

Переход металл—изолятор в двойных кобальтитах $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($R = \text{Eu}, \text{Gd}$): особенности оптических свойств

© А.А. Махнев, Л.В. Номерованная, С.В. Стрельцов, В.И. Анисимов, С.Н. Барило*, С.В. Ширяев*

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

* Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии, Минск, Белоруссия

E-mail: almakhnev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 4 февраля 2008 г.
В окончательной редакции 2 июля 2008 г.)

Исследована температурная зависимость оптических свойств $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при переходе металл—изолятор в спектральной области $\lambda = 4.0\text{--}0.258\ \mu\text{m}$ ($E = 0.3\text{--}4.8\ \text{eV}$) методом спектроскопической эллипсометрии. Выполнены расчеты электронной структуры методом линейаризованных маффин-тин-орбиталей в рамках приближения локальной плотности с явным учетом одноузельного кулоновского взаимодействия ($LDA + U$) для кристаллической структуры, соответствующей $T = 300\ \text{K}$. Обсуждаются общие тенденции поведения оптических свойств $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Показано, что оптический отклик на металлической стороне перехода металл—изолятор формируется за счет перераспределения спектрального веса оптической проводимости от высоких энергий к низким и носит существенно некогерентный характер.

Экспериментальная величина оптической щели в фазе изолятора $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, равная $E_g = 0.26\ \text{eV}$, близка к теоретической оценке. Анализ температурной зависимости оптических функций для полос поглощения использован для индентификации типа межзонных переходов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 07-02-00041 и 06-02-81017), некоммерческого фонда Династия и Международного центра фундаментальной физики Министерства образования и науки РФ и CRDF (программа Y4-P-05-15), гранта Президента РФ для молодых ученых МК-1184.2007.2 и INTAS 05-109-4727.

PACS: 71.30.+h, 75.47.Pq, 78.20.Ci, 71.20.Eh

1. Введение

Исследование особенностей поведения физических свойств в семействе сильно коррелированных соединений двойных кобальтитов $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R — редкоземельный металл, $0 \leq \delta \leq 1$) вызвано сложной магнитной фазовой диаграммой, обусловленной существенной взаимосвязью структурной, электронной и магнитной подсистем из-за сильного перекрытия $3d$ -орбиталей переходного металла и $2p$ -орбиталей кислорода. Соединения обнаруживают каскад фазовых переходов: антиферромагнетик—ферромагнетик (АФМ—ФМ), ферромагнетик—парамагнетик (ФМ—ПМ), металл—изолятор (МИ), структурный переход и явление колоссального магнитосопротивления (см. работы [1–8] и ссылки в них).

Соединения $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ имеют слоистую кристаллическую структуру, состоящую из квадратных слоев, расположенных вдоль c -оси в последовательности $[\text{BaO}]$ — $[\text{CoO}_2]$ — $[\text{RO}_{1-\delta}]$ — $[\text{CoO}_2]$. В этом классе соединений содержание кислорода δ контролирует смешанное валентное состояние и координацию (пирамидальная или октаэдрическая) ионов кобальта. Значение валентности Co меняется от $+2.5$ для $\delta = 0$ (пирамидальное окружение Co -ионов) до $+3.5$ для $\delta = 1$ (октаэдрическое окружение ионов Co). Для $\delta = 0.5$ можно ожидать присутствия только ионов Co^{3+} (чередующееся пирамидальное и октаэдрическое окружение). Изменение

содержания кислорода приводит к допированию CoO_2 -плоскостей либо электронами (Co^{2+} -состояния), либо дырками (Co^{4+} -состояния) и, следовательно, сильно влияет на электрические, магнитные и структурные свойства [2–5]. Изменение ширины зоны из-за разных размеров радиуса иона редкой земли также может влиять на магнитные свойства и параметры электронной зонной структуры [8,9]. Для соединений с $\delta > 0.5$ не исключают магнитного фазового расслоения [4].

Соединения серии $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ являются производными от системы LaCoO_3 , в которой ион Co^{3+} немагнитен в основном состоянии. В этом случае считают, что он находится в низкоспиновом состоянии ($(\text{LS}), t_{2g}^6 e_g^0, S = 0$). С повышением температуры из-за постепенного уменьшения величины расщепления кристаллическим полем могут реализовываться и два возбужденных состояния, промежуточное спиновое состояние ($(\text{IS}), t_{2g}^5 e_g^1, S = 1$) и высокоспиновое состояние ($(\text{HS}), t_{2g}^4 e_g^2, S = 2$) [10,11]. Эти спиновые состояния энергетически очень близко расположены друг к другу, и поэтому создается возможность переходов с изменением спинового состояния с температурой или при деформации кристаллической решетки. В соединениях серии $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ также возможны переходы с изменением спинового состояния. До недавнего времени наиболее убедительным подходом, основанным на экспериментальных данных, являлось утверждение, что в данной серии при низких температурах ион Co^{3+} находится в

IS- или LS-состоянии в пирамидах и в LS-состоянии в октаэдрах, а выше температуры перехода МИ оба иона Co^{3+} находятся в HS- или IS-состоянии [12,13]. Кроме того, предполагают, что переход МИ сильно связан с переходом спинового состояния ионов Co^{3+} [1–3,14]. Так, например, при исследовании $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ в работе [3] авторы обнаружили при переходе МИ увеличение длины связи $\text{Co}-\text{O}$ в октаэдрических позициях иона Co^{3+} и уменьшение — в пирамидальном окружении и связали переход МИ с переходом спинового состояния $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ в октаэдрах, так как в HS-состоянии ион Co^{3+} имеет больший ионный радиус, чем в LS-состоянии.

К настоящему времени появилась и другая точка зрения, основанная как на экспериментальных спектроскопических данных (оптических [15], фотоэмиссионных [16,17]), так и на данных по изотопическому эффекту и дифракции нейтронов [18,19]. Эта точка зрения предполагает, что за переход от изолятора к металлу в соединениях $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (по крайней мере с редкоземельными ионами из середины лантаноидной серии) ответственна делокализация носителей, уже находящихся в высокоспиновом состоянии.

Насколько нам известно, в настоящее время имеются ссылки лишь на две оптические работы, выполненные на соединениях $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. В работе [20] анализировали свойства кристалла $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ с помощью измерений отражательной способности и последующего расчета спектра оптической проводимости с использованием соотношений Крамерса–Кронига. Ранее мы исследовали оптические свойства при переходе МИ на кристалле $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ методом спектроскопической эллипсометрии [15].

Цель настоящей работы — изучить изменение оптических свойств и электронной структуры при переходе от изолятора к металлу в соединении $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и сравнить оптические свойства двух соединений с разными редкоземельными ($R = \text{Eu}, \text{Gd}$) ионами для выяснения общих закономерностей оптического отклика семейства $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$.

2. Детали эксперимента и расчета зонной структуры

Монокристалл $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta = 0.47 \pm 0.02$) выращен из высокотемпературного расплава с использованием нестехиометрической смеси соответствующих окислов, особенности его приготовления описаны в [5] (далее для краткости мы обозначаем этот состав как $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$). Отожженный в кислороде образец имел орторомбическую кристаллическую симметрию. На кристаллах из той же серии выполнены электрические, магнитные и структурные исследования [5,6]. С уменьшением температуры наблюдали каскад фазовых переходов: переход МИ при $T_{MI} = 360$ К, переход в фазу с удвоенной орторомбической ячейкой при $T_{St} = 341$ К, переход в АФМ-фазу при $T_N = 275$ К, второй и третий

магнитные переходы при $T = 250$ К и $T = 150$ К. Авторы предполагают, что обнаруженная сверхструктура при температуре между T_{MI} и T_N , ($T_{St} = 341$ К), отражающая атомное смещение, может быть объяснена $\text{HS} \rightarrow \text{IS}$ -упорядочением иона Co^{3+} в пирамидальном окружении, в то время как все ионы Co в октаэдрическом окружении находятся в IS-состоянии [6].

Оптические свойства монокристалла $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ изучены эллипсометрическим методом при температурах 80–430 К. Показатели преломления n и поглощения k измерены на автоматическом эллипсометре в области спектра $\lambda = 4.0-0.258 \mu\text{m}$ ($E = \hbar\omega = 0.3-4.8$ эВ) с погрешностью 2–4%. По значениям n и k рассчитаны действительная $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ и мнимая $\epsilon_2 = 2nk$ части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$, оптическая проводимость $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$ и отражательная способность $R(\omega) = [(n-1)^2 + k^2]/[(n+1)^2 + k^2]$ (ω — циклическая частота световой волны λ). Оптические свойства измерены от чистой (001) плоскости кристалла размером 2×1.5 мм.

Расчеты электронной структуры $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ проводились методом линеаризованных маффин-тин-орбиталей [21] в рамках приближения локальной плотности с явным учетом одноузельного кулоновского взаимодействия ($LDA + U$) [22]. Интегрирование по зоне Бриллюэна осуществлялось по сетке, состоящей из 64 точек в неприводимой части зоны. В базисный набор были включены следующие состояния: $\text{Co}(4s, 4p, 3d)$, $\text{O}(2s, 2p, 3d)$, $\text{Ba}(6s, 6p, 5d, 4f)$, $\text{Gd}(6s, 6p, 5d)$. Состояния $\text{Gd}(4f)$ рассматривались как псевдоустовные. Кристаллическая структура для $T = 300$ К была взята из работы [8]. Параметры кулоновского отталкивания на узле U и величина внутриатомного обмена J_H были выбраны равными 7.0 и 0.99 эВ [23]. Магнитная решетка была задана таким образом, чтобы все соседние ионы Co были антиферромагнитно связаны (АФМ G -типа).

Результаты наших расчетов показывают, что наименьшей полной энергией обладает решение, когда октаэдрический ион Co находится в LS-, а пирамидальный — в HS-состоянии. Обозначим данное решение как (LS–HS)-состояние. Стабилизация HS-состояния в пирамидах происходит из-за значительного уменьшения энергии кристаллического поля за счет отсутствия одного из кислорода в пирамидах по сравнению с октаэдрами.

Однако необходимо отметить, что к настоящему моменту уже было опубликовано несколько работ, в которых на основе зонных методов, сравнивая полные энергии различных спиновых конфигураций, авторы делали выводы о том, какое спиновое состояние реализуется при конкретной температуре. К сожалению, даже расчеты, выполненные одним и тем же методом линеаризованных присоединенных плоских волн с полным потенциалом (FP-LAPW), дают различные результаты [9,13]. Наши собственные исследования в данном направлении показывают, что относительные величины полных энергий различных спиновых состояний достаточно сильно зависят от выбора конкретного

вида функционала $LDA + U$ (подробно существующие модификации $LDA + U$ обсуждаются в работе [24]), учета релаксации кристаллической решетки (так как различные спиновые состояния имеют разные ионные радиусы), типа магнетизма и выбора метода решения уравнений теории функционала плотности. Именно поэтому мы считаем, что сравнение величины полных энергий различных спиновых конфигураций в данном случае некорректно, так как оно существенно зависит от деталей расчета. В настоящей работе мы его не приводим, но проводим сравнение теоретических плотностей состояний, полученных для конфигурации LS–HS, с результатами оптических измерений. При этом необходимо отметить, что положение основных оптических полюсов незначительно меняется для остальных возможных комбинаций спиновых состояний (IS–HS и HS–HS).

3. Результаты эксперимента и расчета и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты измерения действительной и мнимой частей комплексного показателя преломления $N = n - ik$ $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при температурах 80, 300 и 430 К в области энергий 0.3–4.8 eV. При переходе от фазы изолятора к металлической фазе максимальное изменение оптических постоянных с температурой наблюдаем в области спектра $E < 1.5$ eV. Резкое возрастание показателя поглощения k в фазе изолятора (80 и 300 К) для энергий, больших 0.3 eV, связано с началом интенсивного межзонного поглощения. Численные значения и дисперсия n и k на низкоэнергетическом конце исследованного интервала спектра свидетельствуют о переходе в металлическую фазу.

Температурная зависимость спектра оптической проводимости $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ приведена на рис. 2. Кривая $\sigma(E)$ в низкотемпературной фазе изолятора

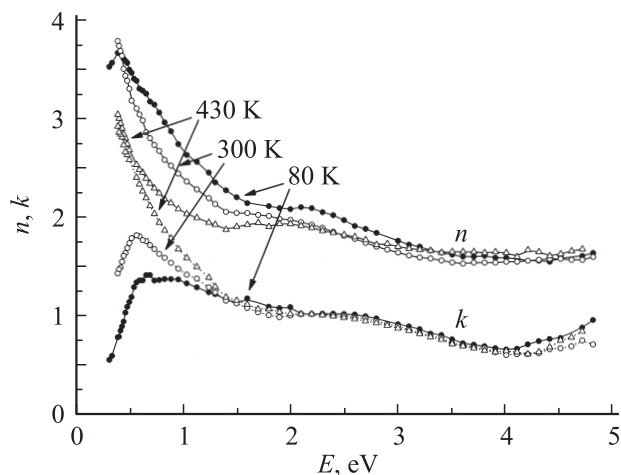


Рис. 1. Дисперсия действительной и мнимой частей комплексного показателя преломления $N = n - ik$ монокристалла $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при 80, 300 и 430 К.

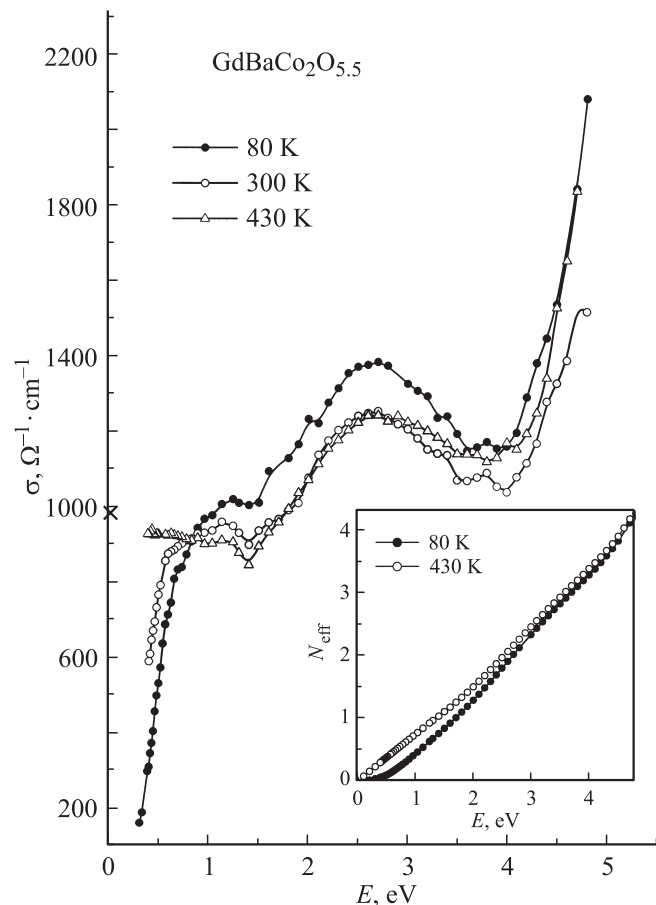


Рис. 2. Спектры оптической проводимости $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при температурах 80, 300 и 430 К. Крестиком показано значение статической электропроводности при $T = 430$ К. На вставке — спектральная функция плотности электронов N_{eff} , вычисленная по правилу сумм для проводимости при 80 и 430 К.

($T = 80$ К) имеет три особенности: интенсивную широкую полосу поглощения с максимумом при ~ 2.6 eV, вторую узкую полосу меньшей интенсивности с центром при 1.3 eV и немонотонное поведение при ~ 3.4 eV. Высокий уровень оптической проводимости в интервале энергий $E = 0.3$ –4.8 eV связан с межзонными переходами. На рис. 3 представлена плотность электронных состояний, полученная для LS–HS-состояния в приближении $LDA + U$. Хорошо видно, что в данном диапазоне должны наблюдаться переходы между сильно гибридованными $O(2p)$ – $\text{Co}(3d)$ электронными состояниями выше и ниже уровня Ферми. Более детальный анализ плотностей состояний, приведенный на рис. 3, показывает, что, действительно, максимального вклада от оптических переходов $O(2p) \rightarrow \text{Co}(3d)$ можно ожидать при энергиях ~ 2.5 eV. В пользу подобной интерпретации свидетельствуют экспериментальные данные по фотоэмиссии [16,17]. Поэтому соединения семейства $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ можно было бы отнести к изоляторам с переносом заряда в соответствии с классификацией Заанена–Савацого–Аллена [25].

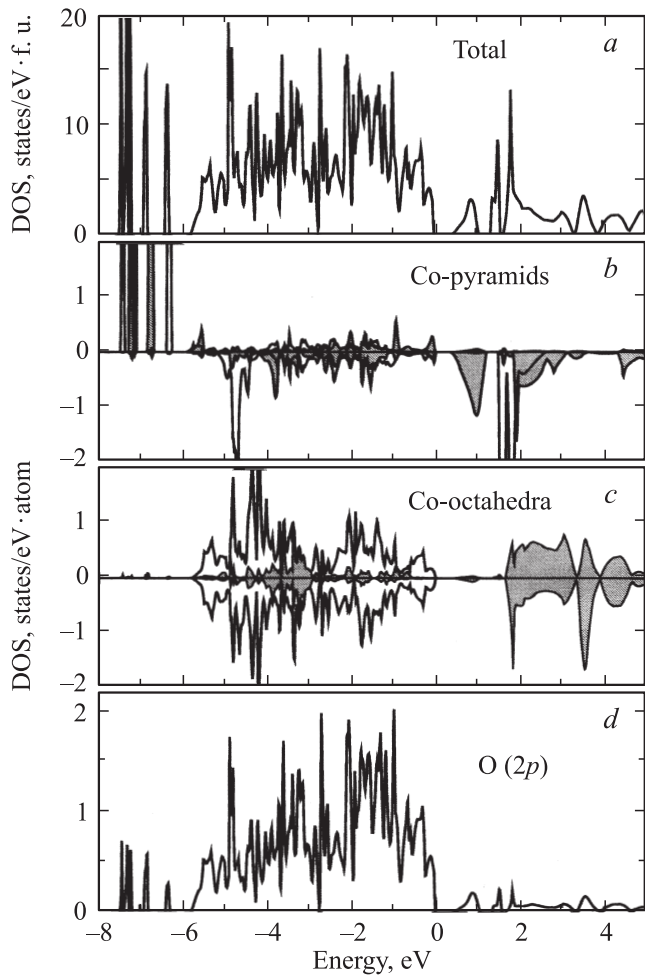


Рис. 3. Полная (a) и парциальные плотности Co(3d) (b,c) и O(2p) (d) электронных состояний (ПЭС) $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ для $T = 300$ К. Ионы Co, имеющие октаэдрическое окружение, находятся в LS-состоянии, а помещенные внутрь пирамид — в HS-состоянии (LS–HS). Положительные (отрицательные) величины ПЭС соответствуют спину вверх (вниз). На частях b, c сплошная линия — t_{2g} -состояния, заштрихованные области — e_g -состояния. $E_F = 0$ eV.

Экстраполяция спада $\sigma(E)$ с уменьшением энергии (рис. 4, вставка) дает оценку величины оптической щели 0.26 eV для кристалла $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Для сравнения здесь же приведены данные для соединения $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, величина щели для которого много меньше и составляет ~ 0.05 eV [15]. Виден различающийся характер спада $\sigma(E)$ в низкотемпературной фазе для образцов с $R = \text{Eu}$ и Gd . Позднее мы используем экспериментально наблюдаемую температурную зависимость оптических функций при энергии вблизи порога поглощения для интерпретации природы зонной щели.

Наблюдаемое повышенное поглощение в инфракрасной области спектра и представление температурной зависимости сопротивления $\rho(T)$ при низких температурах с помощью формулы Мотта $\rho = \rho_0 \exp(T/T_0)^{1/4}$ для модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в разупорядоченных системах [5,15] сви-

детельствуют о присутствии существенного беспорядка в низкотемпературной изоляторной фазе изученных кристаллов. Беспорядок могут создавать ионы кислорода при незначительном отклонении состава от $\delta = 0.5$ [4]. Различие в оптическом отклике в низкоэнергетической области спектра для двух кристаллов с разными редкоземельными ионами, скорее всего, не является внутренним свойством семейства двойных кобальтитов, а связано с разной степенью беспорядка в них. В то же время подчеркнем, что, как видно из рис. 4, в низкотемпературной фазе влияние редкоземельного иона на спектр $\sigma(E)$ в области интенсивного межзонного поглощения пренебрежимо мало.

В соответствии с расчетами, которые были проведены в настоящей работе, величина зонной щели в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ составляет 0.24 eV. Из рис. 3 хорошо видно, что дно зоны проводимости образовано e_g -состояниями иона Co, который имеет пирамидальное окружение. Причиной этого являются отсутствие одного из вершинных кислорода (по сравнению с октаэдром) и резкое уменьшение гибридизации между O(2p) и одной из e_g -орбиталей ($3z^2-r^2$) пирамидального Co.

В металлическом состоянии, при $T = 430$ К, т. е. выше температуры перехода МИ ($T_{MI} = 360$ К), интенсив-

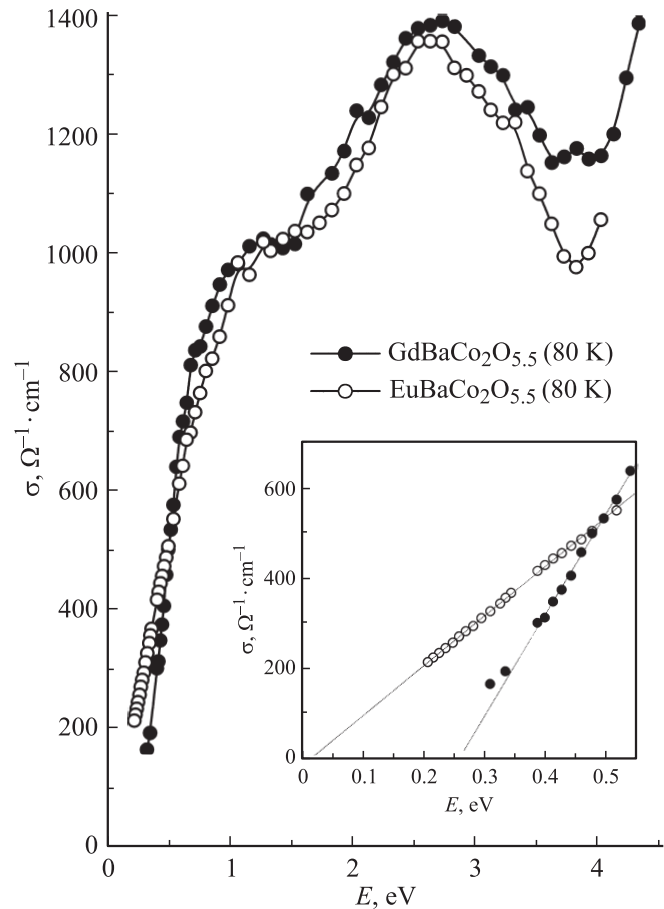


Рис. 4. Сравнение спектров оптической проводимости $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в фазе изолятора (80 К). На вставке — низкоэнергетическая область.

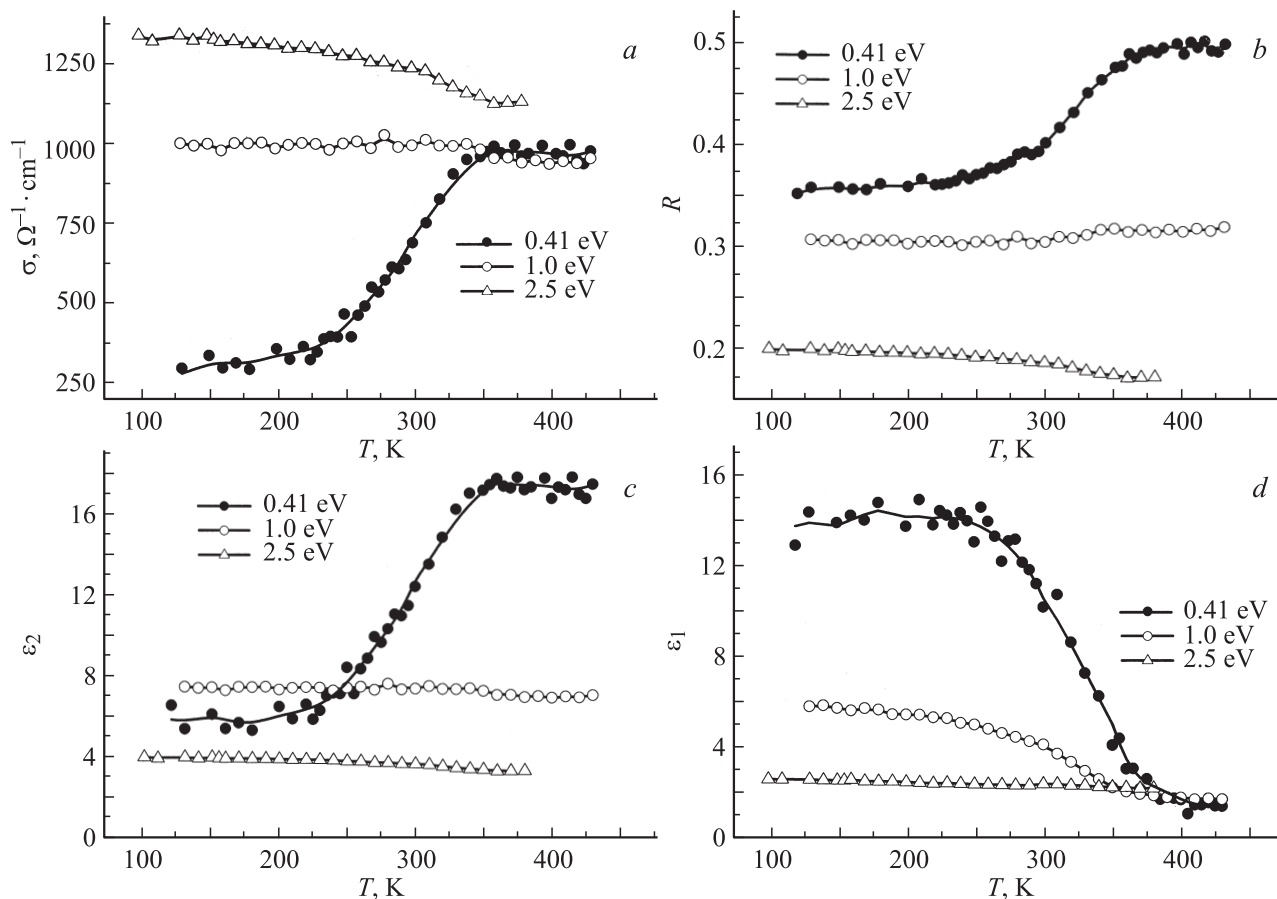


Рис. 5. Температурные зависимости оптических функций: оптической проводимости (а), отражательной способности R (б), мнимой ϵ_2 (с) и действительной ϵ_1 (д) частей комплексной диэлектрической проницаемости при энергиях 0.41, 1.0 и 2.5 eV.

ность полосы поглощения $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в области спектра 1–4.5 eV уменьшается, и явно видно перераспределение спектрального веса в область энергий $E < 1$ eV. Тот факт, что перераспределение спектрального веса из области высоких энергий в низкоэнергетическую область при переходе от изолятора к металлическому состоянию затрагивает широкий спектральный интервал, становится очевидным при вычислении спектральной функции плотности электронов по формуле

$$N_{\text{eff}}(\omega) = \frac{2m_0}{\pi e^2} V_{\text{sell}} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \sigma(\omega) d\omega, \quad (1)$$

где m и e — масса и заряд электрона, V_{sell} — объем ячейки, содержащий одну формульную единицу, $\hbar\omega_2 = 4.7$ eV, $\hbar\omega_1 = 0$, (кривая $\sigma(E)$ при 0.3 eV была экстраполирована к $\omega = 0$ до значений σ_{stat}). Величина N_{eff} пропорциональна числу электронов, вовлеченных в оптические переходы вплоть до энергии $\hbar\omega_2$ (в нашем случае до 4.8 eV), независимо от механизма их возбуждения. Рассчитанные из данных $\sigma(E)$ значения N_{eff} для температур 80 и 430 K приведены на вставке к рис. 2. Общий спектральный вес N_{eff} увеличивается с увеличением температуры, начиная с энергии

~ 4.7 eV, но наиболее существенные изменения видны для $E < 1.5$ eV. Значения N_{eff} при низких энергиях малы даже в металлической фазе. Перенос спектрального веса оптической проводимости от высокоэнергетической области межзонных переходов в низкоэнергетическую область спектра наблюдают на металлической стороне перехода МИ для многих семейств высококоррелированных окислов переходных металлов [26,27].

В металлическом состоянии, как видно из рис. 2, друпедоподобное поведение $\sigma(E)$ подавлено. Отклонение от модели Друде (модель предполагает возрастание $\sigma(E)$ с уменьшением энергии) может свидетельствовать о том, что даже в высокотемпературной металлической фазе носители заряда локализованы, по-видимому, из-за значительной энергии одноузельного кулоновского отталкивания. Об этом также свидетельствует поведение диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(E)$, которая резко уменьшается при $E < 1$ eV, но принимает лишь небольшие отрицательные значения на конце исследованного интервала спектра как для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, так и для $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$.

С учетом значения статической проводимости в металлической фазе ($\sigma = 1000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), отмеченного крестиком на вертикальной оси рис. 2, очевидно, что при энергии $E \rightarrow 0$ будет отсутствовать вклад от ко-

герентного движения носителей заряда. Оптический отклик от носителей заряда в изученных соединениях с разными редкоземельными ионами носит существенно некогерентный характер, поэтому подобное состояние трудно назвать металлическим. Наблюдаемое поведение $\sigma(E)$ в металлической фазе, скорее всего, является внутренней особенностью семейства соединений двойных кобальтитов.

Для более наглядного анализа температурной зависимости края поглощения мы описали функцию $\varepsilon_2(E)$ $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в исследованной области спектра пятью осцилляторами Лоренца с максимумами при 0.58, 0.91, 1.6, 2.6 и 5.3 eV. На рис. 5 представлены (более подробно, чем для $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в нашей предыдущей работе) температурные зависимости оптических функций $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при фиксированных значениях энергии (2.5, 1.0, 0.41 eV). Существенно различающийся характер изменения оптических функций с температурой наблюдается в инфракрасной области спектра (0.41 eV), вблизи самого низкоэнергетического пика поглощения. В интервале температур $220 < T < 340$ К все оптические функции испытывают существенные изменения, в то время как при температурах выше $T_{MI} = 360$ К и ниже 220 К наблюдается стабилизация температурного хода оптических характеристик. Обнаруженная сильная температурная зависимость оптических функций в интервале температур $220 < T < 340$ К совпадает с областью каскада АФМ-переходов и областью изломов на температурной зависимости электросопротивления и связана с установлением дальнего АФМ-порядка [5]. Магнитное упорядочение приводит к эффективному сужению зон и формированию запрещенной щели. Стабилизация температурного хода оптических функций для $T < 220$ К свидетельствует о сохранении зонной щели вплоть до 220 К. Верхняя температурная граница изменения оптических функций совпадает с температурой структурного фазового перехода, обнаруженного в кристалле $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при 340 К [6], т.е. при температуре ниже температуры перехода в металлическое состояние.

Различающуюся температурную зависимость полос поглощения при 2.6 и ~ 0.6 eV мы использовали для интерпретации природы оптических переходов, формирующих спектр поглощения двойных кобальтитов. Отсутствие существенной температурной зависимости в области интенсивной полосы поглощения при 2.6 eV означает, что основной вклад в ее формирование вносят переходы с переносом заряда $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Co}(3d)$. Сильная температурная зависимость самой низкоэнергетической полосы поглощения при переходе через точки АФМ-фазовых переходов приводит нас к предположению о существенном вкладе в порог поглощения от междоузельных переходов $\text{Co}(3d) \rightarrow \text{Co}(3d)$. Важно отметить, что в структуре перовскита прямое перекрытие между $\text{Co}-3d$ -орбиталями мало, и междоузельные переходы $\text{Co}(3d) \rightarrow \text{Co}(3d)$ также будут осуществляться через $\text{O}(2p)$ -орбитали. Действительно, достаточно высокие численные значения поглощения ($\varepsilon_2 \sim 5$ при 0.4 eV) свидетельствуют о присутствии вклада от переходов с

переносом заряда $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Co}(3d)$. Поэтому затруднительно отнести двойные кобальтиты либо к изоляторам с переносом заряда, либо к изоляторам Мотта–Хаббарда в чистом виде. Скорее всего, мы имеем дуальную природу формирования порога поглощения.

Такая интерпретация соответствует результатам последних исследований перехода металл–изолятор в системах, отнесенных Зааненом, Савацким и Алленом [25] к изоляторам с механизмом формирования запрещенной щели благодаря переносу заряда. Для монооксида никеля, типичного изолятора с механизмом формирования запрещенной щели за счет переноса заряда, в работе [28] было показано, что квазичастичный пик на уровне Ферми в металлической фазе формируется в основном $\text{Ni}(3d)$ -состояниями, которые, однако, в противоположность мотт-хэббардовским системам, сильно гибридизованы с кислородом. В случае систем с большой величиной одноузельного кулоновского отталкивания U , как в случае рассматриваемых кобальтитов ($U \sim 7$ eV), емкость квазичастичного пика становится достаточно малой. Поэтому существование беспорядка в системе будет приводить к сильному подавлению проводимости, что и наблюдается в соединении $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в металлической фазе.

Ранее мы теоретически и экспериментально изучили изменение оптических свойств при переходе спинового состояния иона Co^{3+} в изоэлектронных соединениях LaCoO_3 (IS) и HoCoO_3 (LS) [23]. Обнаруженное увеличение интенсивности оптической проводимости в 3 раза в узкой спектральной области 1.3–2.3 eV в HoCoO_3 по сравнению с LaCoO_3 было объяснено различным спиновым состоянием иона Co^{3+} . В $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при переходе МИ интенсивность особенности — плато (с центром при ~ 1.6 eV) — хотя и меняется в пределах 14%, но мы склонны считать, что это, вероятнее всего, происходит в результате трансформации спектрального веса при делокализации носителей заряда в металлической фазе, что является следствием изменения спинового состояния иона Co^{3+} . Отметим, что интенсивность особенности — плато при 1.2–1.8 eV — (по сравнению с пиком в области спектра ~ 3 eV) уменьшается при переходе спинового состояния Co^{3+} иона в $(\text{Eu}, \text{Gd})\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (LS, 80 К) \rightarrow (HS, 430 К).

4. Заключение

Результаты исследования температурной зависимости оптических свойств и расчета электронной структуры двойных кобальтитов $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($R = \text{Eu}, \text{Gd}$) при переходе МИ можно сформулировать следующим образом.

1) Показано, что изменение оптических свойств, а следовательно, и электронной структуры при переходе от изолятора к металлу в обоих соединениях идет за счет перераспределения оптического спектрального веса от высокоэнергетической области межзонных переходов (переходы с переносом заряда) в область низких

энергий, затрагивая широкий энергетический интервал 1.0–3.5 eV. К настоящему времени подобное поведение связывают с проявлением сильно коррелированного металлического состояния.

2) Обнаружено, что в парамагнитном металлическом состоянии вклад Друде подавлен. Оптический отклик на металлической стороне перехода МИ носит существенно некогерентный характер, что является особенностью металлического состояния семейства двойных кобальтитов (не зависит от РЗ-иона) и может быть объяснено значительным подавлением узкого квазичастичного пика на уровне Ферми из-за неизбежного беспорядка в образцах исследованной системы.

3) В интервале температур 220–340 К, в котором обнаружен каскад магнитных фазовых переходов, наблюдались значительная температурная зависимость оптических функций для низкоэнергетической полосы поглощения с центром при ~ 0.6 eV ($\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$) и при 0.2 eV ($\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [15]) и более слабая температурная зависимость в области основной полосы поглощения при 2.6 eV, что использовано для идентификации типа межзонных переходов. Предположено, что соединения класса $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ нельзя в чистом виде отнести ни к типу изоляторов с переносом заряда, ни к изоляторам Мотта–Хаббарда.

4) Дана оценка оптической щели в $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (0.05 eV) и в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (0.26 eV). Различающиеся значения могут быть связаны с разным качеством кристаллов.

Список литературы

- [1] C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Reveau. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1421 (1997).
- [2] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Reveau. *J. Solid State Chem.* **142**, 247 (1999).
- [3] C. Frontera, J.L. Garcia-Munõz, A. Llobet, M.A.G. Aranda. *Phys. Rev. B* **65**, 180 405(R) (2002).
- [4] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. *Phys. Rev. B* **71**, 134 414 (2005).
- [5] Z.X. Zhou, S. McCall, C.S. Alexander, J.E. Crow, P. Schlottmann, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov, R.P. Guertin. *Phys. Rev. B* **70**, 024 425 (2004).
- [6] Yu.P. Chernenkov, V.P. Plakhty, V.I. Fedorov, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov. *Phys. Rev. B* **71**, 184 105 (2005).
- [7] V.P. Plakhty, Yu.P. Chernenkov, S.N. Barilo, E.V. Pomjakushina, E.V. Moskvina, S.V. Gavrilo. *Phys. Rev. B* **71**, 214 407 (2005).
- [8] C. Frontera, J.L. Garcia-Munõz, A.E. Carrillo, M.A.G. Aranda, I. Margiolaki, A. Caneiro. *Phys. Rev. B* **74**, 054 406 (2006).
- [9] H. Wu. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 503 (2003).
- [10] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [11] I.A. Nekrasov, S.V. Streltsov, M.A. Korotin, V.A. Anisimov. *Phys. Rev. B* **68**, 235 113 (2003).
- [12] A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau, D. Khomskii, G. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 026 401 (2004).
- [13] V. Pardo, D. Baldomir. *Phys. Rev. B* **73**, 165 117 (2006).
- [14] S. Roy, I.S. Dubenko, M. Khan, E.M. Condon, J. Craig, N. Ali, W. Lui, B.S. Mitchell. *Phys. Rev. B* **71**, 024 419 (2005).

- [15] A.A. Махнев, Л.В. Номерованная, А.О. Ташлыков, С.Н. Барило, С.В. Ширяев. *ФТТ* **49**, 849 (2007).
- [16] W.R. Flavell, A.G. Thomas, D. Tsoutsou, A.K. Mallick, M. North, E.A. Seddon, C. Cacho, A.E.R. Malins, S. Patel, R.L. Stockbauer, R.L. Kurtz, P.T. Sprunger, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov. *Phys. Rev. B* **70**, 224 427 (2004).
- [17] K. Takubo, J.-Y. Son, T. Mizokawa, M. Soda, M. Sato. *Phys. Rev. B* **73**, 075 102 (2006).
- [18] K. Conder, E.V. Pomjakushina, V.Y. Pomjakushin, M. Stingaciu, S. Streule, A. Podlesnyak. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 5813 (2005).
- [19] E.V. Pomjakushina, K. Conder, V.Y. Pomjakushin. *Phys. Rev. B* **73**, 113 105 (2006).
- [20] T. Saito, T. Arima, Y. Okimoto, Y. Tokura. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3525 (2000).
- [21] O.K. Andersen, O. Jepsen. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
- [22] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [23] L.V. Nomerovannaya, A.A. Makhnev, S.V. Streltsov, I.A. Nekrasov, M.A. Korotin, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov, S.N. Barilo, V.A. Anisimov. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 5129 (2004).
- [24] A.G. Petukhov, I.I. Mazin, L. Chioncel, A.I. Lichtenstein. *Phys. Rev. B* **67**, 53 106 (2003).
- [25] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [26] Л.В. Номерованная, А.А. Махнев, Д.Е. Кондаков, М.А. Коротин, В.И. Анисимов, И. Масно. *ФММ* **95**, 29 (2003).
- [27] Л.В. Номерованная, А.А. Махнев, А.М. Балбашов. *ФТТ* **48**, 291 (2006).
- [28] J. Kunes, V.I. Anisimov, A.V. Lukoyanov, D. Vollhardt. *Phys. Rev. B* **75**, 165 115 (2007).