

На правах рукописи

МОСТОВЩИКОВА Елена Викторовна

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЗАРЯДОВОЙ И МАГНИТНОЙ
ПОДСИСТЕМ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ 3d-МЕТАЛЛОВ ПО
ДАНЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук



Екатеринбург – 2016

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

Научный консультант: доктор физико-математических наук, Лошкарева Наталья Николаевна

Официальные оппоненты:

Никифоров Анатолий Елеферьевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры компьютерной физики Института естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург;

Митрофанов Валентин Яковлевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов ФГБУН Института металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург;

Шальгина Елена Евгеньевна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры магнетизма Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «7» октября 2016 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 при ИФМ УрО РАН по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ГСП-170, ул. С.Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте института www.imp.uran.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук



Чарикова Т.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Сложные оксиды 3d-металлов, относящиеся к классу сильно-коррелированных электронных систем, привлекают большое внимание вследствие существования в них тесной взаимосвязи магнитной, электрической и решеточной подсистем. Такая взаимосвязь проявляется в виде необычных свойств этих материалов, например, магнитострикции, сверхпроводимости, сегнетоэлектричества, колоссального магнитосопротивления (КМС) и других.

Одними из представителей сильно-коррелированных материалов являются легированные манганиты с общей формулой $Re_{1-x}A_xMnO_3$, где Re – редкоземельные элементы La, Nd, Pr и другие, A – щелочноземельные элементы Ca, Sr, Ba (реже – Pb или щелочные элементы Na, K). Эти материалы интересны с фундаментальной точки зрения, поскольку для них характерно существование разных типов магнитных, зарядовых и структурных состояний и богатые фазовые диаграммы, и с прикладной точки зрения в связи с существованием КМС, о чем свидетельствует большое число работ и обзоров, посвященных этим материалам. Для объяснения изменения магнитного состояния и проводимости в зависимости от типа и уровня легирования, а также природы наблюдаемого магнитосопротивления, во многих работах рассматривается идея о «разделении фаз». В соответствии с этой идеей в однородном с химической точки зрения образце носители заряда собираются в области с проводимостью, отличной от той, что имеется в остальной части манганита¹. Подобное неоднородное состояние в электронной подсистеме, при котором сосуществуют области с разной проводимостью (независимо от того, различается или нет в них концентрация носителей заряда), мы будем называть «неоднородным зарядовым состоянием». Поскольку вследствие двойного обмена между ионами Mn^{3+} и ионами Mn^{4+} ,

¹ Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные полупроводники с гигантским магнитосопротивлением // Успехи физических наук. - 1996. - Т.166. - С.833-857.

появляющимися при легировании, через ион кислорода в манганитах возникает ферромагнитное (ФМ) упорядочение, неоднородное зарядовое состояние должно приводить также к неоднородному магнитному состоянию. Сосуществование ФМ и антиферромагнитной (АФМ) фаз в легированных манганитах было показано методом нейтронной дифракции, а методом малоуглового рассеяния нейтронов были оценены размеры этих областей. При этом к началу работы над диссертацией вопрос о разделении фаз в электронной подсистеме был не ясен, не было прямых экспериментальных доказательств существования областей с «металлической» проводимостью, особенно при слабом легировании, отсутствовали количественные оценки относительных объемов сосуществующих фаз. Нами было предположено, что оптические исследования в ближнем и среднем инфракрасном (ИК) диапазоне могут дать информацию о неоднородном зарядовом состоянии и его связи с магнитным состоянием легированных манганитов.

Другим вопросом, рассматриваемым при обсуждении свойств легированных манганитов, являлся вопрос о типе носителей заряда, характере проводимости в парамагнитной (ПМ) области, об участии в проводимости носителей заряда поляронного типа, которые возникают вследствие сильной электрон-фононной связи. Многие авторы делали выводы о поляронном характере проводимости исходя из анализа температурных зависимостей электросопротивления или из сравнения энергий активации сопротивления и термоэдс. Вследствие различия вклада в спектры ИК отражения и поглощения носителей заряда разного типа (зонного, поляронного) оптическая спектроскопия может быть использована для доказательства существования поляронов, определения их параметров и роли в транспортных свойствах материала.

Большое внимание вызывали манганиты, в которых происходит зарядовое упорядочение, т.е. возникновение сверхструктуры из ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , в частности, так называемые манганиты с «половинным» легированием $Re_{0.5}A_{0.5}MnO_3$. Такие материалы интересны с фундаментальной

точки зрения, для понимания природы формирования упорядоченных состояний в зависимости от вида ионов, находящихся в позиции редкоземельного иона. Отдельный интерес представляет изучение таких материалов в наносостоянии, поскольку изменение размера кристаллитов материала до наномасштаба может приводить к разрушению зарядового упорядочения и появлению новых свойств. Несмотря на большое количество работ по магнитным свойствам манганитов с «половинным» легированием в наносостоянии, особенности зарядовой подсистемы слабо изучены из-за большого вклада границ наночастиц и необходимости использования локальных методов исследования, а данные по оптическим свойствам отсутствуют.

Для построения полной картины свойств манганитов необходимо изучение электронно-легированных манганитов, в которых основными ионами являются ионы Mn^{4+} . Чаще всего это манганиты на основе $CaMnO_3$ с неизовалентным легированием в А позиции перовскитной решетки (т.е. с замещением ионов Ca), реже – в В позиции (с замещением ионов Mn). Так же как и для дырочно-легированных манганитов, актуальными являются вопросы о существовании неоднородного зарядового состояния в электронно-легированных манганитах и о типе носителей заряда в зависимости от легирования. При этом важно изучить влияние нестехиометрии по кислороду, т.к. кислородные вакансии, являясь источником дополнительных электронов, могут приводить к существенному изменению свойств электронно-легированных манганитов, что необходимо учитывать при анализе результатов и построении фазовых диаграмм.

Другими сильно-коррелированными материалами, привлекающими внимание исследователей, являются кобальтиты со структурой перовскита $Re_{1-x}A_xCoO_3$. Они интересны возможностью существования иона Co^{3+} в разных спиновых конфигурациях: высокоспиновой (HS, $t^4_{2g}e^2_g$, $S=2$), низкоспиновой (LS, $t^6_{2g}e^0_g$, $S=0$) и промежуточнospиновой (IS, $t^5_{2g}e^1_g$, $S=1$), и связанными с этим особенностями физических

свойств.¹ Конкуренция между спиновыми состояниями определяет магнитные, электрические, структурные и оптические свойства кобальтитов и приводит к возникновению неоднородного магнитного состояния. Вопрос о существовании неоднородного зарядового состояния был не до конца ясен. Вместе с тем количество статей, посвященных исследованию оптических свойств легированных кобальтитов, весьма мало, и в основном в работах приводятся спектры оптической проводимости в области фундаментального поглощения, что указывает на необходимость изучения данных материалов с помощью ИК спектроскопии.

Актуальность темы настоящей работы следует из степени изученности легированных манганитов и кобальтитов и выражается в том, что к началу работы над диссертацией спорными и неясными были следующие вопросы:

- экспериментального доказательства существования неоднородного зарядового состояния и его особенностей и взаимосвязи с магнитным состоянием в дырочно- и электронно-легированных манганитах;

- о типе носителей заряда, дающих основной вклад в транспортные и оптические свойства манганитов с разными ионами замещения и разным уровнем легирования в магнитоупорядоченном и парамагнитном состоянии;

- об особенностях зарядовой подсистемы наноструктурированных манганитов с «половинным» легированием;

- о проявлениях неоднородного зарядового состояния в ИК свойствах других сложных оксидов 3d металлов на примере легированных кобальтитов.

Цель работы состояла в установлении особенностей неоднородного зарядового состояния методами ИК

¹ Иванова Н. Б. и др. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтитах. // Успехи физических наук. – 2009. - Т.179. – С.837-860.

спектроскопии и в выяснении его связи с магнитным состоянием в сложных оксидах 3d-металлов. Достижение поставленной цели требовало **решения следующих задач:**

1. Экспериментально методом ИК спектроскопии для дырочно-легированных манганитов в магнитоупорядоченном состоянии определить существование «металлических» областей в полупроводниковой матрице, оценить относительный объем «металлической» фазы, определить связь неоднородного зарядового состояния с неоднородным магнитным состоянием.

2. Проверить применимость метода ИК спектроскопии для обнаружения неоднородного зарядового состояния в более широком классе материалов (электронно-легированных манганитах, слоистых манганитах, легированных кобальтитах).

3. Выяснить вопрос существования решеточных поляронов в легированных манганитах в парамагнитной области и определить их параметры.

4. Выявить влияние наносостояния на оптические свойства манганитов с «половинным» легированием и сопоставить с изменением магнитных свойств.

5. Определить особенности зарядовой и магнитной подсистемы и неоднородного состояния электронно-легированных манганитов на основе CaMnO_3 с неизовалентным замещением ионов в А или В позиции перовскитной ячейки и эволюцию свойств в зависимости от вида, уровня легирования и нестехиометрии по кислороду.

6. Изучить особенности оптических свойств легированных кобальтитов со структурой перовскита и их взаимосвязь со спиновым состоянием ионов кобальта и фазовыми переходами в магнитной подсистеме.

Научная новизна:

1. Экспериментально доказано фазовое расслоение в слабелегированных дырочных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$). Усовершенствован метод обнаружения неоднородного зарядового состояния на основе данных ИК спектроскопии, что

позволило рассчитать относительный объем «металлической» фазы, которая появляется в диэлектрической матрице ниже температуры Кюри.

2. Получено доказательство существования малых электростатических (решеточных) поляронов в дырочно- и электронно-легированных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, x \leq 0.15$) и $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ ($\text{Re}=\text{La}^{3+}, y < 0.03$; $\text{Re}=\text{Ce}^{4+}, y < 0.01$) в парамагнитном состоянии.

3. Объяснены спектры поглощения и магнитопропускания в среднем ИК диапазоне для манганита $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ существованием ионов Mn разной валентности ($\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$). Обнаружено расширение температурного и спектрального интервала магнитопропускания данного манганита при наноструктурировании, что объяснено существенным вкладом поверхности наночастиц с разупорядоченными спинами и изменением зарядового состояния ионов Mn.

4. Для электронно-легированных манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{Re}=\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Eu}^{3+}, y \leq 0.15$) с разной стехиометрией по кислороду определена концентрация $y_{\text{La}}=0.03$ и $y_{\text{Ce}}=0.01$, при которой появляются зонные носители заряда в парамагнитном состоянии, и определена их эффективная масса $m^*=2-3m_0$ и ширина зоны проводимости ~ 1 эВ. При низких температурах показано возникновение неоднородного зарядового состояния, которое формируется вследствие сосуществования разных магнитных фаз (парамагнитной фазы и антиферромагнитной фазы С-типа, антиферромагнитной фазы С-типа и G-типа и ферромагнитных областей).

5. Для электронно-легированных манганитов с неизовалентным легированием в В позиции, $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}, z \leq 0.12$), определена концентрация ионов $z=0.04$, при которой в антиферромагнитной фазе G-типа зарождается антиферромагнитная фаза С-типа с моноклинной структурой.

6. Показано, что в электронно-легированных манганитах с замещением в А и В позиции перовскитной решетки эволюция в магнитной подсистеме определяется концентрацией носителей

заряда и не зависит от позиции замещаемого иона. Определена концентрация ионов Mn^{3+} , при которой на локализацию носителей заряда оказывают влияние искажения кристаллической решетки ($x_{Mn^{3+}} < 10\%$) или разрушения Mn-O-Mn цепочек при замещении ионов Mn ($x_{Mn^{3+}} > 10\%$).

7. Подтверждено зарядово-неоднородное состояние легированных кобальтитов $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ с $x=0.15, 0.25, 0.35$ и получено доказательство существования ионов Co^{3+} в промежуточно-спиновом состоянии, концентрация которых максимальна при $T \approx 180$ К.

Научная и практическая значимость работы определяется совокупностью экспериментальных данных, полученных при изучении оптических свойств легированных манганитов и кобальтитов и сравнении с их транспортными, магнитными и упругими свойствами. Эти данные имеют большое значение для физики магнитных явлений и физики конденсированного состояния. Основные научные положения и результаты, сформулированные и обоснованные в работе, позволяют понять взаимосвязь зарядовой и магнитной подсистем сложных оксидов 3d-металлов, построить более полную картину свойств и дополнить фазовые диаграммы легированных манганитов, указать область концентрации и температур существования неоднородного зарядового состояния и существования носителей заряда зонного или поляронного типа.

Анализ оптических свойств исследованных материалов в среднем ИК диапазоне в зависимости от изменений магнитного состояния при изменении температуры, приложении внешнего магнитного поля или изменении размера частиц образца до наномасштаба позволяют объяснить природу наблюдаемых магнитооптических эффектов и указать пути их практического применения. В частности, получен патент на полезную модель модулятора ИК излучения, работающего в широком температурном интервале без термостабилизации, на эффекте

магнитопропускания наноразмерного манганита с «половинным» легированием.¹

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Показано существование неоднородного зарядового состояния ниже температуры Кюри и рассчитан относительный объем «металлической» фазы для дырочно-легированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, x \leq 0.1$).

2. Доказано существование решеточных поляронов малого радиуса и определены их параметры из анализа оптических спектров в ИК диапазоне соединений $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Ba}, x \leq 0.2$) в парамагнитном состоянии.

3. Установлено, что изменение оптических и магнитных свойств в манганите $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при наноструктурировании определяется существенным вкладом поверхности наночастиц и изменением зарядового состояния ионов Mn.

4. Обнаружен переход от поляронной к зонной проводимости в электронно-легированных манганитах $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ ($\text{Re}=\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{4+}, y \leq 0.12$) в парамагнитном состоянии, определены параметры зонных носителей заряда и ширина зоны проводимости, по которой движутся электроны.

5. Установлено неоднородное зарядовое состояние в электронно-легированных манганитах $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ ($\text{Re}=\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Eu}^{3+}, 0.05 \leq y \leq 0.15$) при низких температурах, связанное с сосуществованием антиферромагнитных фаз С-типа и G-типа и ферромагнитных «металлических» областей. Показано существенное влияние кислородных вакансий, возникающих при росте монокристаллов электронно-легированных манганитов в различных атмосферах.

6. Определена область концентраций, в которой на локализацию носителей заряда основное влияние оказывают искажения кристаллической решетки или разрушение Mn-O-Mn

¹ Пат. 129665. Модулятор инфракрасного излучения / Мостовщикова Е.В. и др. №2012139886/28; заявл. 18.09.2012; опубл. 27.06.2013, Бюл. №18 – 2 с. : ил.

цепочек при замещении ионов Mn в электронно-легированных манганитах $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}, z \leq 0.12$).

7. Определен уровень легирования, при котором в ферромагнитных кластерах существует металлическая проводимость в кобальтатах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ и подтверждено существование ионов Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и конкретных задач исследования, проведении оптических исследований в ближнем и среднем ИК диапазоне. Автором лично проведен анализ полученных экспериментальных результатов и математическая обработка оптических спектров с использованием существующих теоретических моделей, сопоставление с данными магнитных, транспортных, магнитотранспортных и упругих свойств, в том числе полученных в отделе магнитных измерений Центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов». Автором выполнено обобщение полученных в работе результатов и сформулированы выводы.

Результаты, изложенные в диссертации, получены автором в кооперации с сотрудниками лаборатории магнитных полупроводников и других лабораторий ИФМ УрО РАН, сотрудниками ведущих научных центров России (ИХТТ УрО РАН, УрФУ, МГУ, МИСиС, МЭИ) и Украины (Институт монокристаллов, ДонФТИ, ФТИНТ).

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин», № 01201463330), по плану РАН по темам 01.2.00 103137, 02.513.11.3142, 01.2.006 13391, ФЦНТП-40.012.1.1.1153-7/03 и при поддержке проектов Президиума РАН (12-П-2-1034, «Новые материалы и структуры», Программа №5, Программа №18), Отделения физических наук РАН (12-Т-2-1005), Президиума УрО РАН (15-9-24, «Поддержка молодых ученых и аспирантов»), Программы научного сотрудничества УрО РАН и ДВО РАН (12-С-2-1026), и частично поддержаны грантами

Минобразования РФ № 14.Z50.31.0025, РФФИ (00-02-17797, 02-02-16429, 03-02-16065, 03-02-06032, 05-02-16303, 06-02-16085, 08-02-00633, 09-02-00081, 11-02-00252, 12-02-00208), Фонда содействия отечественной науке, Гранта Президента РФ (МК-1048.2012.2).

Большое количество программ и проектов, в рамках которых выполнялись работы по теме диссертации, подчеркивает актуальность и значимость проводимых исследований.

Степень достоверности

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием аттестованных образцов и методик исследования, изучением различных свойств на одних и тех же образцах, согласием и непротиворечивостью результатов с данными, опубликованными в литературе другими авторами.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на международных конференциях: «Московский международный симпозиум по магнетизму» MISM-2002, 2005, 2011, 2014; «Международный Евро-Азиатский симпозиум «Тенденции в Магнетизме» EASTMag-2001, 2004, 2010; «Международной конференции по сверхпроводимости и магнетизму» ICSM-2012; «Международной конференции «Функциональные материалы» ICFM-2005, 2011; «Объединенные европейские симпозиумы по магнетизму» JEMS-2001; «Новое в магнитных материалах и магнетизме» НМММ-2002, 2004, 2012; и российских конференциях: «Демидовские чтения на Урале» 2006; Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС-2012, 2013, на научных сессиях ИФМ УрО РАН 2003, 2005, 2013, 2014, 2015, заседаниях секции «Магнетизм» Совета РАН по физике конденсированных сред 2003, 2005, 2013, 2014, 2015.

Публикации

Результаты работы изложены в 26 статьях в журналах, включённых ВАК в Перечень ведущих рецензируемых журналов, и в одном патенте. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения и шести глав, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 264 страницах, в том числе 119 рисунков и 7 таблиц. Список литературы включает 272 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение посвящено краткому обзору состояния исследования различных манганитов с дырочным, электронным и «половинным» легированием и кобальтитов из которого вытекает актуальность выбранной темы диссертационной работы. Во введении сформулирована цель и задачи работы и приведены основные положения, выносимые на защиту.

1. Используемые методы и подходы

В первой главе изложен общий подход к исследованию магнитного и зарядового состояния и их взаимосвязи в магнитных полупроводниках на основе сложных оксидов 3d-металлов. Описание экспериментальных методов проводимого в работе исследования включает описание методик измерения структурных, магнитных, транспортных и упругих свойств, а также оптических свойств манганитов и кобальтитов в ИК диапазоне. В отдельном разделе описаны установки для проведения измерений оптических спектров при различных температурах и при приложении магнитного поля. В первой главе также приводятся технологии получения исследованных поликристаллов¹, монокристаллов² и пленок³ и методы подготовки образцов для оптических исследований.

¹ Твердофазный синтез, С.В.Наумов, С.В.Телегин ИФМ УрО РАН.

² Метод безтигельной зонной плавки, Я.М.Муковский, Д.А.Шулятев МИСиС, А.М.Балбашов МЭИ, С.В.Наумов, С.В.Телегин ИФМ УрО РАН.

³ Метод лазерного напыления, И.Н.Чуканова, Институт монокристаллов, Харьков, Украина; Метод магнетронного напыления, Ю.М.Николаенко, В.А.Хохлов, А.Ю.Прохоров, ДонФТИ, Украина.

2. Электронное разделение фаз и особенности носителей заряда в дырочно-легированных манганитах $Re_{1-x}A_xMnO_3$

Во второй главе приводятся результаты изучения магнитных, транспортных и оптических свойств нелегированного $LaMnO_3$, как наиболее часто встречающегося исходного соединения для дырочно-легированных манганитов, а также данные по оптическим свойствам других нелегированных редкоземельных орторомбических и гексагональных манганитов $ReMnO_3$ с $Re=Pr, Sm, Gd, Eu, Er, Ho, Tm, Yb$. Затем в данной главе рассматривается эволюция оптических свойств $LaMnO_3$ при замещении ионов La двухвалентными элементами и анализируются спектры поглощения и отражения для получения доказательств неоднородного зарядового состояния ниже температуры Кюри T_C и существования решеточных поляронов в ПМ состоянии, проводятся сравнения с данными о магнитном состоянии дырочно-легированных манганитов.

Для монокристалла $LaMnO_3$, который является антиферромагнетиком с $T_N=134$ К и полупроводником с сопротивлением, которое меняется от $\rho \approx 100$ Ом·см при комнатной температуре до $\rho \approx 10^8$ Ом·см при $T=100$ К, в спектре отражения $R(E)$ наблюдается глубокий минимум перед началом фононных полос, величина коэффициента поглощения $\alpha(E)$ в «окне прозрачности» (в области между фононным спектром и областью фундаментального поглощения) составляет $\alpha \sim 20-40$ см⁻¹, указывая на то, что состав данного манганита близок к стехиометрическому. Для $LaMnO_3$ из подгонки экспериментальных кривых $R(E)$ определен решеточный вклад в спектры отражения и поглощения, который, по нашему предположению, не меняется при легировании манганита, и используется в последующих подгонках оптических спектров легированных манганитов. Определены значения продольного и поперечного оптических фононов $\nu_l=647$ см⁻¹ ($E=0.080$ эВ), $\nu_t=531$ см⁻¹ ($E=0.066$ эВ), статической и высокочастотной диэлектрической проницаемостей $\epsilon_0=2.7$, $\epsilon_\infty=4.7$.

В спектрах $\alpha(E)$ монокристаллов редкоземельных манганитов $ReMnO_3$ с $Re=Pr, Sm, Eu, Er, Ho$ и Tm обнаружены полосы поглощения, связанные с мультиплетными 4f-4f переходами в редкоземельных ионах, положение которых совпадает с положением соответствующих полос поглощения в других материалах, содержащих данные ионы. Обнаружена анизотропия и усиление интенсивности отдельных полос поглощения мультиплетных переходов с температурой в кристаллах $ReMnO_3$ с $Re=Eu, Er, Ho$ и Tm .

Замещение ионов La^{3+} в $LaMnO_3$ двухвалентными ионами $A=Sr, Ca, Ba$ приводит к существенному росту поглощения в «окне прозрачности» (рис.1а) как за счет увеличения концентрации носителей заряда и сдвига края низкоэнергетической полосы фундаментального поглощения при 1.5-2 эВ в область меньших энергий¹, так и за счет увеличения интенсивности полос поглощения при $E=0.12-0.16$ эВ и $E=0.3-0.4$ эВ, связанных с внутрицентровыми переходами внутри дырочных и электронных кластеров MnO_6^{8-} и MnO_6^{10-} , возникающих в результате реакции диспропорционирования из основных кластеров MnO_6^{9-} , переходы внутри которых формируют первую полосу фундаментального поглощения при 1.5-2 эВ.²

Для легированных манганитов $La_{1-x}A_xMnO_3$ с $x \leq 0.10$, которые характеризуются появлением ФМ вклада ниже T_C и полупроводниковым характером сопротивления $\rho(T)$ во всем температурном интервале, обнаружено немонотонное изменение спектров $\alpha(E)$ при охлаждении: при охлаждении от комнатной температуры до $T=T_C$ поглощение в «окне прозрачности» уменьшается как в полупроводниках, а затем при $T < T_C$ поглощение растет, как в проводящих материалах. Наиболее наглядно это изменение видно в температурных зависимостях

¹ Номерованная Л. В. и др. Эволюция оптических свойств монокристаллов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ // Физика твёрдого тела. - 1999. - Т.41. - С.1445-1449.

² Moskvin A.S. Pseudo-Jahn-Teller-centers and phase separation in the strongly correlated oxides with the nonisovalent substitution. Cuprates and manganites. // Physica B. – 1998. – V.252. - P.186-197.

пропускания света $t(T)$, измеренных в «окне прозрачности» в области взаимодействия света с носителями заряда (0.09-0.4 эВ) (рис.1б): в области $T > T_C$ пропускание света в зависимости $t(T)$ растет при охлаждении ($dt/dT < 0$), а в области при $T < T_C$ пропускание света уменьшается ($dt/dT > 0$). При полупроводниковом характере $\rho(T)$ во всем температурном интервале такое поведение $t(T)$ объясняется неоднородным зарядовым состоянием, т.е. существованием областей с «металлической» проводимостью, которые отделены друг от друга полупроводниковой матрицей и не дают вклад в проводимость материала в целом.

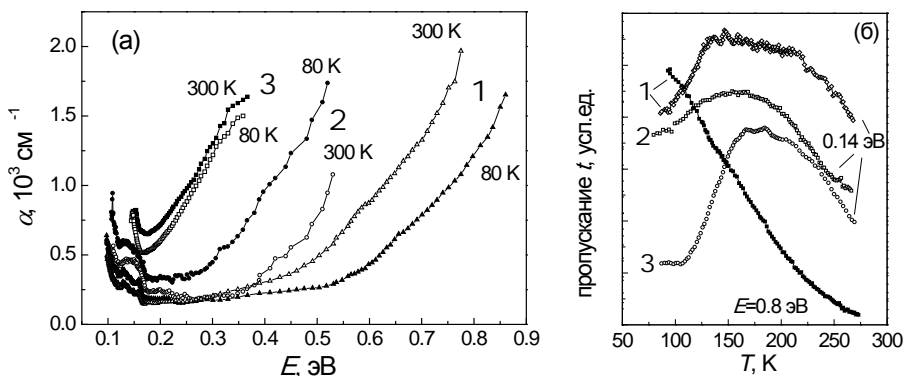


Рис.1 Спектры поглощения (а), измеренные при $T=300 \text{ K}$ и 80 K , и температурные зависимости пропускания (б) монокристаллов $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ (1), $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ (2), $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (3), измеренные при $E=0.14 \text{ эВ}$, $E=0.8 \text{ эВ}$.

Разделение фаз обнаруживается не только в поликристаллах дырочно-легированных манганитов, но и в монокристаллах. Это указывает на то, что неоднородное зарядовое состояние не является следствием наличия межзеренных границ, а является характеристикой манганитов.

Из температурных зависимостей коэффициента поглощения $\alpha(T)$, рассчитанных из $t(T)$, и проводимости на постоянном токе $\sigma_{\text{dc}}(T) = \rho^{-1}(T)$ был оценен относительный объем «металлической» фазы, которая существует в полупроводниковой матрице в

слаболегированных манганитах. В ПМ состоянии коэффициент поглощения и статическая проводимость имеют одинаковый температурный ход и связаны соотношением

$$\alpha(T) = A + B \cdot [\sigma_{dc}(T)]^P, \quad (1)$$

где A , B и P константы, определенные из подгонки экспериментальных кривых $\alpha = f(\sigma_{dc})$. В слаболегированном манганите в ПМ состоянии «металлические» области отсутствуют, и манганит является однородным. Используя соотношение (1) и данные электросопротивления, рассчитана зависимость $\alpha(T)$ для полупроводниковой матрицы во всем температурном интервале, в том числе ниже T_C .

Относительный объем «металлической» фазы (рис.2) рассчитан как

$$\Delta V/V = \Delta \alpha / \alpha_M, \quad (2)$$

где $\Delta \alpha$ - разность измеренного и рассчитанного по формуле (1) коэффициентов поглощения, α_M - коэффициент поглощения «металлической» фазы, рассчитанный по формуле

$$\alpha_M = 4\pi\sigma_M / nc$$

в предположении, что проводимость в «металлической» фазе составляет $\sigma_M \sim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что соответствует минимальной металлической проводимости в манганитах, c - скорость света, n - показатель преломления, определенный из спектров отражения соответствующих манганитов.

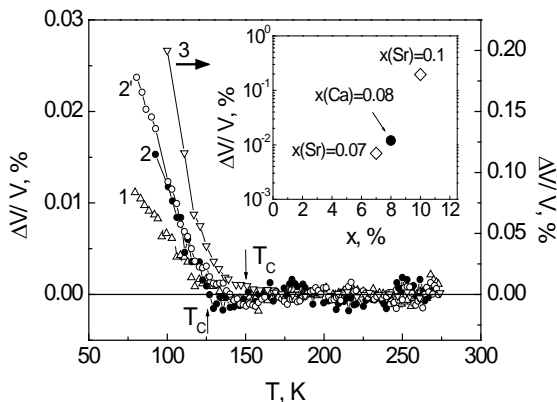


Рис.2. Рассчитанный относительный объем «металлической» фазы в дырочно-легированных манганитах. На вставке показана зависимость относительного объема «металлической» фазы от уровня легирования.

Расчеты показывают, что «металлическая» фаза появляется вблизи температуры Кюри, и ее объем увеличивается с охлаждением, а также с ростом уровня легирования (рис.2). Для манганита $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, имеющего преимущественно ФМ состояние при низких температурах, относительный объем «металлической» фазы при $T=100$ К составляет 0.2%

Для слоистых манганитов $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x=0.3$ и 0.4 был проведен подобный анализ оптических и транспортных данных. Показано, что для образца с $x=0.3$ «металлический» характер пропускания света $t(T)$ во всем измеренном температурном интервале 80-280 К коррелирует с температурной зависимостью сопротивления $\rho(T)$ в плоскости ab монокристалла, т.е. пропускание отражает двумерный характер проводимости. Для образца с $x=0.4$ «металлический» характер $\rho(T)$ появляется только при $T < T_C$, хотя пропускание имеет положительный температурный коэффициент $dt/dT > 0$ («металлический» ход) в измеренном интервале 80-280 К, т.е. и ниже, и выше T_C . Это указывает на существование в ПМ фазе «металлических» областей в слоистом манганите с $x=0.4$, которые могут быть связаны с ФМ кластерами. Наличие «металлических» ФМ областей, возможно, является причиной появления магнитосопротивления при температурах выше T_C как результат увеличения вероятности туннелирования носителей заряда между областями при приложении магнитного поля, так же как и в случае трехмерных манганитов.

Перейдем к рассмотрению дырочно-легированных манганитов в ПМ области. Спектры отражения $R(E)$ манганитов $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_x\text{MnO}_3$ с $x_{\text{Ca}}=0.08$, $x_{\text{Sr}}=0.07, 0.15$, $x_{\text{Ba}}=0.15, 0.20, 0.25$, измеренные при $T=300$ К (рис.3а), характеризуются 1) ростом отражения с увеличением уровня легирования (при этом кривые $R(E)$ для манганитов с близким значением x практически совпадают) и 2) наличием области (при $E > 0.1$ эВ), в которой величина R практически не зависит от энергии. Такой вид спектра $R(E)$ для материалов с большой концентрацией

носителей заряда указывает на существование носителей заряда поляронного типа.¹

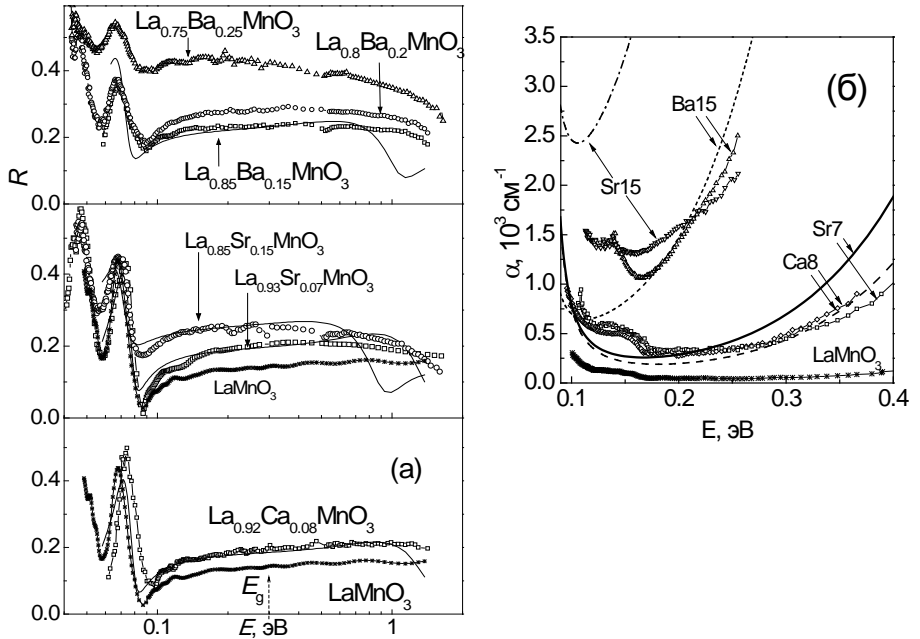


Рис.3 Спектры отражения (а) и поглощения (б) монокристаллов $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_x\text{MnO}_3$. Символы – экспериментальные кривые, измеренные при $T=300 \text{ K}$ и 245 K ($\alpha(E)$ для Sr_{15} и Ba_{15}), линии – теоретические кривые.

Для всех манганитов была проведена подгонка экспериментальных спектров отражения по формулам для реальной $\varepsilon_1^{\text{pol}}$ и мнимой $\varepsilon_2^{\text{pol}}$ части комплексной диэлектрической проницаемости системы малых решеточных поляронов с учетом решеточного вклада, определенного из спектров $R(E)$ нелегированного LaMnO_3 . Единственным подгоночным параметром являлась энергия активации прыжка полярона E_a . Теоретические кривые $R(E)$ хорошо согласуются с

¹ Gerthsen P. et al. The small polaron problem and optical effects in barium titanate // Solid State Communications. – 1965. – V.3. – P.165-168.

экспериментальными (рис.3а). В Таблице 1 приведены значения E_a полярона, определенные из подгонки.

Таблица 1.

Температура Кюри, энергия активации поляронов E_a из оптических данных и энергия активации E_a^p из зависимостей $\rho(T)$.

состав	T_C , К	E_a^p , эВ	E_a , эВ
$\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$	126	0.253	0.30
$\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$	122	0.287	0.282
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	232	0.117	0.17
$\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$	214	0.155	0.22
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$	252	0.126	0.18
$\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$	300	0.090	-

Используя данные подгонки спектров отражения, были построены спектры поглощения, которые определяются поляронным вкладом, и проведено сравнение с экспериментальными кривыми $\alpha(E)$ (рис.3б). Теоретические кривые $\alpha(E)$ для манганитов $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ практически совпадают с экспериментальными в области энергий $E > 0.16$ эВ. Рост коэффициента поглощения с энергией при $E > 0.16$ эВ связан с краем полосы поглощения, формируемой электростатическими поляронами, максимум которой находится при $E = 0.75 - 1.1$ эВ (в зависимости от состава манганита). Существенное расхождение экспериментальных и теоретических кривых $\alpha(E)$ наблюдается лишь в области полосы при $\sim 0.12-0.14$ эВ, связанной с внутрицентровыми переходами в дырочных кластерах MnO_6^{8-} , т.к. вклад этих переходов в диэлектрическую проницаемость не учитывался.

Для манганитов, легированных ионами Sr, теоретические и экспериментальные кривые $\alpha(E)$ расходятся, причем для манганита с $x_{\text{Sr}} = 0.15$ – существенно (рис.3б), указывая на то, что для этих манганитов электростатические поляроны малого радиуса не являются основными носителями заряда.

Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ рассмотренных манганитов удовлетворительно описываются экспоненциальной зависимостью вида $\rho = \rho_0 \exp(E_a^p/kT)$, где $\rho_0 = \text{const}$, E_a^p – энергия активации сопротивления (Таблица 1). Различие значений E_a^p и E_a , определенной из оптических данных, связано с тем, что из-за малого значения электрон-

фононной связи $\alpha_{e-ph} \sim 1-2$ (в отличие от модели Холстейна, для которой $\alpha_{e-ph} \gg 1$) размер электростатического полярона больше, чем одна элементарная ячейка манганита.

Дырочно-легированные манганиты $Re_{1-x}A_xMnO_3$ интересны существованием в них эффекта магнитопропускания¹ (МП) – относительного уменьшения пропускания света при приложении магнитного поля, которое определяется как

$$\Delta t/t = (t_H - t_0)/t_0, \quad (3)$$

где t_0 и t_H – пропускание света без магнитного поля и в магнитном поле, соответственно. Эффект МП в ближнем ИК диапазоне имеет отрицательный знак, связан с увеличением относительного объема «металлической» фазы в магнитном поле и наблюдается вблизи T_C . Ранее МП изучалось в основном для составов вблизи «оптимального» легирования, т.е. с $x \sim 0.3$. Проведенное исследование оптических, магнитооптических и транспортных свойств пленок манганитов с большим уровнем легирования, $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_3$, свидетельствует о существовании МП для манганитов вблизи границы между дырочным и электронным легированием. Магнитопропускание в пленке $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_3$ достигает $\Delta t/t = -14\%$. Нестехиометрия по кислороду существенно ухудшает свойства данных пленок, приводя к понижению T_C , росту сопротивления, и практически полному исчезновению эффекта МП, что объясняется разрушением односвязной ФМ «металлической» области.

3. Манганиты с «половинным» легированием

В третьей главе приведены результаты исследования магнитного и зарядового состояния манганита $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ с зарядовым упорядочением после перевода его в наносостояние путем размола в шаровой вибромельнице в течение 2, 5 или 8 часов.

Манганит $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ характеризуется наличием двух фазовых переходов: из ПМ металлического состояния в ФМ

¹ Sukhorukov Yu.P., et al. Giant change in infrared light transmission in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ film near the Curie temperature. // Journal of Applied Physics. – 2002. – V.91. – P.4403-4408.

металлическое при $T_C=250$ К и из ФМ металлического в АФМ состояние с зарядовым упорядочением при $T_{CO}=130-150$ К.¹

Для исследования оптических свойств $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ были приготовлены композиты манганит-CsI путем прессования их порошков под давлением 0.9 ГПа, что является стандартной методикой ИК спектроскопии. В спектрах оптической плотности $D(E)$ в спектральном интервале 1-12 мкм (0.1 – 1.24 эВ) наблюдаются полосы поглощения при $\lambda=9$ мкм, 4.5 мкм и 2.5 мкм (рис.4), которые, так же как и в дырочно-легированных манганитах, связаны с переходами внутри дырочных и электронных кластеров MnO_6^{8-} и MnO_6^{10-} и с переносом заряда между этими кластерами, что подтверждается подгонкой спектров оптической плотности тремя гауссовыми пиками (пунктирные линии на рис.4а). При охлаждении ниже $T=T_C$ коэффициент поглощения увеличивается (пропускание уменьшается (рис.4в)), но полосы сохраняются.

Приложение магнитного поля приводит к уменьшению пропускания света – эффекту магнитопропускания $\Delta t/t$ (рис.4б, г), который имеет наибольшие значения в области T_C (рис.4г) в спектральном интервале 4-12 мкм. Из рис.4б видно, что эффект МП связан с увеличением интенсивности полос поглощения, связанных с переходами внутри дырочных кластеров MnO_6^{8-} и с переносом носителей между этим кластером и электронным MnO_6^{10-} , за счет увеличения числа этих кластеров и увеличения относительного объема ФМ «металлической» фазы.

После наноструктурирования $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ происходят изменения в магнитных, оптических и магнитооптических свойствах. В зависимости $M(T)$ исчезает «ступенька», связанная с переходом в состояние с зарядовым упорядочением, и намагниченность в целом уменьшается (рис.5). Кроме того наблюдается уменьшение T_C , определяемой по минимуму dM/dT . В спектрах $D(\lambda)$ и $\Delta t/t(\lambda)$ появляется существенный рост поглощения и магнитопропускания в коротковолновой области спектра (рис.4а, б), и в температурной зависимости $\Delta t/t(T)$ кроме

¹ Kuwahara H., et al. A first-order phase transition induced by a magnetic field. // Science. – 1995. – V.270. – P.961-963.

пика при $T=T_C$ наблюдается дополнительное низкотемпературное магнитопропускание, величина которого сравнима с величиной в максимуме (рис.4г).

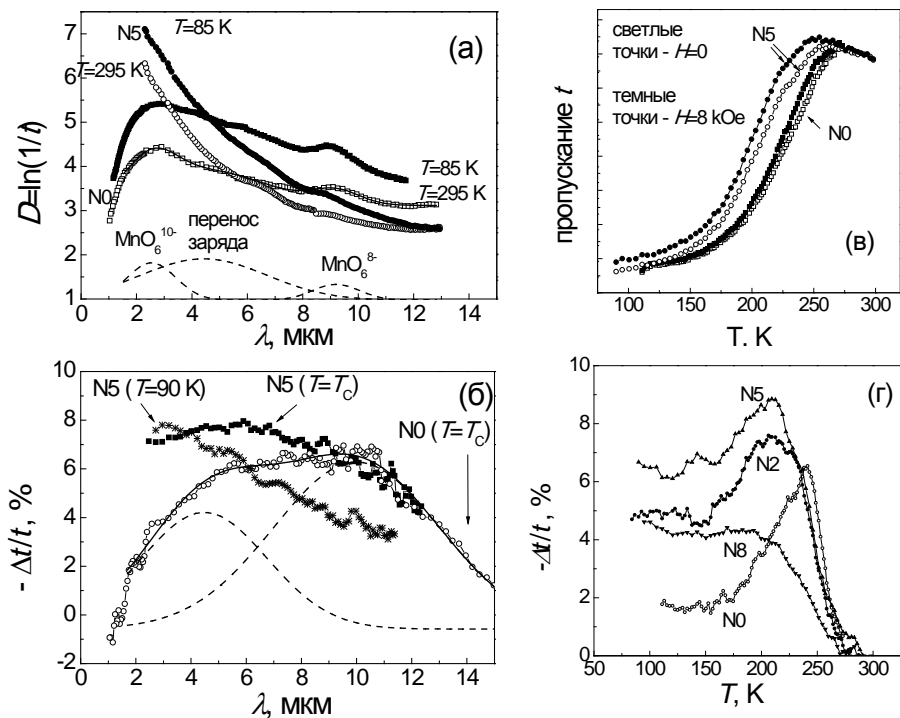


Рис.4. Спектры оптической плотности (а), спектры магнитопропускания (б), температурные зависимости пропускания света (в) и магнитопропускания (г) исходного $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (N0) и нанопорошков, размолотых в течение 2, 5 и 8 часов (N2, N5, N8).

Изменения зависимости $\Delta t/t(T)$ связано с тем, что уменьшение размера частиц приводит к разрушению АФМ зарядово-упорядоченного состояния внутри ядра наночастицы и к появлению на поверхности частицы слоя, в котором спины разупорядочены за счет обрыва связей, что подтверждается исчезновением «ступеньки» в зависимостях $M(T)$ при $T=T_{CO}$ (рис.5) и увеличением коэрцитивной силы по данным $M(H)$. Приложение магнитного поля приводит к ферромагнитному выстраиванию спинов на поверхности наночастиц, к

уменьшению локализации носителей заряда и, соответственно, к росту коэффициента поглощения в поверхностном слое. Это проявляется в уменьшении пропускания света образцом в целом, т.е. эффекте МП, поскольку, как было показано ранее (глава 2), даже незначительный относительный объем «металлической» фазы приводит к уменьшению пропускания света.

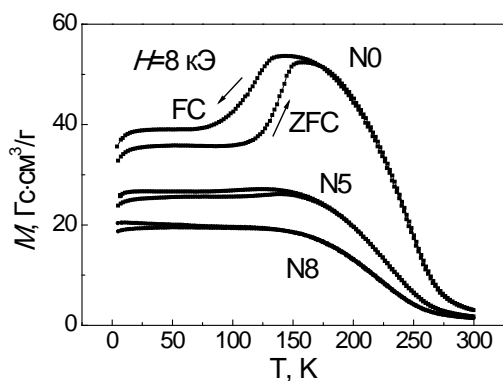


Рис.5. Температурные зависимости намагниченности нанопорошков $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ после размолта в течение 5 часов (N5) и 8 часов (N8), измеренные в магнитном поле $H=8$ кЭ в сравнении с $M(T)$ крупнозернистого порошка (N0).

Изменение спектра $\Delta t/t(\lambda)$ при наноструктурировании $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ связано с изменением зарядового состояния ионов Mn, которое происходит в результате процессов окисления-восстановления и интенсивных пластических деформаций в процессе размолта. В спектрах рентгеновского поглощения порошка манганита, размолотого в течение 2 часов, кроме полос поглощения, связанных с ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , имеется полоса при 640 эВ, которая имеет место в Mn_3O_4 , указывая на появление ионов Mn^{2+} . Интенсивности полос рентгеновского поглощения, связанных с ионами Mn разной валентности, меняются после размолта в течение разного времени.¹

Эффект МП в композите манганит-CsI был обнаружен впервые, что при простоте получения таких материалов (в отличие от эпитаксиальных пленок) позволяет рекомендовать

¹ Месиков В. В. и др. Рентгеновские спектры и зарядовые состояния катионов в наноструктурированных манганитах $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. // Журнал структурной химии. – 2015. – Т.56. – С.556-563.

такие композиты для создания альтернативных рабочих элементов модуляторов ИК излучения, работающих на эффекте магнитопротекания, а в случае использования нанопорошков $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ – с улучшенными характеристиками за счет расширения температурного и спектрального интервала.¹

4. Электронно-легированные манганиты на основе CaMnO_3 с замещением ионов Ca

В главе 4 представлены данные комплексного изучения поли- и монокристаллов нелегированного CaMnO_3 и легированных манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ ($\text{Re}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}, y \leq 0.15$), выращенных в различных атмосферах, которые демонстрируют значительное влияние конкурирующих взаимодействий сверхобмена и двойного обмена на магнитную и электронную подсистемы манганитов с электронным легированием.

Для понимания природы изменений электронной подсистемы при неизовалентном замещении ионов Ca в CaMnO_3 необходимо рассмотреть влияние нестехиометрии по кислороду на свойства исходного нелегированного манганита. Для этого методом зонной плавки были выращены монокристаллы $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ в различной атмосфере (аргон, воздух) и из поликристаллических заготовок с разной стехиометрией по Mn. Полученные манганиты $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ являются антиферромагнетиками G-типа с $T_N(\text{G})=121-123$ К со слабым ФМ вкладом и отрицательной парамагнитной температурой Кюри $\theta = -415 - -270$ К (в зависимости от стехиометрии). Зависимость $\rho(T)$ имеет полупроводниковый характер. Величина сопротивления существенно отличается в зависимости от стехиометрии манганита. Это объясняется тем, что кроме того, что дефицит по кислороду приводит к появлению дополнительных носителей заряда – электронов (и, соответственно, ионов Mn^{3+}), при определенной концентрации кислородных вакансий происходит зарядовое упорядочение ионов $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$, что приводит к

¹ Пат. 129665. Модулятор инфракрасного излучения / Мостовщикова Е.В. и др. №2012139886/28; заявл. 18.09.2012; опубл. 27.06.2013, Бюл. №18 – 2 с. : ил.

локализации носителей заряда и, как результат, к немонотонному изменению ρ в зависимости от δ . В кристаллах $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, имеющих наибольшее сопротивление и значения $\delta=0.25$ и 0.238 , по данным рассеяния нейтронов образуется сверхструктура ионов Mn и новая АФМ фаза C' -типа.¹

В спектрах оптической проводимости $\sigma(E)$ монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ в области фундаментального поглощения наблюдается сложная полоса в интервале энергий 1.5 – 4.5 эВ, которая состоит из двух подполос с максимумами при 2.2 и 3.1 эВ, связанных с переходами $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn}(e_g)\uparrow$ и $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn}(t_{2g})\downarrow$, соответственно, и рост поглощения выше 4.5 эВ, связанный с переходами $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn}(e_g)\downarrow$ (рис.6а). Интенсивности подполос при $E=2.2$. и 3.1 эВ меняются в зависимости от δ , что объясняется появлением ионов Mn^{3+} .

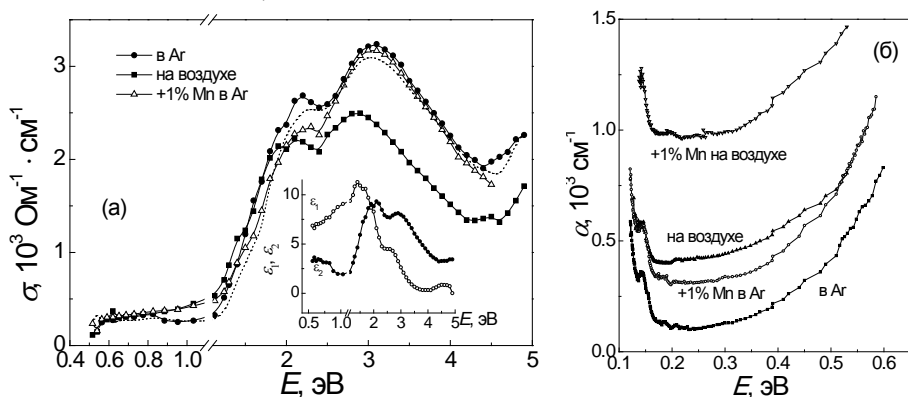


Рис.6 Спектры оптической проводимости² (а) и коэффициента поглощения (б) монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, выращенных в разной атмосфере из стехиометрических заготовок или содержащих 1% избыточного марганца. На вставке – спектры реальной и мнимой части диэлектрической проницаемости кристалла, выращенного в Ar.

¹ Дубинин С. Ф. и др. Упорядочение кислородных вакансий в монокристалле перовскита $\text{CaMnO}_{3-\delta}$. // Физика твёрдого тела. - 2005. - Т. 47. - С.1226-1231; Дубинин С. Ф. и др. Магнитная структура кристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$ с упорядоченными кислородными вакансиями. // Физика твёрдого тела. - 2006. - Т. 48, Вып. 8. - С.1440-1446.

² Оптическая проводимость измерена Л.В. Номерованной и А.А. Махневым, ИФМ УрО РАН.

Спектры отражения исследованных $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ в ИК диапазоне практически совпадают и имеют вид, характерный для материалов с носителями заряда поляронного типа. Энергия активации прыжка полярона, определенная из подгонки кривых $R(E)$, равна $E_a=0.175$ эВ. Полоса поглощения, связанная с поляронами, должна находиться при $E=4E_a=0.7$ эВ, что согласуется с небольшой особенностью спектров $\sigma(E)$ и $\varepsilon_2(E)$, наблюдаемой при 0.7-0.8 эВ (рис.6а).

В спектрах $\alpha(E)$ в «окне прозрачности» при $T=80$ К наблюдается различие коэффициента поглощения для $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ с разной стехиометрией (рис.6б), что согласуется с данными по сопротивлению. При $E<0.16$ эВ наблюдается рост поглощения, который связан с делокализованными носителями заряда.

В электронно-легированных манганитах $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ с $\text{Re}=\text{La}$, Eu , Ce , $y\leq 0.15$ происходят следующие изменения магнитных, транспортных и оптических свойств.

Магнитные данные для монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ показывают, что при слабом уровне легирования ($y<0.1$) в области температур $T_N(\text{G})=100\pm 10$ К наблюдается магнитный фазовый переход из ПМ состояния в G-АФМ состояние с ФМ вкладом. Данные динамической магнитной восприимчивости и полевых зависимостей намагниченности указывают на сложный характер магнитного состояния и на то, что ФМ вклад скорее обусловлен существованием ФМ областей, а не скосом АФМ подрешетки. Наибольший ФМ вклад в манганитах с замещением ионов Ca^{2+} ионами La^{3+} наблюдается для $y=0.05$, а при замещении ионами Ce^{4+} – для $y=0.08$ (рис.7).

При увеличении уровня легирования ($y\geq 0.1$) ФМ вклад в намагниченности и магнитной восприимчивости уменьшается, и в интервале температур $T=150-200$ К появляются признаки перехода из ПМ состояния в С-АФМ состояние (рис.8), который связан со структурным переходом из орторомбической в моноклинную структуру и с орбитальным упорядочением в части кристалла. Температура $T_N(\text{C})$ растет с увеличением y .

Для манганитов $\text{Ca}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{MnO}_3$, $\text{Ca}_{0.88}\text{La}_{0.12}\text{MnO}_3$ и $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ наблюдается сосуществование двух магнитных

фаз: АФМ G-типа и АФМ С-типа. Для системы $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ при $y=0.10-0.12$ по данным магнитных измерений имеется только С-АФМ фаза. Это объясняется тем, что концентрация носителей заряда (формально – концентрация ионов Mn^{3+}), возникающих при замещении ионов Ca^{2+} ионами Ce^{4+} , в два раза выше, чем при замещении ионами La^{3+} или Eu^{3+} .

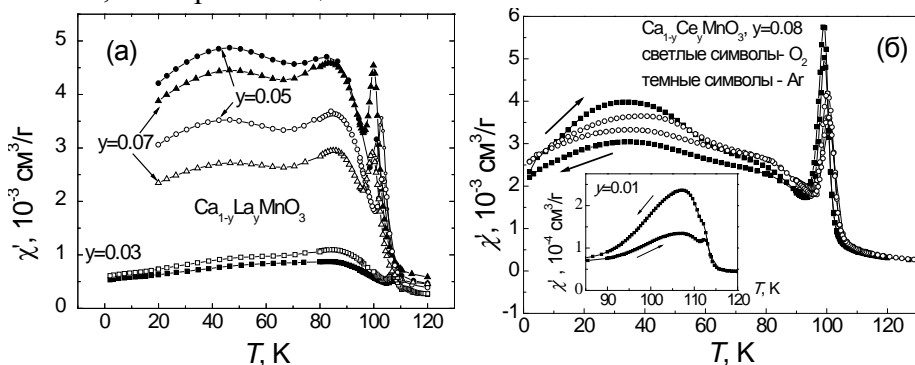


Рис.7. Температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости¹ монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ (а) и $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ (б).

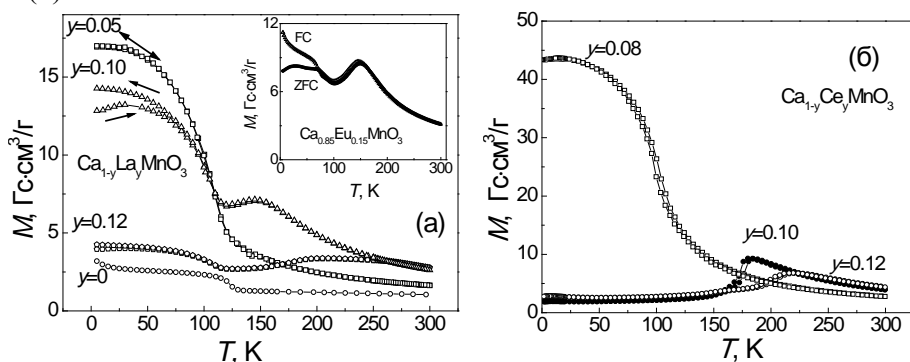


Рис.8. Температурные зависимости намагниченности¹ $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ (а), $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ (вставка на панели а) и $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ (б).

В ПМ области зависимость $\rho(T)$ электронно-легированных манганитов с $y \geq 0.03$ имеет металлический характер ($d\rho/dT > 0$). Для кристаллов с одинаковым уровнем легирования, но

¹ Магнитные данные получены А.В. Королевым, ИФМ УрО РАН.

выращенных в разной атмосфере, величина ρ в ПМ области выше в случае роста монокристалла в аргоне, что связано с большим количеством вакансий кислорода и с возможным их упорядочением, как в нелегированных манганитах $\text{CaMnO}_{3-\delta}$.

Металлический характер $\rho(T)$ в ПМ области согласуется с тем, что спектры отражения манганитов с $y > 0.03$ имеют друдевский вид (рис.9). Переход от полярного типа проводимости, который имеет место в $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, к проводимости зонного типа, как следует из анализа спектров $R(E)$, происходит при $y \approx 0.03$ для системы с La и при $y \approx 0.01$ для системы с Ce.

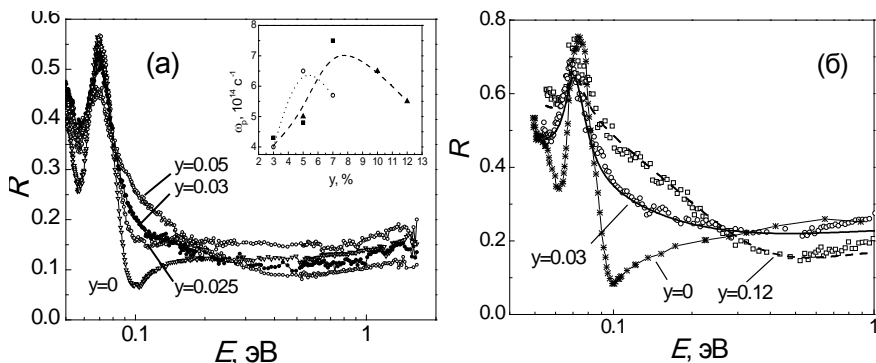


Рис. 9. Спектры отражения поликристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y \leq 0.05$ (а) и монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y \geq 0.03$ (б). Символы – экспериментальные точки, линии – подгонка с использованием формул Друде. На вставке – концентрационная зависимость плазменной частоты ω_p .

Для монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y \geq 0.03$ из подгонки спектров $R(E)$ с использованием формул Друде определена плазменная частота ω_p . Значение ω_p немонотонным образом меняется в зависимости от концентрации ионов La (вставка на рис.9) и максимально $\omega_p \sim 7.5 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ при $y=0.07$ для кристаллов, выращенных на воздухе или в кислороде. Уменьшение ω_p (а значит, уменьшение концентрации свободных носителей заряда) для манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y \geq 0.10$ связано с присутствием

моноклинной фазы с орбитальным упорядочением, связанной с С-АФМ фазой.

Эффективная масса носителей заряда m^* определенная из ω_p и данных эффекта Холла, составила $m^* \approx 2-3m_0$ (m_0 – масса электрона). Оценки ширины зоны проводимости W по формуле $W \approx (\hbar^2/2m^*)(\pi/a)^2$, где параметр решетки взят $a=3.7 \text{ \AA}$, дают величину $W \approx 1 \text{ эВ}$. Малая ширина зоны проводимости указывает на то, что зона проводимости формируется d-состояниями. Полученные оценки ширины зоны проводимости согласуются с видом спектров отражения манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, в которых плазменный минимум широкий и не глубокий (рис.9б).

Охлаждение по-разному влияет на транспортные и оптические свойства электронно-легированных манганитов, в которых основной является АФМ фаза G-типа или С-типа

При охлаждении манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ и $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ с основной G-АФМ фазой ($y < 0.1$) сопротивление ρ меняется слабо, сохраняется положительный температурный коэффициент $d\rho/dT$, и в области $T=T_C=T_N(G)$ наблюдается небольшой пик, связанный с ростом магнитных флуктуаций в области магнитного фазового перехода. Вблизи $T=T_C$ в температурных зависимостях магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho(T)$ имеется минимум, связанный с подавлением этих флуктуаций и небольшой рост абсолютной величины $\Delta\rho/\rho$ при $T < T_C$, который, возможно, вызван увеличением объема ФМ металлических капель и вероятности туннелирования носителей между каплями в магнитном поле.

В спектрах поглощения $\alpha(E)$ манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ и $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ с $y < 0.1$ при охлаждении происходит незначительное увеличение поглощения, причем это увеличение сильнее в низкоэнергетической области, что характерно для материалов с делокализованными носителями заряда.

Для манганитов с основной С-АФМ фазой при охлаждении ниже $T_N(C)$ происходит локализация носителей заряда, которая в зависимостях $\rho(T)$ проявляется в виде сильного роста сопротивления (рис.10). При этом в зависимостях $\Delta\rho/\rho(T)$ манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ и $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ кроме особенности

при $T=T_N(C)$ имеется особенность при $T_C=T_N(G)$, как и в слабелегированных манганитах (рис.10а).

В манганитах $Ca_{1-y}Ce_yMnO_3$, в которых отсутствуют признаки G-АФМ фазы (рис. 8б), особенности в $\Delta\rho/\rho(T)$ и $d\rho/dT$ проявляются при $T=T_N(C)=150-160$ К, а так же при температуре зарядового упорядочения $T_{CO}=185$ К и 202 К для $y=0.10$ и 0.12, соответственно, и при $T\sim 100$ К (рис. 10б), которая может быть связана с температурой Нееля новой «магнитной зарядово-упорядоченной фазы T_{MCO} », определенной в экспериментах по рассеянию нейтронов.¹

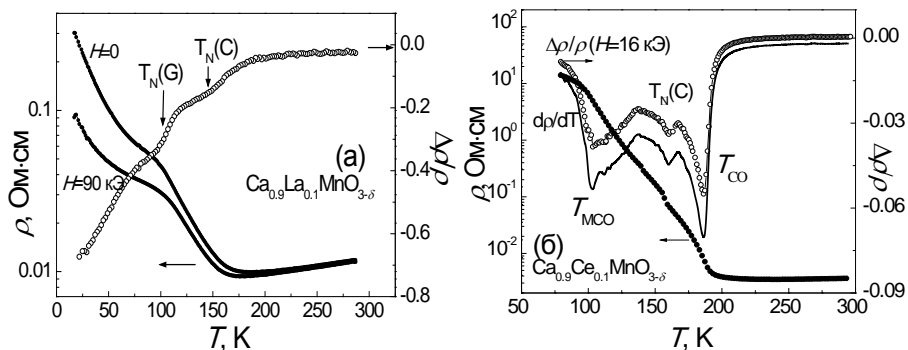


Рис.10. Температурные зависимости сопротивления², магнитосопротивления и производной $d\rho/dT$ монокристаллов $Ca_{0.9}La_{0.1}MnO_{3-\delta}$ (а) и $Ca_{0.9}Ce_{0.1}MnO_{3-\delta}$ (б).

В оптических свойствах манганитов $Ca_{1-y}La_yMnO_3$ с $y=0.10$ и 0.12 охлаждение приводит к уменьшению поглощения в среднем ИК диапазоне (рис.11), что связано с локализацией носителей заряда при переходе в С-АФМ фазу с моноклинной структурой и орбитальным упорядочением. Однако уменьшение поглощения (рост пропускания (рис.11б)) в этих манганитах слабее, чем ожидается из изменений $\rho(T)$, что указывает на

¹ Caspi E. N., et al. Structural and magnetic phase diagram of the two-electron-doped $(Ca_{1-x}Ce_x)MnO_3$ system: Effects of competition among charge, orbital, and spin ordering. // Physical Review B. - 2004. - V.69. - P.104402.

² Транспортные данные получены Н.И. Солиным и А.В. Королевым, ИФМ УРО РАН.

существование областей с металлической проводимостью, связанных с ФМ областями, существующими в G-АФМ фазе.

Отметим, что нами не обнаружено гигантское магнитосопротивление в монокристаллах $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$ и $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ при низких температурах, на которое указывали А. Мaignan.¹ Это говорит о том, что данное магнитосопротивление, вероятно, связано с туннельным магнитосопротивлением.

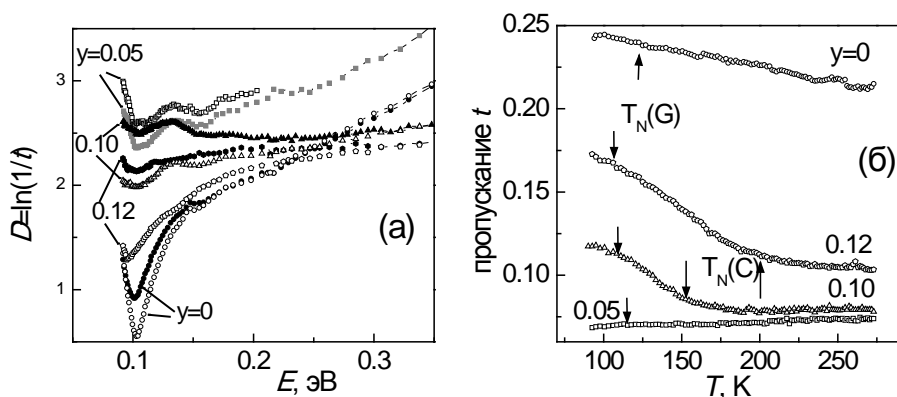


Рис.11. Спектры оптической плотности (а) и температурные зависимости пропускания света при $E=0.1$ эВ (б) манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$.

Таким образом, свойства электронно-легированных манганитов существенно отличаются от свойств дырочно-легированных манганитов, что позволяет говорить об асимметрии электронного и дырочного легирования. При легировании CaMnO_3 ионами La^{3+} при малых концентрациях ионов замещения ($y \sim 0.03$) наблюдается смена поляронного типа проводимости на зонную проводимость в ПМ состоянии, в то время как в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ даже при концентрации $x=0.3$ не наступает металлическая проводимость в ПМ области.

¹ Maignan A., et al. Factors Governing the magnetoresistance properties of the electron-doped manganites $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ln}, \text{Th}$). // Chem. Mater. - 1998. - V.10. - P.950-954.

Электронно-легированные манганиты $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ характеризуются неоднородным магнитным и зарядовым состоянием, как и дырочно-легированные манганиты, но в отличие от системы $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ разделение фаз носит более сложный характер и является крупномасштабным.

5. Электронно-легированные манганиты на основе CaMnO_3 с замещением ионов Mn

В главе 5 представлены данные комплексного изучения электронно-легированных манганитов на основе CaMnO_3 с замещением ионов Mn и сравнение полученных результатов с данными для манганитов с замещением ионов Ca.

Из литературы было известно, что неизовалентное замещение ионов Mn ионами Mo, W в CaMnO_3 приводит к эволюции свойств, которая подобна той, что происходит при замещении ионов Ca. В частности, в $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ при $z \geq 0.06$ появляется С-АФМ фаза, которая при $z=0.10$ становится основной, и при $z=0.12$ – появляется орбитальное/зарядовое упорядочение.¹

Для выяснения концентрации, при которой появляется С-АФМ фаза в манганитах $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$, было проведено подробное исследование магнитных, транспортных, и упругих свойств поликристалла $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$. Измерения скорости звука и внутреннего трения являются высокочувствительными методиками для обнаружения структурных фазовых переходов. Было обнаружено, что хотя магнитные данные демонстрируют только один фазовый переход при $T=93$ К из ПМ состояния в G-АФМ состояние с ФМ вкладом (рис.12а), в температурных зависимостях $d\rho/dT$ и $\Delta\rho/\rho(T)$, внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ и продольной скорости звука $V_1(T)$ имеются дополнительные особенности при ~ 130 -140 К, причем в упругих свойствах в области $130 < T < 230$ К наблюдается температурный гистерезис (рис.12б). Это свидетельствует о том, что в манганите $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$ кроме основного фазового перехода из ПМ

¹ Maignan A., et al. Structural-magnetic phase diagram of Mo-substituted CaMnO_3 : consequences for thermoelectric power properties. // Journal of Materials Chemistry - 2002. - V.12. - P.1806-1811.

фазы в G-АФМ фазу существует переход в С-АФМ фазу с моноклинной структурой при $T=130-140$ К (о чем свидетельствует заметный гистерезис в этой температурной области). Отсутствие С-АФМ фазы при $z=0.04$ на фазовой диаграмме в литературе – следствие слабой чувствительности нейтронной дифракции к малому объему фазы.

В образцах $\text{CaMn}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_3$ по магнитным данным при $z=0.07$ сосуществуют G- и С-АФМ фазы ($T_N(\text{G})\approx 100$ К, $T_N(\text{C})\approx 170$ К), при $z\geq 0.10$ имеется один магнитный переход – в С-АФМ фазу при $T=140-170$ К (в зависимости от состава) и при $T=300-350$ К происходит орбитальное упорядочение.

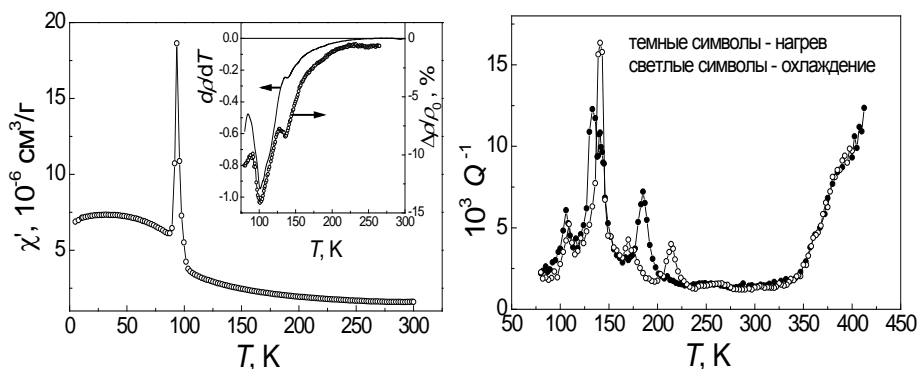


Рис.12. Температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости, производной $d\rho/dT$ и магнитосопротивления (а) и внутреннего трения (б) ¹.

Таким образом, номинальная концентрация ионов Mn^{3+} , при которой кроме G-АФМ фазы появляется дополнительная АФМ фаза С-типа с моноклинной структурой, и изменение температур фазовых переходов с уровнем легирования в $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ и $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ близки. Следовательно, эволюция в магнитной подсистеме электронно-легированных манганитов определяется преимущественно концентрацией носителей заряда, а не

¹ Магнитные данные получены А.В. Королевым, зависимости $\rho(T)$ и $\Delta\rho/\rho(T)$ получены Н.И. Солиным, упругие свойства измерены Р.И. Зайнуллиной ИФМ УрО РАН.

изменением обмена Mn-O-Mn за счет искажений кристаллической решетки или разрыва связей.

Характер температурной зависимости сопротивления манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ и ее изменение от уровня легирования подобны тому, что наблюдается в манганитах $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$, но при одинаковой номинальной концентрации ионов Mn^{3+} , рассчитанной из электронейтральности, величина сопротивления манганитов с замещением ионов Ca выше, чем манганитов с замещением ионов Mn.

В спектрах оптической проводимости манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ в области фундаментального поглощения наблюдается изменение в области полосы, связанной с суперпозицией переходов $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn}(e_g)\uparrow$ и $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn}(t_{2g})\downarrow$, которое при $z=0.07$ является значительным: низкоэнергетическая подполоса смещается в сторону меньших энергий и проявляется только как изгиб при $E=1.5$ эВ, а высокоэнергетическая подполоса смещается в сторону больших энергий, и ее максимум находится при $E=3.5$ эВ (рис.13а). Такое изменение положения полосы фундаментального поглощения можно объяснить изменениями в электронной структуре, а именно с уменьшением величины расщепления Mn 3d уровней в кристаллическом поле. В результате этого энергетический зазор между $\text{O}(2p)$ и $\text{Mn}(e_g)\uparrow$ уровнями уменьшается, а между $\text{O}(2p)$ и $\text{Mn}(t_{2g})\downarrow$ – увеличивается.

Спектры отражения манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ в ближнем и среднем ИК диапазоне были сопоставлены со спектрами манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с близкой номинальной концентрацией ионов Mn^{3+} . Спектр $R(E)$ для $\text{CaMn}_{0.995}\text{W}_{0.005}\text{O}_3$ практически полностью совпадает со спектром нелегированного CaMnO_3 , а при замещении 1% ионов Mn ионами W вид спектра $R(E)$ становится друдевским (как на рис.9 для образцов с $y=0.03$). С увеличением z в $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ друдевский вклад усиливается, однако рост величины R перед началом фононных полос в образцах с $z>0.04$ слабее, чем в образцах $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с близкой концентрацией ионов Mn^{3+} . Это свидетельствует о

меньшей подвижности носителей заряда в $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ с $z > 0.04$.

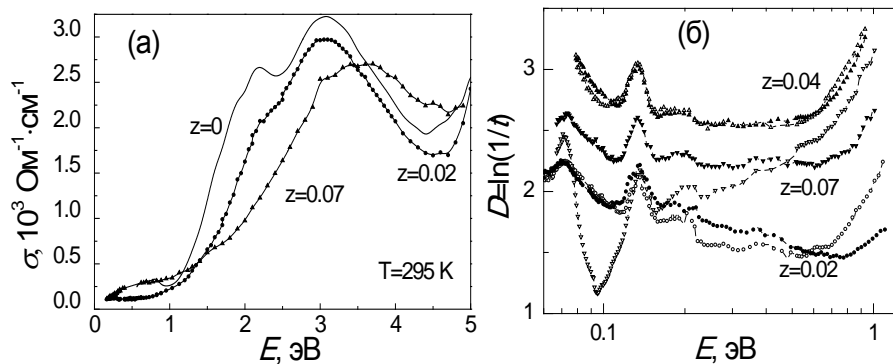


Рис.13. Спектры оптической проводимости (а) и оптической плотности (б) манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$. На панели (б) темные символы соответствуют $T=295$ К, светлые – $T=80$ К.

В спектрах оптической плотности $D(E)$ манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ с $z=0.02, 0.04$ и 0.07 также наблюдается признаки существования делокализованных носителей заряда, а именно, рост поглощения с уменьшением энергии вблизи области фононных полос (рис.13б). При этом при охлаждении вклад в спектрах $D(E)$ от делокализованных носителей для образцов с $z=0.02$ и 0.04 – сохраняется, а для образца с $z=0.07$ – исчезает и коэффициент поглощения вблизи начала фононного спектра существенно уменьшается. Отметим, что в манганитах $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ «зонный вклад» в спектрах $D(E)$ не наблюдался (рис.11а).

Из сравнения транспортных и оптических данных для манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ и $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ видно, что электронно-легированные манганиты условно можно разделить на слаболегированные (содержащие менее 10% номинальных ионов Mn^{3+}) и сильнолегированные.

Для первой группы носители заряда в манганитах с легированием в В позиции перовскитной решетки менее локализованы чем в манганитах с легированием в А позиции. Об этом свидетельствует: 1) более низкая концентрация, при которой происходит переход от поляронного к друдевскому

характеру спектра отражения $R(E)$, 2) наличие вклада от делокализованных носителей заряда в спектрах поглощения, 3) меньшая величина электросопротивления манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$, чем $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$.

При номинальной концентрации ионов Mn^{3+} более 10% проявляется влияние разрывов Mn-O-Mn цепочек при замещении ионов Mn ионами Mo или W, которые приводят к усилению локализации носителей заряда. Это следует из того, что 1) друдевский вклад в спектрах отражения в образцах $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ слабее по сравнению с $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$; 2) друдевский вклад в спектрах поглощения, существующий при комнатной температуре в $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ с $z=0.07$, исчезает при охлаждении, и уменьшение поглощения сильнее, чем в $\text{Ca}_{0.88}\text{La}_{0.12}\text{MnO}_3$.

6. Электронное разделение фаз и спиновые переходы в ионах Co в пленках $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

В главе 6 представлены результаты исследования магнитооптических, оптических и транспортных свойств пленок кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x=0.15, 0.25$ и 0.35 .

Для характеристики магнитного состояния исследованных кобальтитов был измерен экваториальный эффект Керра (ЭЭК). В температурных зависимостях ЭЭК, измеренных при $E=2.8$ эВ, при охлаждении наблюдается сначала рост величины ЭЭК, а затем уменьшение, и в режимах нагрев-охлаждение – температурный гистерезис (рис.14а), который для пленки с $x=0.25$ меньше и наблюдается только в области пика зависимости $\delta(T)$. Температура резкого роста величины ЭЭК при охлаждении соответствует температуре Кюри, и для пленки с $x=0.15$ она равна $T_C=175$ К, а для пленок с $x=0.25$ и 0.35 – совпадает: $T_C=230$ К. Величина ЭЭК в максимуме растет с увеличением легирования от $\delta=6 \cdot 10^{-3}$ для $x=0.15$ до $\delta=15 \cdot 10^{-3}$ для $x=0.35$. При низких температурах величина ЭЭК примерно на порядок меньше, по сравнению с максимальными значениями, при этом низкотемпературное значение ЭЭК для пленки с $x=0.15$ выше, чем для пленок с большей концентрацией Sr.

Полевые зависимости ЭЭК для пленок с $x=0.25$ и 0.35 , измеренные при $T=180$ К и 190 К, т.е. в области максимального значения ЭЭК, имеют вид, типичный для ферромагнетиков, величина δ достигает насыщения при $H=3$ кЭ. При более низких температурах зависимость $\delta(H)$ пленок кобальтитов является линейной функцией, как в антиферромагнетиках.

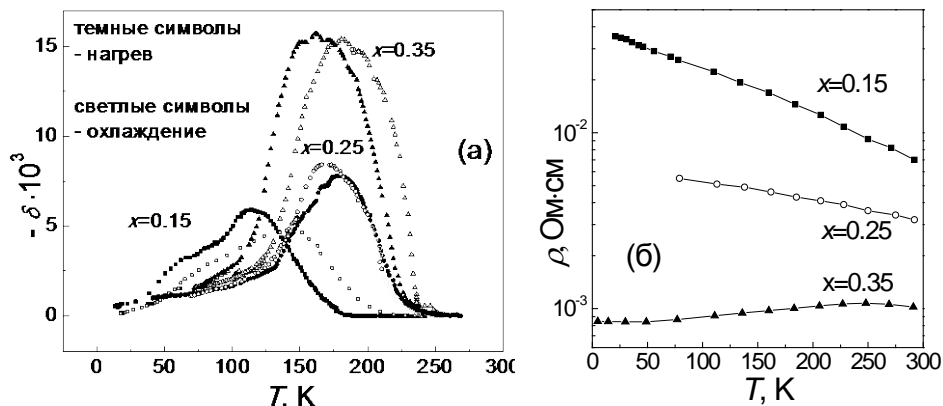


Рис. 14. Температурные зависимости экваториального эффекта Керра (а) и электросопротивления (б)¹ пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.

Данные ЭЭК для пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x=0.15$, 0.25 и 0.35 объясняются следующими особенностями магнитной подсистемы. При охлаждении в области T_C происходит магнитный фазовый переход из ПМ в ФМ состояние. При этом кобальтит с $x=0.15$ характеризуется формированием отдельных изолированных ФМ кластеров, обогащенных дырками (дополнительными носителями заряда, возникающими при неизовалентном замещении La ионами Sr). ФМ взаимодействие в кластерах в основном связано с двойным обменом между ионами Co^{3+} в промежуточно-спиновом (IS) состоянии и Co^{4+} в низкоспиновом (LS) состоянии через ион кислорода ($\text{Co}^{3+}(\text{IS})\text{-O-Co}^{4+}(\text{LS})$). IS состояние ионов Co^{3+} стабилизируется на границе кластеров, обогащенных дырками, и матрицы, обедненной

¹ ЭЭК измерен Е.А. Ганьшиной, МГУ, транспортные данные получены Б.И. Белевцевым, ФТИНТ.

дырками. Между собой кластеры связаны антиферромагнитно за счет сверхобмена между ионами Co^{3+} . Поскольку кластеры распределены случайным образом, суммарные магнитные моменты кластеров имеют неколлинеарную ориентацию. При увеличении уровня легирования объем ФМ кластеров увеличивается, приводя к перколяции для составов с $x \geq 0.25$.

В области низких температур ($T < 110-140$ К для пленки с $x=0.15$ и $T < 150-170$ К для пленок с $x=0.25$ и 0.35) в ионах Co^{3+} происходит переход в LS состояние, в результате чего эффект Керра существенно уменьшается.

По данным электросопротивления, с увеличением легирования пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ сопротивление в целом уменьшается. Для составов с $x=0.15$ и 0.25 зависимость $\rho(T)$ имеет полупроводниковый характер во всем измеренном температурном интервале, а для пленки с $x=0.35$ полупроводниковый характер $\rho(T)$ сменяется на металлический при $T < 250$ К (рис.146). Приложение магнитного поля $H=20$ кЭ приводит к отрицательному магнитосопротивлению $|\Delta\rho/\rho| \leq 0.1$. Для пленок $x=0.15$ и 0.25 магнитосопротивление появляется вблизи $T=240-260$ К и растет по абсолютной величине при охлаждении, что является следствием неоднородного состояния в виде существования слабосвязанных ФМ кластеров, обогащенных дырками, внутри обедненной дырками матрицы. Для пленки с $x=0.35$ наибольшая величина магнитосопротивления (по модулю) наблюдается при $T=T_C=230$ К, что связано с подавлением спиновых флуктуаций, как в манганитах, а низкотемпературное магнитосопротивление объясняется магнитной неоднородностью вследствие сохранения части непроводящей фазы, обедненной дырками.

В спектрах $D(E)$ пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x=0.25$ и 0.35 , измеренных в интервале $0.2-1.5$ эВ (в области между фоновым и фундаментальным поглощением), наблюдается вклад от делокализованных носителей заряда при $E < 0.8-1.0$ эВ (рост поглощения с уменьшением энергии), который усиливается при охлаждении, а для пленки с $x=0.15$ квазидрудевский вклад

слабый и при охлаждении не увеличивается, а наоборот, поглощение уменьшается, как в полупроводниках (рис.15а).

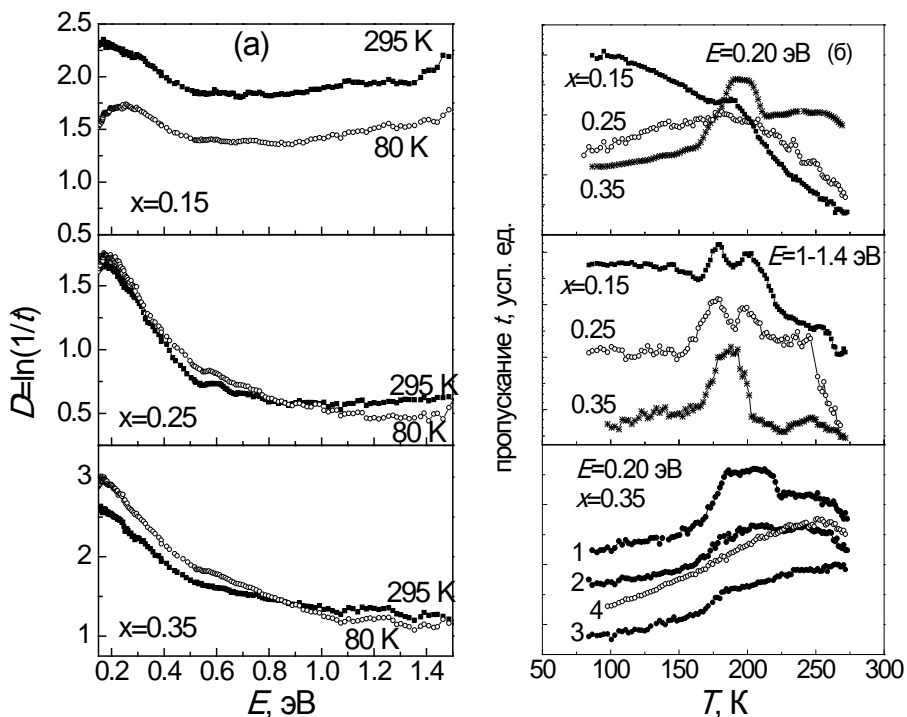


Рис.15. Спектры оптической плотности (а) и температурные зависимости пропускания света при разных энергиях и в разной последовательности измерений (см. текст) (б) пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.

Температурные зависимости пропускания света, измеренные при $E=0.2$ эВ, демонстрируют переход от полупроводникового характера $t(T)$ к металлическому при охлаждении ниже $T=230$ К для пленки с $x=0.35$ и при $T=180$ К для пленки с $x=0.25$, тогда как для пленки с $x=0.15$ наблюдается полупроводниковый вид кривой $t(T)$ во всем измеренном температурном интервале (рис.15б). Зависимости $t(T)$ и $\rho(T)$ коррелируют для пленки с $x=0.35$, подтверждая образование односвязной ФМ проводящей области, и для пленки с $x=0.15$, указывая на то, что ФМ кластеры имеют малый размер, в результате чего металлическая

проводимость в них не образуется. Для пленки с $x=0.25$ расхождение кривых $t(T)$ и $\rho(T)$ является результатом того, что обогащенные ФМ кластеры в обедненной дырками матрице имеют металлическую проводимость, но не образуют сквозной канал проводимости, также как это было показано для дырочно-легированных манганитов.

На кривых $t(T)$ в области 160-220 К наблюдается аномалия, которая наиболее ярко проявляется при измерении пропускания света вблизи края фундаментального поглощения (рис. 15б), где вклад от делокализованных носителей заряда практически отсутствует. Подобная аномалия не наблюдается в манганитах, поэтому логично ее связать с некоторыми особенностями кобальтитов. Такой особенностью являются переходы в ионах Co^{3+} с изменением спинового состояния из LS состояния в HS либо в IS состояние с ростом температуры. Как отмечалось М.А.Коротин¹, для ионов Co^{3+} в IS состоянии, которые являются ян-теллеровскими ионами, характерно орбитальное упорядочение. Переход из LS в IS состояние происходит постепенно, и концентрация ионов Co^{3+} в IS состоянии максимальна при $T \approx 180-200$ К. Аномалия в зависимости $t(T)$ (рис.15б) может быть объяснена тем, что орбитальное упорядочение ионов Co^{3+} в IS состоянии приводит к локализации части носителей заряда, максимальной вблизи $T=200$ К. В результате уменьшается коэффициент поглощения в области взаимодействия света с носителями заряда ($E=0.2$ эВ) и, возможно, происходит изменение в спектре фундаментального поглощения, что объясняет аномалии в $t(T)$ при $E=1-1.4$ эВ. При более высоких температурах орбитальное упорядочение ионов Co^{3+} разрушается, и локализация носителей уменьшается.

Влияние режимов измерения зависимости $t(T)$ [охлаждение при $H=0$ с последующим измерением $t(T)$ в поле $H=8$ кЭ (кривая 2 на нижней панели рис.15б), охлаждение во внешнем магнитном поле (кривая 3), быстрое охлаждение пленки, которая предварительно была нагрета до $T=320$ К (кривая 4)] на

¹ Korotin M. A., et al. Intermediate-spin state and properties of LaCoO_3 . // Physical Review B. – 1996. - V.54. – P.5309.

аномалию в зависимости $t(T)$ пленок кобальтитов является следствием «плавления» орбитального упорядочения магнитным полем или замораживания орбитально-разупорядоченного состояния при быстром охлаждении.

Наблюдаемые аномалии в температурных зависимостях пропускания света $t(T)$ и характер температурных зависимостей ЭЭК $\chi(T)$ являются следствием конкуренции ФМ обмена в кластерах, возникающего за счет двойного обмена при неизовалентном легировании, и АФМ обмена в матрице орбитально-упорядоченных ионов Co^{3+} в IS состоянии.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения ИК спектроскопии для изучения неоднородного зарядового состояния не только в манганитах, но и в других сложных оксидах на основе 3d-металлов, а так же для изучения особенностей спиновых состояний ионов, если эти состояния приводят к локализации или делокализации носителей заряда.

Заключение

Методами ИК спектроскопии в сопоставлении с данными магнитных и транспортных свойств установлено, что взаимосвязь зарядовой и магнитной подсистем сложных оксидов 3d-металлов проявляется в сосуществовании в магнитоупорядоченном состоянии фаз с разным типом проводимости, которое обнаруживается методом ИК спектроскопии. Существование неоднородного зарядового и магнитного состояния является общим свойством многих сложных оксидов 3d-металлов, однако количество и типы сосуществующих фаз могут различаться для разных материалов.

1. Усовершенствован метод обнаружения неоднородного зарядового состояния на основе сопоставления температурных зависимостей проводимости и поглощения света в среднем ИК диапазоне, где доминирует взаимодействие света с носителями заряда, что позволило рассчитать для дырочно-легированных манганитов относительный объем проводящей фазы, существующей внутри полупроводниковой матрицы ниже температуры Кюри. Методом ИК спектроскопии эта

«металлическая» фаза может быть обнаружена даже при малом ее объеме.

2. Показано, что этот метод может быть распространен на другие материалы, в частности на электронно-легированные манганиты, слоистые манганиты, легированные кобальтиты, и с успехом может быть использован для поликристаллических, монокристаллических образцов и тонких пленок в широком диапазоне концентраций легирования.

3. Определены условия существования (тип легирующего элемента и уровень легирования) и параметры электростатических (решеточных) поляронов в дырочно- и электронно-легированных манганитах в парамагнитном состоянии. Для электронно-легированных манганитов определена концентрация легирующего элемента, при которой вместо носителей заряда поляронного типа появляются зонные носители заряда, дана оценка эффективной массы носителей заряда и ширины зоны проводимости.

4. Спектры поглощения и магнитопропускания манганита $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ объяснены существованием ионов Mn разной валентности. Анализ оптических свойств манганита $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ в наносостоянии в сопоставлении с магнитными данными позволил выявить вклад поверхности наночастиц, а обнаруженные изменения оптических свойств этих материалов при приложении магнитного поля указать пути практического применения таких наноструктурированных манганитов для устройств магнитооптики.

5. При изучении магнитных, транспортных и оптических свойств моно- и поликристаллов электронно-легированных манганитов с неизовалентным замещением ионов в А или В позиции перовскитной ячейки уточнены фазовые диаграммы и определен характер неоднородного магнитного и зарядового состояния в виде сосуществования G-антиферромагнитной полупроводниковой фазы, С-антиферромагнитной изолирующей фазы с моноклинной структурой и орбитальным упорядочением, парамагнитной металлической или ферромагнитной

металлической фазы в зависимости от концентрации и вида легирующего элемента и стехиометрии по кислороду.

6. Для легированных кобальтитов методами ИК спектроскопии в сопоставлении с данными экваториального эффекта Керра получено доказательство существования металлической проводимости в ферромагнитных кластерах, а также получено доказательство спинового перехода в ионах Co^{3+} в промежуточнospиновое состояние.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Прямое наблюдение разделения фаз в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [Текст] / Н.Н.Лошкарева, Ю.П.Сухоруков, С.В.Наумов, Н.И.Солин, И.Б.Смоляк, Е.В.Панфилова // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1998. – Т.68, N1. - С.89-92.

2. Центры зарядовой неоднородности в спектрах поглощения манганитов лантана. [Текст] / Н.Н.Лошкарева, Ю.П.Сухоруков, Э.А.Нейфельд, В.Е.Архипов, А.В.Королев, В.С.Гавико, Е.В.Панфилова, В.П.Дякина, Я.М.Муковский, Д.А.Шулятев // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2000. - Т.117, N2, - С.440-449.

3. Optical spectroscopy of phase separation in La_xMnO_3 . [Текст] / N.N.Loshkareva, N.I.Solin, Yu.P.Sukhorukov, N.I.Lobachevskaya, E.V.Panfilova // Physica B. – 2001. - V.293. - P.390-393.

4. Эволюция оптических спектров LaMnO_3 при слабом электронном и дырочном легировании и разделение фаз. [Текст] / Н.Н.Лошкарева, Ю.П.Сухоруков, Е.В.Мостовщикова, Л.В.Номерованная, А.А.Махнев, С.В.Наумов, Е.А.Ганьшина, И.К.Родин, А.С.Москвин, А.М.Балбашов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2002. – Т.121, N.2. – С..412-418.

5. Optical, magneto-optical and transport properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.15; 0.25; 0.35$) films: spin-state transition effects. [Текст] // N.N.Loshkareva, E.A.Gan'shina, B.I.Belevtsev, Yu.P.Sukhorukov, E.V.Mostovshchikova, A.N.Vinogradov,

V.B.Krasovitsky, I.N.Chukanova // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. V.258-259. P.277-279.

6. Spin states and phase separation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.15, 0.25, 0.35$) films: Optical, magneto-optical, and magnetotransport studies. [Текст] / N.N.Loshkareva, E.A.Gan'shina, B.I.Belevtsev, Yu.P.Sukhorukov, E.V.Mostovshchikova, A.N.Vinogradov, V.B.Krasovitsky, I.N.Chukanova // Physical Review B. – 2003. V.68. - P.024413.

7. Mostovshchikova, E. V. Volume of metallic phase in lightly doped lanthanum manganite single crystals. [Текст] / E.V.Mostovshchikova, N.G.Bebenin, N.N.Loshkareva // Physical Review B. – 2004. – V.70. – P.012406.

8. Electronic structure and polarons in $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ single crystals: optical data. [Текст] / N.N.Loshkareva, L.V.Nomerovannaya, E.V.Mostovshchikova, A.A.Makhnev, Yu.P.Sukhorukov, N.I.Solin, T.I.Arbusova, S.V.Naumov, N.V.Kostromitina, A.M.Balbashov, L.N.Rybina // Physical Review B. – 2004. – V.70. - P.224406.

9. Магнитные, электрические и оптические свойства монокристаллов электронно-легированных $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.12$). [Текст] / Н.Н.Лошкарева, А.В.Королев, Н.И.Солин, Е.В.Мостовщикова, С.В.Наумов, А.М.Балбашов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2006. - Т.129, N.2. - С.283–293.

10. Optical properties of $\text{La}_{0.85}(\text{Sr},\text{Ba})_{0.15}\text{MnO}_3$ single crystals in infrared spectral range. [Текст] / E.V.Mostovshchikova, N.N.Loshkareva, N.G.Bebenin, Ya.M.Mukovskii // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – V.300. – P.e144-e146.

11. Charge carriers in optical spectra of electron-doped $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ single crystals. [Текст] / E.V.Mostovshchikova, N.N.Loshkareva, B.A.Gizhevskii, N.I.Solin, A.M.Balbashov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – V.300. – P.e147-e150.

12. Heterogeneous magnetic and electronic states in $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.12$) single crystals with electron doping. [Текст] / N.N.Loshkareva, A.V.Korolyov, N.I.Solin,

E.V.Mostovshchikova, Yu.P.Sukhorukov, S.V.Naumov, A.M.Balbashov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – V.300. – P.e140-e143.

13. Optical indication of metallic clusters in the layered manganites $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ above T_C . [Текст] / N.N.Loshkareva, E.V.Mostovshchikova, N.I.Solin, Yu.P.Sukhorukov, S.N.Tugushev, S.V.Naumov // Europhysics Letters. – 2006. – V.76, N5. – P.933–937.

14. Кроссовер от поляронной к зонной проводимости при легировании CaMnO_3 ионами La. [Текст]. / Н.Н.Лошкарева, Е.В.Мостовщикова, Н.И.Солин, С.В.Наумов, Н.В.Костромитина, А.М.Бурханов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2007. – Т.86. – С.432-435.

15. Магнитные, электрические и оптические свойства монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x < 0.12$). [Текст] / Н.Н.Лошкарева, А.В.Королев, Н.И.Солин, Е.В.Мостовщикова, С.В.Наумов, Н.В.Костромитина, А.М.Балбашов. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т.135. – С.98-107.

16. Optical and magneto-optical properties of ferromagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ single crystals. [Текст] / N.G.Bebenin, N.N.Loshkareva, A.A.Makhnev, E.V.Mostovshchikova, L.V.Nomerovannaya, E.A.Gan'shina, A.N.Vinogradov, Ya.M.Mukovskii // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2010. – V.22. – P.96003-96007.

17. Mostovshchikova, E. V. Optical evidence for lattice polarons in lightly doped lanthanum manganites in paramagnetic state. [Текст] / E.V.Mostovshchikova // Solid State Communications. – 2010. – V.150. – P.1884-1887

18. Optical anisotropy of RMnO_3 manganites in the range of 4f-4f transitions. [Текст] / N.N.Loshkareva, E.V.Mostovshchikova, A.S.Moskvin, S.V.Naumov, N.V.Kostromitina, A. M. Balbashov // Solid State Phenomena. – 2011. – V.168-169. – P.549-552.

19. ИК магнетопропускание и магнетосопротивление пленок манганита $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ / LaAlO_3 . [Текст] / Е.В.Мостовщикова, Н.Н.Лошкарева, Н.И.Солин,

Ю.М.Николаенко, В.А.Хохлов, А.Ю.Прохоров // Письма в Журнал технической физики. – 2012. – Т.38. – С.23-30.

20. Лошкарева, Н. Н. Электронно-легированные манганиты на основе CaMnO_3 . [Текст] / Н.Н.Лошкарева, Е.В.Мостовщикова // Физика металлов и металловедение. – 2012. – Т.113. – С.22-43.

21. Magnetic, transport, and optical properties of $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ single crystal. [Текст] / S.V.Naumov, N.N.Loshkareva, E.V.Mostovshchikova, N.I.Solin, A.V.Korolev, T.I.Arbuzova, S.V.Telegin, E.I.Patrakov // Physica B. – 2013. – V.408. – P.183–187

22. Large infrared magnetotransmission effect in composite and nano-composite based on $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. [Текст] / E.V.Mostovshchikova, N.N.Loshkareva, A.V.Telegin, S.V.Naumov, B.A.Gizhevskii, L.I.Naumova // Journal of Applied Physics. – 2013. – V.113. – P.43503

23. Magnetism and infrared magnetotransmission of $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganite in nanostate. [Текст] / N.N.Loshkareva, E.V.Mostovshchikova, A.V.Korolyov, S.V.Naumov, B.A.Gizhevskii, N.I.Solin, L.I.Naumova, S.V.Telegin, L.V.Elokhina // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – V.341. – P.49-55

24. Эволюция оптических свойств и электросопротивления CaMnO_3 при замещении ионов Mn ионами Mo. [Текст] / Е.В.Мостовщикова, С.В.Наумов, А.А.Махнев, Н.И.Солин, С.В.Телегин // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т.145, N.2. – С.340-347.

25. Magnetic and structural transitions in $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$. [Текст] / E.V.Mostovshchikova, R.I.Zainullina, N.G.Bebenin, T.I.Arbuzova, N.I.Solin, S.V.Naumov // Journal of Alloys and Compounds. - 2014. - V.615. – P.761–764

26. Electron Doped CaMnO_3 : Mn-site substitution versus Ca-site substitution [Текст] / E.V.Mostovshchikova, S.V.Naumov, R.I.Zainullina, N.G.Bebenin, T.I.Arbuzova, N.I.Solin // Solid State Phenomena. – 2015. – V.233-234 – P.169-172.

27. Пат. 129665 Российская Федерация. Модулятор инфракрасного излучения [Текст] / Мостовщикова Е.В., Телегин

А.В., Лошкарева Н.Н., Гижевский Б.А., Наумов С.В. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН) - №2012139886/28; заявл. 18.09.2012; опубл. 27.06.2013, Бюл. №18 – 2 с. : ил.

Отпечатано на Ризографе ИФМ УрО РАН тираж 100
Зак.№ 30, объем 2.0 печ.л. формат 60x84 1/16
620990, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 18