

Эволюция оптических свойств монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

© Л.В. Номерованная, А.А. Махнёв, А.Ю. Румянцев

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

E-mail: optics@ifm.e-burg.su

(Поступила в окончательном виде 28 декабря 1998 г.)

На монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.2$ и 0.3) эллипсометрическим методом изучена дисперсия действительной $\varepsilon_1(\omega)$ и мнимой $\varepsilon_2(\omega)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне спектра от 100 meV до 5 eV при комнатной температуре. Обнаружено, что при замещении лантана стронцием оптический спектр меняется кардинально. Наблюдается не только смещение основных особенностей спектра при 1.9 и 4.7 eV исходного LaMnO_3 к низким энергиям, но и частичное перераспределение спектрального веса оптической проводимости в область зонной щели $E < 1.7$ eV. Для составов $x = 0.2$ и 0.3 на фоне недрудевского поведения оптической проводимости при низких энергиях наблюдается тонкая структура межзонного поглощения.

Семейство окислов со структурой перовскита $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Nd}$ и $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) проявляет при замещении редкоземельного элемента двухвалентным металлом экстремально высокие изменения физических свойств: переход металл–изолятор (МИ), переход антиферромагнетик–ферромагнетик (АМФ–ФМ), переход парамагнетик–ферромагнетик (ПМ–ФМ) с необычными транспортными свойствами, колоссальное отрицательное магнитосопротивление, структурные фазовые переходы. При $0.2 \leq x \leq 0.5$ материалы при низких температурах ФМ с увеличением температуры переходят в ПМ состояние с температурой Кюри $T_C = 200\text{--}350$ К [1].

Необычные изменения электронной структуры с изменением температуры получены спектроскопическими методами, в том числе оптическими. В монокристалле $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.175$, $T_C = 273$ К) вблизи границы МИ [2] и в поликристаллической пленке $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_C = 180$ К) [3] наблюдали при переходе в металлическое состояние перераспределение спектрального веса оптической проводимости в широкой области спектра 0–3 eV. При $T > T_C$ в спектре оптической проводимости обнаружили щелеподобную особенность. С уменьшением температуры при $T < T_C$ или с увеличением магнитного поля область щели заполнялась и интенсивность низкоэнергетического поглощения увеличивалась. В противоположность ферромагнитным металлам (Fe, Co, Ni) в этих соединениях ниже T_C носители заряда оказались полностью поляризованными по спину. Авторы [2] интерпретировали появление этого поглощения переходами с переносом заряда между занятыми $\text{Mn}^{3+}e_g$ -уровнями и незанятыми $\text{Mn}^{4+}e_g$ -уровнями, расщепленными искажениями Яна–Теллера.

Следует отметить, что в [2,3] исследовались оптические свойства упомянутых составов манганитов только с изменением температуры и совершенно не изучались оптические свойства при изменении композиции двухвалентного металла. В то же время известно, что, например, в высокотемпературных сверхпроводниках (меднооксидных соединениях) при замещении редкоземельного

элемента или кислородной нестехиометрии оптические свойства а, следовательно, электронная структура меняются кардинально [4,5]. Кроме того, спектроскопические методы изучения перестройки электронного спектра при переходе МИ при изменении стехиометрии в высококоррелированных системах, какими являются манганиты, представляет самостоятельный интерес. В первую очередь это связано с тем, что все еще не ясно, какие факторы вызывают переход МИ при изменении концентрации [6]. К тому же известны затруднения в выборе приближения при расчете электронной структуры перовскитов в рамках одноэлектронных зонных расчетов [7].

С целью лучшего понимания перестройки электронного спектра при замещении лантана стронцием в АФМ изоляторе LaMnO_3 в данной работе эллипсометрическим методом исследованы оптические свойства монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

1. Образцы, метод исследования

Монокристаллические образцы манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.2$ и 0.3) выращены методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом зоны. Заготовки для получения монокристаллов были приготовлены из смеси порошков Mn_2O_3 , SrCO_3 , La_2O_3 по стандартной керамической технологии. Температурные зависимости электросопротивления исследованных образцов приведены в [8]. Температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние T_C составили 160 ($x = 0.1$), 320 ($x = 0.2$), и 353 К ($x = 0.3$) [9]. Образцы для оптических измерений имели размеры $5 \times 2 \times 2$ mm³. Зеркальные поверхности готовили механическим полированием на алмазном порошке с размером зерна $d < 0.5$ μm.

Измерение оптических постоянных показателей преломления n и поглощения k выполнены методом Битти на автоматическом эллипсометре, собранном на базе КСВУ-12, при углах падения света 67° и 71° в интервале спектра от 100 meV до 5 eV при комнатной температуре

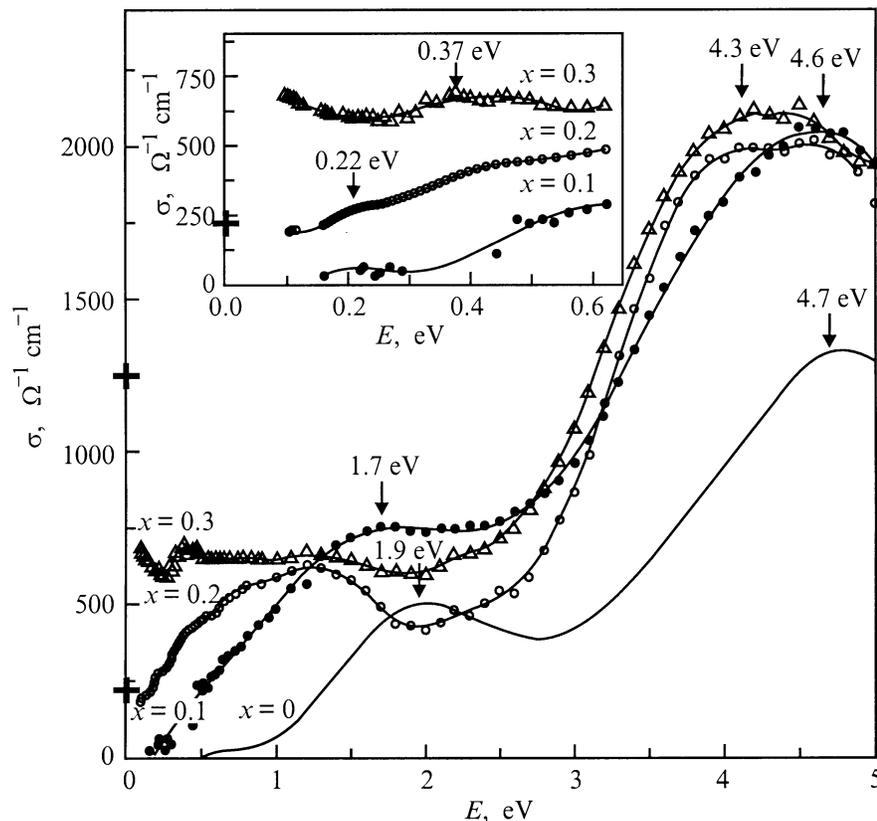


Рис. 1. Спектр оптической проводимости $\sigma(\omega)$ монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.2$, и 0.3). Спектр $\sigma(\omega)$ поликристалла LaMnO_3 приведен из [10]. На вставке показана низкоэнергетическая часть $\sigma(\omega)$. Стрелками указаны положения пиков $\sigma(\omega)$. Знаком + на оси показаны значения статической проводимости для $x = 0.2$ и 0.3 .

с погрешностью (2–4)%. По значениям n и k рассчитаны действительная $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ и мнимая $\varepsilon_2 = 2nk$ части комплексной диэлектрической проницаемости и оптическая проводимость $\sigma = nk\omega/2\pi$ (ω — циклическая частота световой волны).

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с содержанием стронция $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 . Здесь же приведена кривая $\sigma(\omega)$ поликристаллического образца LaMnO_3 из работы [10]. Спектры действительной $\varepsilon_1(\omega)$ и мнимой $\varepsilon_2(\omega)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости показаны на рис. 2, *a, b* соответственно.

Как видно, изменение оптического спектра поглощения при замещении лантана стронцием носит сложный характер. На кривой $\sigma(\omega)$ кристалла с минимальным содержанием стронция ($x = 0.1$) отчетливо видны две широкие полосы поглощения: ступенчатообразная с центром при 1.7 eV и интенсивная с максимумом при 4.6 eV . По сравнению с чистым соединением LaMnO_3 энергетическое положение обеих полос поглощения оказалось сдвинутым в сторону меньших энергий. Здесь

пики видны при 1.9 и 4.7 eV . Спектр $\sigma(\omega)$ LaMnO_3 показывает щелеподобную особенность при $E \sim 1.1\text{ eV}$. С дальнейшим увеличением примеси стронция ($x = 0.2$ и 0.3) полоса с максимумом при 4.6 eV продолжает смещаться к низким энергиям на $0.3\text{--}0.4\text{ eV}$, в то время как первая полоса при 1.7 eV оказывается завуалированной появившимся вкладом от свободных носителей заряда. Об этом однозначно и более наглядно свидетельствует поведение функций $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ (рис. 2). Спектр функции $\varepsilon_2(\omega)$ для состава $x = 0.1$ демонстрирует размытие низкоэнергетического крыла первой полосы. Резкий рост функции $\varepsilon_2(\omega)$ и одновременное уменьшение абсолютных значений функции $\varepsilon_1(\omega)$ для кристаллов с $x = 0.2$ и 0.3 обусловлены подключением вклада от свободных носителей. Прохождение через нуль функции $\varepsilon_1(\omega)$ для образца с $x = 0.3$ свидетельствует о преобладающем вкладе свободных носителей, начиная с энергии 0.2 eV . Как известно, отрицательный вклад в $\varepsilon_1(\omega)$ обеспечивается механизмом внутризонного (друдевского) ускорения носителей, тогда как положительный вклад связан с межзонными квантовыми переходами.

Кроме того, на фоне недрудевского поведения $\sigma(\omega)$ для энергий, меньших 1 eV , обнаружены пики поглощения: при 0.22 eV для образца с $x = 0.2$ и при 0.37 eV для образца с $x = 0.3$. Широкая полоса с максимумом

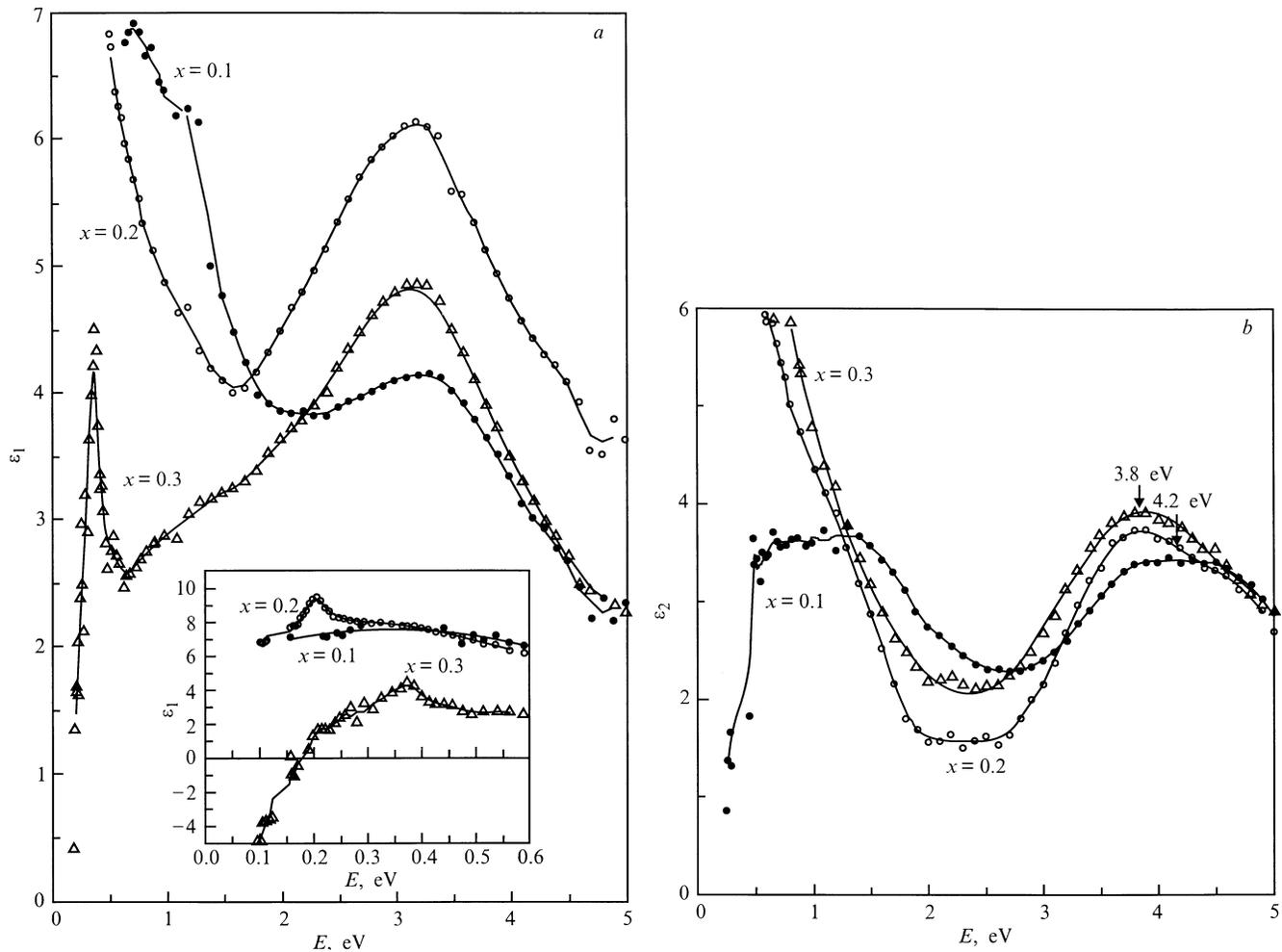


Рис. 2. Действительная ε_1 (a) и мнимая ε_2 (b) части комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.2$ и 0.3). На вставке показана низкоэнергетическая часть $\varepsilon_1(\omega)$. Стрелками указаны положения пиков.

при 0.37 eV обнаруживает тонкую структуру (вставка на рис. 2, a), лучше проявившуюся в спектре функции $\varepsilon_1(\omega)$. Следовательно, введение стронция приводит (как и в случае уменьшения температуры $T < T_C$ при фиксированном x [2]) к появлению дополнительного поглощения для энергий $E < 1.1 \text{ eV}$.

Другая особенность поведения оптической проводимости $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, наиболее заметная для состава $x = 0.2$, заключается в перераспределении спектрального веса от высокоэнергетической области спектра к низкоэнергетической.

Наиболее наглядно перераспределение спектрального веса при изменении концентрации стронция можно увидеть, вычисляя спектральную функцию плотности электронов по формуле

$$N_{eff} = \frac{2m}{\pi e^2} \int_0^{\infty} \sigma(\omega') d\omega', \quad (1)$$

где m и e — масса и заряд электрона. Величина N_{eff} пропорциональна числу электронов, вовлеченных в оптиче-

ские переходы вплоть до энергии $\hbar\omega$ (в нашем случае до 5 eV) независимо от механизма их возбуждения. Рассчитанные из данных $\sigma(\omega)$ (рис. 1) значения N_{eff} приведены на рис. 3. Для состава $x = 0.1$ N_{eff} становится заметным вблизи края поглощения (см. вставку на рис. 1), начиная с энергии 0.5 eV . На кривых N_{eff} для образцов с $x = 0.1$ и 0.2 имеют две характерные энергии $E = 1.7$ и 5.0 eV , где N_{eff} не зависит от x . Значение первой находится вблизи максимума фундаментальной полосы поглощения. Для кристалла с $x = 0.2$ отчетливо видно перераспределение плотности электронов от области энергий $2.0\text{--}5.0 \text{ eV}$ в область $E < 1.7 \text{ eV}$. Для состава $x = 0.3$ N_{eff} увеличивается плавно во всей спектральной области. Подобное поведение наблюдали в медных ВТСП-окислах, хотя следует заметить и существенное отличие. В $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, например, введение Sr не уменьшало энергию фундаментальной щели, формируемой переходами с переносом заряда $\text{Cu}(3d) \rightarrow \text{O}(2p)$. Наблюдали лишь перераспределение спектрального веса от высоких энергий в область щели [11]. В $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ мы обнаружили не только перераспределение спектрального веса, но и

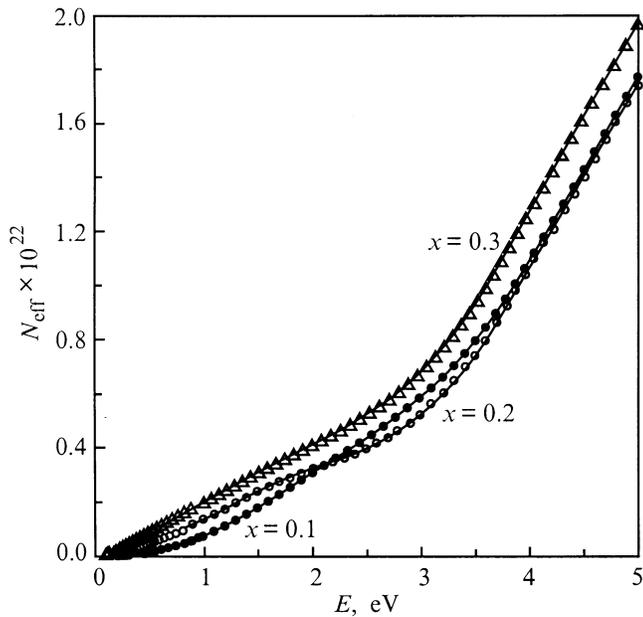


Рис. 3. Спектральная функция плотности электронов N_{eff} , определенная по правилу сумм для проводимости $\sigma(\omega)$ для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.2$ и 0.3).

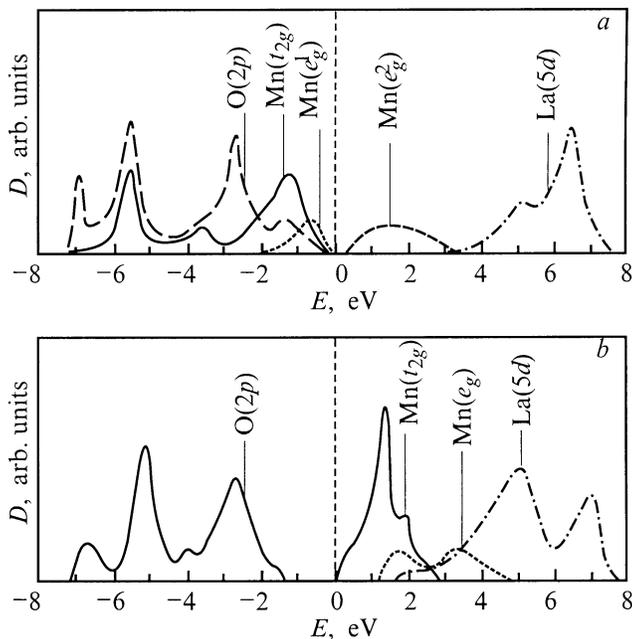


Рис. 4. Плотность состояний D (схематично) LaMnO_3 для спинов по намагниченности (\uparrow) — (a) и против намагниченности (\downarrow) — (b).

смещение максимума полосы от 1.9 в LaMnO_3 до 1.7 eV в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$. Таким образом, легирование LaMnO_3 стронцием привело к более радикальному изменению электронной структуры, чем в ВТСП или обычных полупроводниках, где примесные состояния формируются в щели без изменения ее энергии.

Похожее поведение обнаружено при исследовании электронной структуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ методами фотоэмиссионной и рентгеновской спектроскопии [12]. При введении La в SrMnO_3 ниже E_F на 1–2 eV появилось поглощение ($e_g \uparrow$ -симметрии), интенсивность которого росла с увеличением концентрации лантана, а интенсивность поглощения ($e_g \uparrow$ -симметрии) выше E_F уменьшалась, показывая перенос спектрального веса из незанятых в занятые $e_g \uparrow$ -состояния с электронным допированием. Такое изменение спектра не соответствовало поведению в модели жесткой полосы.

Из предложенного в [10] на основании анализа оптических, фотоэмиссионных и рентгеновских данных схематического расположения зон в исходном LaMnO_3 , а также данных теоретических зонных расчетов [7,13,14], можно заключить, что электронный зонный спектр этого соединения очень сложен. На рис. 4 схематически показано энергетическое положение полос в зонном спектре LaMnO_3 для направлений спинов по намагниченности и против намагниченности. Расщепление $\text{Mn}(3d)$ -зон в LaMnO_3 обусловлено суммарным эффектом кристаллического поля, обмена и искажения Яна–Теллера. Зоны $\text{Mn}(3d)t_{2g} \uparrow$ и $e_g \uparrow$ (с направлением спина по намагниченности) заполнены, а $t_{2g} \downarrow$ и $e_g \downarrow$ (с направлением спина против намагниченности) не заняты. Наполовину заполненная $e_g \uparrow$ -зона расщеплена из-за искажения Яна–Теллера октаэдра MnO_6 на зоны $e_g^1 \uparrow$ и $e_g^2 \uparrow$. Возможно это расщепление ответственно за открытие зонной щели и изоляторное поведение LaMnO_3 . Зоны $\text{Mn}(3d) \uparrow$ перекрываются с $\text{O}(2p)$ -зоной и сильно гибридизуются в интервале 0–7 eV ниже уровня Ферми E_F , в то время как $\text{Mn}(3d) \downarrow$ -зоны отделены от $\text{O}(2p)$ -зон. Зона лантана 5- d расположена выше уровня Ферми на 2–4 eV. Замещение лантана двухвалентным металлом приводит к сосуществованию ионов марганца с валентностью Mn^{3+} и Mn^{4+} .

Полоса поглощения в спектре $\sigma(\omega)$ исходного LaMnO_3 при 1.9 eV была интерпретирована в [10] как формируемая переходами из занятых $\text{O}(2p) \rightarrow e_g^1 \uparrow$ в свободные $e_g^2 \uparrow$ -состояния, и была получена оценка расщепления Яна–Теллера, равная ~ 0.5 eV. Вторая полоса при 4.6 eV была приписана переходам из $\text{O}(2p)$ в свободные $e_g^2 \uparrow$ -состояния.

Принимая во внимание вышеизложенное, экспериментально наблюдаемая эволюция оптического спектра LaMnO_3 при замещении лантана стронцием может быть понята следующим образом. Высокие плотности состояний $\text{O}(2p) \downarrow$ зоны ниже E_F и $\text{Mn}(3d)t_{2g} \downarrow$ выше E_F в LaMnO_3 позволяют предположить, что основной вклад в $\sigma(\omega)$ в области $E > 2$ eV дадут дипольные $p-d$ -переходы в системе против намагниченности. Энергетическое положение края полосы с максимумом при 1.9 eV в LaMnO_3 тогда связано с началом переходов их $\text{O}(2p)$ в $\text{Mn}(3d)t_{2g} \downarrow$, а край интенсивной полосы с максимумом при 4,6 eV — с переходами $\text{O}(2p) \rightarrow \text{La}(5d)$. Смещение полосы от 1.9 до 1.7 eV при минимальном введении стронция ($x = 0.1$) может являться следствием нескольких причин: во-первых, уменьшением рас-

шепления Яна–Теллера $e_g \uparrow$ -зоны, во-вторых, сдвигом $O(2p)$ -зоны ближе к уровню Ферми, в-третьих, сдвигом $\text{Mn}(3d)t_{2g} \downarrow$ -зоны. Вторая и третья причины могут объяснить к тому же монотонный сдвиг низкоэнергетического крыла полосы при 4.6 eV при дальнейшем увеличении содержания стронция. Несомненно, что вклад в широкую полосу при 1.7 eV вносят переходы между $3d$ -электронными состояниями Mn^{3+} и Mn^{4+} .

В результате понижения E_F и смещения зон $O(2p)$ $\text{Mn}(3d)t_{2g} \downarrow$ уже при минимальной концентрации Sr ($x = 0.1$) в щелевой области исходного LaMnO_3 появляется низкоэнергетическое поглощение, приводящее к видимому сдвигу максимума полосы к энергии 1.7 eV и затянутому низкоэнергетическому ее крылу. Оптическое поглощение для состава $x = 0.1$ при $E < 0.6$ eV приписано в [9] взаимодействию света с носителями заряда с малой подвижностью (поляронами). При дальнейшем увеличении концентрации Sr низкоэнергетическое поглощение на фоне недрудевского поведения обнаруживает тонкую структуру с пиками при 0.22 ($x = 0.2$) и 0.37 eV ($x = 0.3$), связанную с межзонными переходами между электронными состояниями внутри e_g^1 -зоны марганца, гибридной с $O(2p)$ -зоной. Следует подчеркнуть, что интенсивность низкоэнергетического поглощения увеличивается по мере увеличения T_C в образцах от 160 ($x = 0.1$) до 353 K ($x = 0.3$).

Таким образом, представленные в работе результаты исследования оптических свойств манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ свидетельствуют о существенном изменении электронной структуры. С увеличением концентрации Sr спектральные особенности оптической проводимости сдвигаются к низким энергиям. В зонной щели исходного изолятора LaMnO_3 на фоне недрудевского поведения оптической проводимости, интенсивность которой зависит от величины T_C , обнаружена тонкая структура межзонного поглощения. Для состава $x = 0.2$ обнаружено частичное перераспределение спектрального веса оптической проводимости от высоких энергий в область зонной щели LaMnO_3 , наблюдаемое и в других окислах при переходе МИ. Ясно, что необходимы дополнительные систематические исследования как для разделения вкладов в $\sigma(\omega)$, так и для определения параметров электронной структуры, ответственных за композиционный переход МИ в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 8, 833 (1996).
- [2] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibaru, T. Arima, T. Tokura. Phys. Rev. Lett. **75**, 1, 109 (1995).
- [3] S.G. Kaplan, M. Quijada, H.D. Drew, D.B. Tanner, G.C. Xiong, R. Ramesh, C. Kwon, T. Venkatesan. Phys. Rev. Lett. **77**, 10, 2081 (1996).
- [4] L.V. Nomerovannaya, A.A. Makhnev, M.M. Kirillova. Thin Solid Films **234**, 531 (1993).
- [5] Л.В. Номерованная, А.А. Махнев, С.В. Наумов, О.Н. Киселева. ФММ **83**, 3, 53 (1997).

- [6] A. Fujimori, J. Hase, H. Namatame, Y. Fujishima, Y. Tokura, H. Eisuki, S. Uchida, K. Takegahara, F.M.F. De Groot. Phys. Rev. Lett. **69**, 10, 1796 (1992).
- [7] J. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura. Phys. Rev. **B53**, 11, 7158 (1996).
- [8] В.Е. Архипов, В.П. Дякина, С.Г. Карабашев, В.В. Марченков, Я.М. Муковский, В.Е. Найш, В.Е. Старцев, Е.П. Хлыбов, А. Чопник. ФММ **84**, 6, 93 (1997).
- [9] N.N. Loshkareva, Yu.P. Sukhorukov, B.A. Gizhevskii, A.A. Samokhvalov, V.E. Arkhipov, V.E. Naish, S.G. Karabashev, Ya.M. Mukovskii. Phys. Stat. Sol. (a) **164**, 863 (1997).
- [10] J.H. Jung, K.H. Kim, D.J. Eom, T.W. Noh, E.J. Choi, J. Yu, Y.S. Kwon, Y. Chung. Phys. Rev. **B55**, 15 489 (1997).
- [11] S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, S. Tajima. Phys. Rev. **B43**, 10, 7942 (1991).
- [12] T. Satpathy, A.E. Boquet, T. Mizokava, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, M. Takano. Phys. Rev. **B51**, 20, 13 942 (1995).
- [13] W.E. Pickett, D.J. Singh. Phys. Rev. **B53**, 3, 1 146 (1996).
- [14] D.A. Papaconstantopoulos, W.E. Pickett. Phys. Rev. **B57**, 20, 12 751 (1998).