo^{6+} на зонную структуру, фононный спектр и носители заряда. Оптические свойства в области межзонного поглощения (1–5 эВ) исследуются при комнатной температуре ($T = 295$ К), т. е. в парамагнитной фазе, а в области взаимодействия света с носителями заряда ($E < 1$ эВ) и с кристаллической решеткой ($E < 0.1$ эВ) — при $T = 295$ К и при $T = 80$ К — температуре, соответствующей состоянию антиферромагнитного упорядочения.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследуются поликристаллы $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ с $x = 0, 0.02, 0.04, 0.07$, полученные

методом твердофазного синтеза из стехиометрических CaO , MnO_2 и MoO_3 . Твердофазный синтез проводился по следующим этапам: отжиг в течение 50 ч при температуре 790–900 °С с промежуточными перетирками, затем отжиг при $T = 900$ – 1150 °С в течение 8 ч, затем при $T = 1150$ °С в течение 8 ч с последующей перетиркой. После этого прессовались таблетки и окончательный отжиг проводился при температуре 1375 °С в течение 8 ч. Охлаждение поликристаллов до комнатной температуры проводилось со скоростью 1 °С/ч.

Для одного из составов, а именно $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$, был выращен монокристалл методом плавающей зоны с радиационным нагревом. Заготовкой служил поликристалл, приготовленный по методике, описанной выше.

По данным рентгенофазного анализа все образцы были однофазными. Параметры орторомбической кристаллической структуры, измеренные при комнатной температуре, представлены в табл. 1 и согласуются с данными, приведенными в работе [3].

Оптическая поверхность поликристаллов для измерений спектров отражения и оптической проводимости изготавливалась путем вальцевания на гладкой стеклянной пластине. Для измерения спектров оптической плотности были приготовлены композиты из порошков исследуемых манганитов массой 2 мг и CsI массой 300 мг, спрессованных в виде таблетки диаметром около 10 мм и толщиной около 1 мм под давлением 0.9 ГПа.

Спектры отражения $R(E, T)$ поликристаллов измерялись в интервале энергий $E = 0.04$ – 1.2 эВ при $T = 295$ К и $T = 80$ К. Температурные зависимости отражения измерялись в режиме нагрева с предварительным охлаждением со скоростью 2–3 К/мин.

Спектры оптической плотности измерялись в интервале $E = 0.05$ – 1.0 эВ при $T = 295$ К и $T = 80$ К. Оптическая плотность

$$D(E, T) = \ln(1/t(E, T)),$$

где t — пропускание света образцом, является аналогом коэффициента поглощения

$$\alpha(E, T) = (1/d) \ln[(1 - R(E, T))^2/t(E, T)]$$

без учета толщины d и коэффициента отражения R образца. Спектры оптической плотности позволяют качественно проанализировать вид спектров поглощения и их эволюцию с температурой и уровнем допирования. Спектры пропускания света измерялись на автоматизированном инфракрасном спектрометре с призмным монохроматором.

Таблица 1. Параметры решетки (a, b, c) и объем элементарной ячейки на формульную единицу (V) поликристаллов $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ при $T = 295$ К

Содержание Мо x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å} (b/\sqrt{2}, \text{Å})$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0	5.2737	7.4596 (5.275)	5.2766	51.89
0.02	5.2848	7.4724 (5.284)	5.2842	52.17
0.04	5.2913	7.4835 (5.292)	5.2930	52.40
0.07	5.3069	7.4949 (5.300)	5.3047	52.79

Спектры оптической проводимости $\sigma(E)$ поликристалла $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ и монокристалла $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$ были получены эллипсометрическим методом в области энергий 0.06–5.0 эВ при температуре $T = 295$ К. В случае монокристалла измерения были выполнены на чистой отражающей поверхности скола монокристалла. Измерение оптических постоянных (показателей преломления n и поглощения k) выполнены на автоматическом эллипсометре.

Температурные зависимости электросопротивления измерялись в интервале температур 77–300 К стандартным 4-контактным методом в режиме нагрева.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Электросопротивление поликристаллов $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$

На рис. 1 показаны температурные зависимости сопротивления $\rho(T)$ поликристаллов $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ с $x = 0, 0.02, 0.04, 0.07$. Для манганитов с $x = 0, 0.02, 0.07$ сопротивление растет при охлаждении во всем измеренном температурном интервале. Для образцов с $x = 0.04$ в области температур $250 \text{ К} < T < 280 \text{ К}$ сопротивление уменьшается при охлаждении, а ниже $T = 250 \text{ К}$ — растет. В целом характер зависимости $\rho(T)$ со слабым металлическим ходом ($d\rho/dT > 0$) в области температур выше 150–200 К подобен тому, что наблюдалось в $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ с $x = 0.02, 0.04$ в работе [6] и в электронно-допированных манганитах с замещением ионов Са трехвалентными ионами (см. обзор [1] и ссылки в нем).

Наблюдаемое уменьшение сопротивления с ростом концентрации ионов Мо (при комнатной температуре в парамагнитной области) является ожидаемым вследствие неизовалентного допирования в

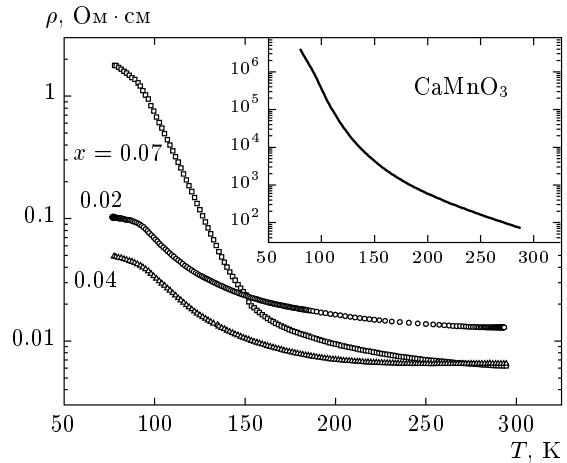


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления поликристаллов $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ с $x = 0.02, 0.04, 0.07$. На вставке — температурная зависимость электросопротивления поликристалла CaMnO_3

$\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$. Более высокая величина ρ для образца с $x = 0.07$ при низких температурах, так же как и более сильный рост сопротивления ниже $T \approx 160 \text{ К}$, является, возможно, следствием существования антиферромагнитной фазы C с моноклинной структурой и орбитальным упорядочением, которая начинает появляться вблизи концентрации $x = 0.07$, как видно из фазовой диаграммы, приведенной в работе [3]. Для манганита с $x = 0.07$ температура орбитального упорядочения T_{oo} составляет 160 К [3].

3.2. Оптические свойства $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ в парамагнитной области температур

Рассмотрим сначала эволюцию оптических спектров CaMnO_3 , происходящую при замещении ионов Мп ионами Мо, при комнатной температуре, т. е. в парамагнитном состоянии.

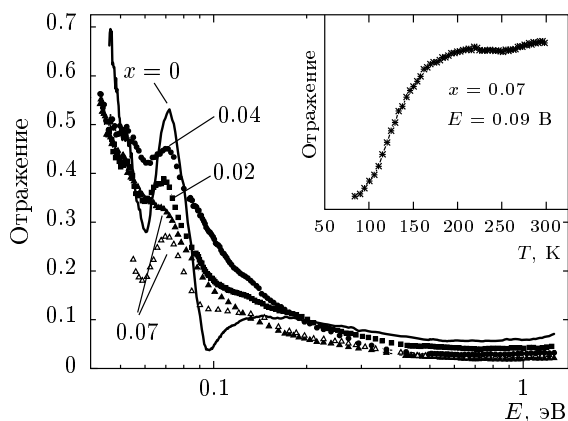


Рис. 2. Спектры отражения поликристаллов $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ с $x = 0, 0.02, 0.04, 0.07$, измеренные при $T = 295 \text{ K}$ (темные символы) и при $T = 80 \text{ K}$ (для $x = 0.07$, светлые символы). На вставке показана температурная зависимость интенсивности отраженного света, измеренная при энергии $E = 0.09 \text{ эВ}$, для образца с $x = 0.07$. На всех рисунках кривые, относящиеся к парамагнитной области температур, показаны темными символами

На рис. 2 представлены спектры отражения $R(E)$ поликристаллов $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ с $x = 0, 0.02, 0.04, 0.07$. В спектре отражения CaMnO_3 наблюдается интенсивная полоса отражения при $E = 0.07 \text{ эВ}$ ($\nu \approx 580 \text{ см}^{-1}$), связанная с набором сложных колебаний, при которых происходит смещение ионов Mn и O [13, 14]. Рост отражения при энергиях ниже 0.06 эВ связан с началом второй группы фононов, которые характеризуются преимущественно смещением ионов Ca [14]. Видно, что замещение ионов Mn приводит к сильному уменьшению интенсивности высокоэнергетической полосы, а величина отражения в области низкоэнергетической полосы уменьшается с ростом концентрации ионов Mo слабее. Наблюдаемые изменения полосы при $E = 0.07 \text{ эВ}$ могут объясняться большей (почти в 2 раза) массой иона Mo по сравнению с Mn. Подгонка спектров отражения с использованием модели простого осциллятора, в которой диэлектрическая проницаемость описывается выражением

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left[1 + \frac{(\omega_l^2 - \omega_t^2)}{(\omega_l^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \right],$$

где ω_l — частота продольных фононов, ω_t — частота поперечных фононов, γ — коэффициент затухания, позволила оценить частоты продольных $\omega_l = 1.39 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ($\nu_l = 743 \text{ см}^{-1}$) и поперечных $\omega_t = 0.97 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ($\nu_t = 515 \text{ см}^{-1}$) колебаний высо-

Таблица 2. Значения параметра затухания оптических фононов γ поликристаллов $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$, определенные из подгонки с использованием модели одного осциллятора

Содержание Mo x	0	0.02	0.04	0.07
Параметр затухания $\gamma, 10^{13} \text{ с}^{-1}$	1.2	2.7	3.4	3.9

коэнергетических оптических фононов, которые не меняются с допированием и совпадают со значениями, определенными для монокристалла CaMnO_3 в работе [9]. Коэффициент затухания γ увеличивается более чем в 3 раза при увеличении концентрации ионов Mo (см. табл. 2).

Кроме изменений в области взаимодействия света с кристаллической решеткой происходит изменение отражения в области энергий $E > 0.08 \text{ эВ}$, которое заключается в следующем. Допирование CaMnO_3 ионами Mo с $x = 0.02$ приводит к заполнению минимума перед первой фононной полосой. При этом коэффициент отражения монотонно растет при уменьшении энергии. Ранее подобный вид спектра отражения наблюдался в манганитах на основе CaMnO_3 , в которых ионы Ca замещались ионами La [11, 12], и объяснялся зонной проводимостью носителей заряда. Замещение Mn^{4+} ионами Mo^{6+} приводит к появлению носителей заряда — электронов. Отметим, что вид спектра отражения $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ очень близок к спектру отражения поликристалла $\text{Ca}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$, что свидетельствует о том, что в $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ носители заряда также движутся в узкой d -зоне.

Однако при дальнейшем увеличении концентрации ионов Mo ($x > 0.04$) не происходит усиление «зонного» вклада в спектре отражения, хотя номинальная концентрация ионов Mn^{3+} , которые отвечают за появление проводимости в CaMnO_3 , возрастает. Наоборот, величина отражения в спектральной области выше $E = 0.08 \text{ эВ}$ уменьшается. Это может быть связано с тем, что при замещении ионов Mn происходит разрыв цепочек Mn–O–Mn, и вследствие этого сужение d -зоны, по которой осуществляется перенос носителей. В результате, чем выше содержание ионов Mo, тем более локализованными оказываются носители. Более низкое сопротивление $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$ при комнатной температуре по сравнению с остальными исследованными манганитами не противоречит предположению о локализации носителей заряда, поскольку, как видно из зави-

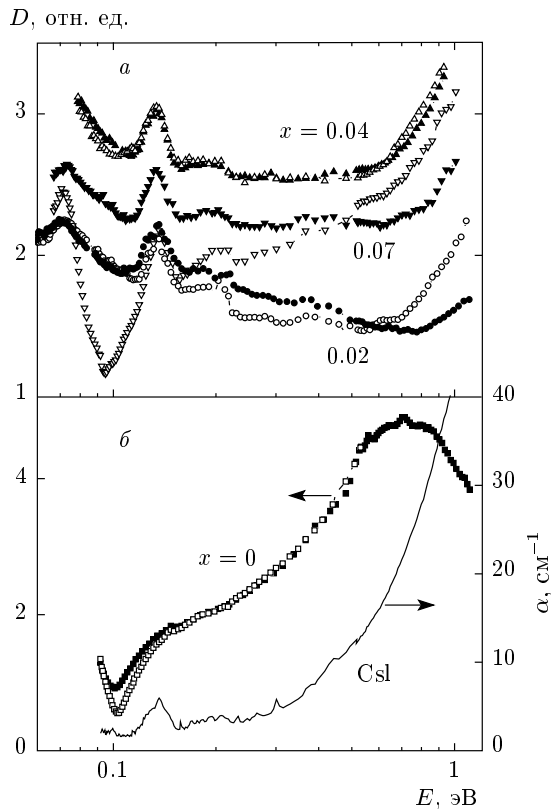


Рис. 3. *a* — Спектры оптической плотности поликристаллов $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ с $x = 0.02, 0.04, 0.07$; *b* — спектры оптической плотности поликристалла CaMnO_3 (левая ось) и спектр поглощения прессованного порошка CsI (правая ось). Темные символы — $T = 295 \text{ K}$, светлые символы — $T = 80 \text{ K}$

симостей $\rho(T)$, для образца с $x = 0.07$ сопротивление растет при охлаждении сильнее.

На рис. 3*a* показаны спектры оптической плотности $D(E)$ поликристаллов $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ с $x = 0.02, 0.04, 0.07$. Для сравнения на рис. 3*b* приведены спектры оптической плотности CaMnO_3 , взятые из работы [8]. В спектрах $D(E)$ CaMnO_3 и $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ наблюдается глубокий минимум при $E = 0.1 \text{ эВ}$. Рост оптической плотности с уменьшением энергии ниже 0.1 эВ связан с фоновым поглощением. Кроме полосы при 0.07 эВ ($\nu \approx 580 \text{ с}^{-1}$), которая хорошо видна для образцов с $x = 0.02$ и $x = 0.07$, соответствующей взаимодействию света с одним фононом, в спектрах оптической плотности видна довольно интенсивная полоса поглощения при $E = 0.135 \text{ эВ}$, которая, как видно из сравнения с рис. 3*b*, является результатом существования полосы в спектре поглощения прессованного порошка CsI .

Фоновые полосы в спектрах оптической плотности (рис. 3*a*) сосуществуют с вкладом от взаимодействия света с носителями заряда: для всех допированных образцов в интервале энергий $0.08\text{--}0.6 \text{ эВ}$ наблюдается рост оптической плотности (коэффициента поглощения) с уменьшением энергии. Подобный спектральный вид коэффициента поглощения характерен для материалов, в которых существует безактивационный перенос носителей заряда, т. е. существуют носители заряда зонного типа.

Наиболее сильный рост оптической плотности с уменьшением энергии наблюдается для $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ с $x = 0.02$, а наиболее слабый — для образца с $x = 0.07$. Это согласуется со спектрами отражения исследуемых манганитов (рис. 2). Отметим, что в электронно-допированных манганитах $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ подобный зонный вклад в спектрах $D(E)$ не наблюдался [8].

В высокоэнергетической области спектра (выше $0.6\text{--}0.8 \text{ эВ}$) также наблюдается рост оптической плотности. Ранее при изучении спектров оптической проводимости монокристалла CaMnO_3 мы определили, что край фундаментального поглощения формируется прямыми межзонными переходами, и ширина запрещенной зоны $E_g = 1.55 \text{ эВ}$ [9]. В области энергий $E < E_g$ в CaMnO_3 существует полоса при 0.7 эВ (см. рис. 3*b*), которую мы связали с поглощением малыми электростатическими поляронами [9]. Однако в спектрах оптической плотности манганитов с Mo подобная полоса явно не видна. Как видно на рис. 3*a*, в результате замещения ионов Mn ионами Mo происходит смещение начала роста кривой $D(E)$ в высокоэнергетической части спектра в сторону меньших энергий от 0.8 эВ для образца с $x = 0.02$ до $x = 0.6 \text{ эВ}$ для манганитов с $x = 0.04$ и $x = 0.07$. Поскольку эти энергии существенно меньше E_g , данное смещение связано не с изменением ширины запрещенной зоны при допировании, а, возможно, с изменением энергии активации E_a поляронов, которая определяет положение максимума поляронной полосы ($E_{max} = 4E_a$) [9].

На рис. 4 приведены спектры оптической проводимости $\sigma(E)$ поликристалла $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ и монокристалла $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$, измеренные при комнатной температуре. Здесь же для сравнения показан спектр $\sigma(E)$ монокристалла CaMnO_3 , взятый из работы [9]. Видно, что допирование ионами Mo 2% приводит к незначительному понижению интенсивности полосы при $E = 3.1 \text{ эВ}$ и к сильному уменьшению интенсивности полосы при $E = 2.2 \text{ эВ}$. Напомним, что полоса фундаментального поглощения, центрированная при $E = 2.2 \text{ эВ}$,

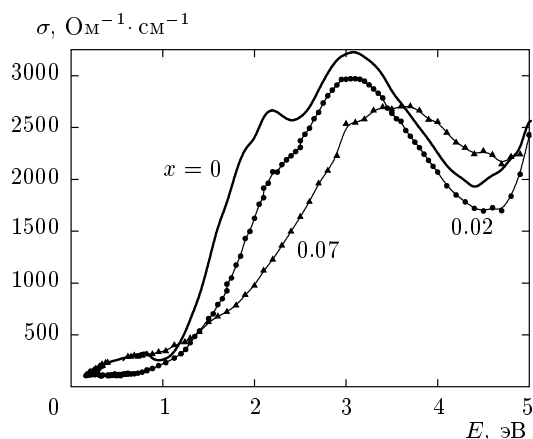


Рис. 4. Спектры оптической проводимости $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ с $x = 0, 0.02, 0.07$, измеренные при комнатной температуре

связывается нами с переходами $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn}(e_g)\uparrow$. Уменьшение интенсивности данной полосы может быть следствием того, что при неизоэлектронном допировании ионами Mo^{6+} в $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ происходит частичное заполнение $e_g\uparrow$ -уровня Mn. Такое же изменение спектров $\sigma(E)$ наблюдалось в $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.05\text{--}0.20$ [10]. Однако, в отличие от $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$, низкоэнергетическое крыло полосы при $E = 2.2$ эВ в $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ не размывается в сторону низких энергий.

Для манганита $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$ вид спектра $\sigma(E)$ сильно отличается от вида спектра для CaMnO_3 и $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$. Низкоэнергетическая полоса смещается в сторону меньших энергий и проявляется только как «плечо» при $E = 1.5$ эВ на низкоэнергетическом крае высокоэнергетической полосы, а высокоэнергетическая полоса смещается в сторону больших энергий, и ее максимум находится при $E = 3.5$ эВ. Такое изменение положения полосы фундаментального поглощения, возможно, связано с изменениями в электронной структуре, а именно, с уменьшением величины расщепления $3d$ -уровней Mn в кристаллическом поле. В результате этого энергетический зазор между уровнями $\text{O}(2p)$ и $\text{Mn}(e_g)\uparrow$ уменьшается, а между $\text{O}(2p)$ и $\text{Mn}(t_{2g})\downarrow$ — увеличивается. Схематически изменение положения уровней ионов Mn^{4+} в $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ показано на рис. 5.

Отметим, что подобное смещение полосы при $E \approx 3$ эВ в высокоэнергетическую область спектра в $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ при увеличении концентрации ионов La с последующим превращением в полосу при $E = 4.6$ эВ в LaMnO_3 наблюдалось в работе

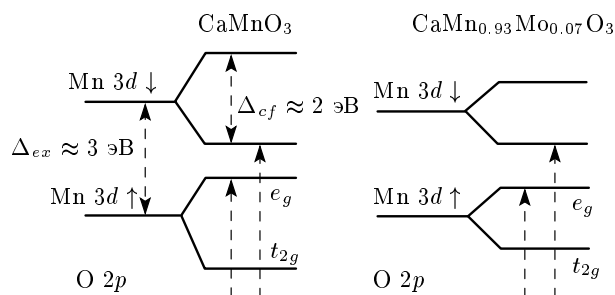


Рис. 5. Схема энергетических уровней ионов Mn и O, определяющих оптические переходы, вблизи уровня Ферми

[15]. Однако, поскольку в работе [15] спектры оптической проводимости были получены путем преобразований Крамерса–Кронига из спектров отражения, тонкие особенности спектра, в частности, полоса при $E = 2.2$ эВ и ее эволюция, не обнаружены и не обсуждаются.

В спектрах оптической проводимости $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$ в области ниже края фундаментального поглощения также наблюдается дополнительный малоинтенсивный пик при $E = 0.7$ эВ. Этот пик практически полностью совпадает с полосой в CaMnO_3 , которая связывалась с поглощением малыми электростатическими поляронами. В спектре оптической проводимости высокоэнергетический край спектра также может быть связан с краем данной полосы. Однако спектр отражения манганита, допированного ионами Mo 7%, не имеет поляронного вида. Возможно, это связано с тем, что поляроны не являются основными носителями заряда.

3.3. Оптические свойства $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ при низких температурах

Теперь рассмотрим, что происходит с оптическими спектрами $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ при охлаждении, т. е. при переходе в магнитоупорядоченное состояние.

Охлаждение поликристаллов $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ до $T = 80$ К не приводит к заметному изменению спектра отражения образцов с $x = 0.02$ и $x = 0.04$ в измеренном спектральном интервале (кривые $R(E)$ при $T = 80$ К для данных манганитов на рис. 2 не показаны), но приводит к уменьшению коэффициента отражения для образца с $x = 0.07$ в области энергий $E < 0.14$ эВ (рис. 2). На вставке к рис. 2 показана температурная зависимость отражения $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$, измеренная при энергии

$E = 0.09$ эВ, т. е. в минимуме перед фононным спектром. Измерение $R(T)$ в данном минимуме позволяет проследить изменения в системе носителей заряда с температурой. Видно, что при охлаждении отражение уменьшается, как в полупроводниках. В области высоких температур интенсивность отраженного света меняется слабо, а ниже $T \approx 160$ К — сильнее, что коррелирует с температурной зависимостью электросопротивления. Более сильное уменьшение отражения при понижении температуры ниже $T = 160$ К связано с орбитальным упорядочением, возникающим вблизи этой температуры [3].

В спектрах оптической плотности $D(E)$ охлаждение не приводит к заметным изменениям для образца с $x = 0.04$, а для манганита с $x = 0.02$ смещает точку начала роста в высокоэнергетической части спектра в сторону меньших энергий (от 0.8 эВ до 0.55 эВ), но в целом вид спектра $D(E)$ сохраняется (рис. 3а).

Иная ситуация наблюдается для манганита, содержащего 7% Мо. При уменьшении температуры кроме смещения начала роста в высокоэнергетической части спектра к более низким энергиям (как и для $x = 0.02$) наблюдается сильное уменьшение оптической плотности ниже 0.5 эВ. Исчезновение в спектре оптической плотности вклада от безактивационного переноса носителей заряда связано, вероятно, с сильной локализацией носителей заряда при переходе в состояние с орбитальным упорядочением, который происходит в манганите состава $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$ при $T = 160$ К [3]. Отметим, что в манганитах на основе CaMnO_3 , допированных ионами La, с $x = 0.10$ и $x = 0.12$, в которых имело место зарядовое и орбитальное упорядочение, также происходило уменьшение оптической плотности при охлаждении в области спектра вблизи фононов (при $E = 0.1$ эВ) [3], однако сам минимум менее глубокий, чем в $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$. В целом характер изменения оптической плотности в $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ с $x = 0.07$ с температурой согласуется с изменением коэффициента отражения.

Смещение начала роста оптической плотности к более низким энергиям, которое происходит в манганите допированном ионами Мо с $x = 0.07$ при охлаждении, может быть связано либо с уширением поляронной полосы при $E = 0.7$ эВ, либо с ее смещением в область меньших энергий из-за уменьшения энергии активации поляронов E_a , которые, однако, не являются основными носителями заряда в данных манганитах. Отметим, что сосуществование областей с разным типом проводимости в электронно-допированных манганитах на основе

CaMnO_3 указывалось в работе [8]. Данное неоднородное зарядовое состояние связано с сосуществованием фаз с разной кристаллической структурой — орторомбической $Pnma$ и моноклинной $P2_1/m$, при этом в областях с моноклинной кристаллической структурой при низких температурах происходит орбитальное упорядочение.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа спектров отражения $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ определены параметры высокоэнергетического фонона и показано, что замещение ионов Mn ионами Мо не влияет на частоту фонона, но приводит к существенному (почти в 3 раза) увеличению параметра затухания. Данные изменения связываются с большой массой вводимого иона Мо по сравнению с ионом Mn.

Данные электросопротивления и оптических свойств электронно-допированных манганитов $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ с $x \leq 0.07$ свидетельствуют о том, что замещение ионов Mn^{4+} ионами Mo^{6+} до $x = 0.04$ приводит к появлению носителей заряда — электронов, которые носят зонный характер, однако имеют низкую подвижность, как и в $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$. При допировании ионами Мо с $x = 0.07$ происходит локализация носителей заряда вследствие разрыва связей Mn–O–Mn и сужения d -зоны. Для образца $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$ при охлаждении ниже $T = 160$ К происходит усиление локализации носителей заряда, которое связано с переходом из парамагнитного состояния в антиферромагнитное с орбитальным упорядочением и моноклинной структурой.

В спектре оптической проводимости $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ наблюдаются изменения, которые для манганитов с $x < 0.07$ имеют такой же характер, что и в $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$: интенсивность полюс фундаментального поглощения при $E = 2.2$ эВ и $E = 3.2$ эВ уменьшается по сравнению с исходной для CaMnO_3 . При допировании ионами Мо с $x = 0.07$ происходят смещение низкоэнергетической полосы в сторону меньших энергий и сильное уменьшение ее интенсивности, а также смещение высокоэнергетической полосы в сторону больших энергий. Подобное изменение спектров связывается с уменьшением величины расщепления $3d$ -уровней Mn в кристаллическом поле, которое приводит к смещению уровней $\text{Mn}(e_g)\uparrow$ и $\text{Mn}(t_{2g})\downarrow$, на которые происходит межзонный переход с переносом заряда из $2p$ -состояний O.

Наблюдаемое сходство оптических свойств электронно-допированных манганитов на основе CaMnO_3 при замещении ионов Ca и ионов Mn указывает на то, что при малых уровнях допирования ионами Mo^{6+} (до $x \leq 0.04$) обрыв связей Mn–O–Mn не влияет на особенности зарядовой подсистемы.

Обнаружение в спектрах оптической плотности манганитов, допированных ионами Mo с $x = 0.02$ и $x = 0.04$, вклада от безактивационного переноса заряда (свободных носителей), который оказывается сильнее, чем в $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ при одинаковом номинальном содержании ионов Mn^{3+} , свидетельствует о том, что на параметры носителей заряда в замещенных Mn манганитах большее влияние оказывает беспорядок, связанный с различием размеров замещающего и замещаемого ионов, а не концентрация электронов, возникающих при допировании.

Авторы выражают благодарность Н. Н. Лошкаревой за полезное обсуждение.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОФН РАН и РФФИ (грант № 12-02-00208).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Лошкарева, Е. В. Мостовщикова, ФММ **113**, 22 (2012).
2. С. Martin, A. Maignan, M. Hervieu et al., Phys. Rev. B **63**, 100406 (2001).
3. A. Maignan, C. Martin, C. Autret et al., J. Mater. Chem. **12**, 1806 (2002).
4. R. Ang, Y. P. Sun, Y. Q. Ma et al., J. Appl. Phys. **100**, 063902 (2006).
5. Li Pi, Shixiong Zhang, WeiTong et al., Sol. St. Comm. **139**, 460 (2006).
6. L. Pi, S. Hebert, C. Martin, A. Maignan et al., Phys. Rev. B **67**, 024430 (2003).
7. B. Raveau, Y. M. Zhao, C. Martin et al., J. Sol. St. Chem. **149**, 203 (2000).
8. Н. Н. Лошкарева, А. В. Королев, Н. И. Солин и др., ЖЭТФ **129**, 283 (2006).
9. N. N. Loshkareva, L. V. Nomerovannaya, E. V. Mostovshchikova et al., Phys. Rev. B **70**, 224406 (2004).
10. Л. В. Номерованная, А. А. Махнев, А. М. Балбашов, ФТТ **48**, 291 (2006).
11. Н. Н. Лошкарева, Е. В. Мостовщикова, Н. И. Солин и др., Письма в ЖЭТФ **86**, 432 (2007).
12. E. V. Mostovshchikova, N. N. Loshkareva, B. A. Gizevskii et al., J. Magn. Magn. Mater. **300**, e147 (2006).
13. I. Fedorov, J. Lorenzana, P. Dore et al., Phys. Rev. B **60**, 11875 (1999).
14. R. Sopracase, G. Gruener, E. Olive et al., Physica B **405**, 45 (2010).
15. J. H. Jung, K. H. Kim, T. W. Noh et al., Phys. Rev. B **57**, R11043 (1998).