Эллипсометрическое исследование оптических свойств монокристаллов $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ (x = 0-0.2) при электронном допировании

© Л.В. Номерованная, А.А. Махнев, А.М. Балбашов*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия * Московский энергетический институт, 105835 Москва, Россия

E-mail: nomerov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 21 апреля 2005 г.)

Представлены результаты исследования методом эллипсометрии дисперсии действительной $\varepsilon_1(\omega)$ и мнимой $\varepsilon_2(\omega)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов Ca_{1-x}La_xMnO₃ (x = 0, 0.5, 0.10, 0.12 и 0.20) в спектральной области от 60 meV до 5 eV при комнатной температуре. Обнаружено, что при замещении кальция лантаном полоса поглощения при 3.1 eV в спектре оптической проводимости смещается к высоким энергиям, а спектральный вес низкоэнергетического крыла полосы при 2.2 eV перераспределяется в область зонной щели (E < 1.5 eV) исходного соединения СаМnO₃. Выявлены особенности дисперсии оптической проводимости в средней ИК-области при электронном допировании. Показано, что частотная зависимость оптической проводимости отличается от характерного для металлов друдевского поведения. Проведено сравнение спектров оптической проводимости Ca_{1-x}La_xMnO₃ с результатами, полученными нами ранее для серии монокристаллов La_{1-x}Sr_xMnO₃, допированных дырочными носителями.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 05-02-16303).

PACS: 75.47.Lx, 61.72.Ww

1. Введение

Эволюция оптических свойств и электронной структуры манганитов при допировании дырочными носителями экспериментально хорошо изучена на примере системы $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 \le x \le 0.3$) (см. [1–3]). Были обнаружены металлическое ферромагнитное (ΦM) состояние и эффект гигантского магнетосопротивления. Имеется также теоретический расчет спектра оптической проводимости [4]. В то же время для систем, допированных электронами, нам известны лишь две работы [5,6].

Основные особенности оптического отклика в допированных дырками манганитах выявлены как при уменьшении температуры и переходе в металлическое ФМ-состояние, так и при изменении концентрации допирующего элемента. Во-первых, наблюдается систематический сдвиг спектра оптической проводимости как целого от широкой области 1-6 eV к низким энергиям. Во-вторых, соединения обнаруживают заметный перенос спектрального веса от полосы поглощения с максимумом при $\sim 2.0 \,\text{eV}$ в область низких энергий (< 2 eV) при переходе в металлическое ФМ-состояние. В ряде работ оптический отклик описывают суммой двух компонент — некогерентного и когерентного (друдевского) вкладов носителей заряда в оптическую проводимость. При увеличении спиновой поляризации проводящих носителей и низких температурах (ниже температуры Φ М-упорядочения T_c) наблюдается переход от некогерентного к когерентному отклику носителей заряда. В то же время для монокристаллического образца состава La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, оптические свойства которого измерены для чистой поверхности скола, поведение спектра оптической проводимости показало "друдеподобный" ход, т. е. однокомпонентный оптический отклик [3]. Что касается природы носителей заряда в металлическом состоянии, то этот вопрос окончательно не решен. Например, анализ дисперсии оптической проводимости соединения La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ привел авторов работы [7] к выводу, что ниже T_c спектр оптической проводимости может быть приписан сумме вкладов от когерентного и некогорентного движения большого полярона. В парамагнитной (ПМ) фазе оптический отклик не описывается законом Друде (не наблюдается увеличения оптической проводимости с уменьшением частоты падающего света).

В настоящее время интенсивно исследуются особенности структурных и магнитных свойств манганитов при электронном допировании в системе $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ (x < 0.5) [8,9]. Электронная конфигурация исходного антиферромагнитного CaMnO₃ ($T_N = 110$ K, G-тип магнитной структуры) — Mn⁴⁺ (d^3), ($t_{2g}^3 e_g^0$), т.е. все e_g -состояния свободны. При введении трехвалентного лантана в CaMnO₃ носители заряда заполняют пустую e_g -зону. В отличие от составов, допированных дырками, введение электронов в пустую e_g -зону CaMnO₃ не приводит к появлению дальнего ФМ-упорядочения при низких температурах. Однако в работе [10] была обнаружена узкая область концентраций вблизи x = 0.1, где в поликристаллических образцах наблюдался эффект

колоссального магнетосопротивления, обусловленный состоянием ФМ-кластерного стекла.

Мы исследовали оптические свойства монокристаллических образцов $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ эллипсометрическим методом при комнатной температуре в области составов вблизи CaMnO₃ (до концентрации $x \le 0.2$) более подробно, чем в работе [5]. Цель настоящей работы — изучить влияние заполнения e_g -зоны на оптические свойства как в области межзонного поглощения, так и в области взаимодействия света с носителями заряда, где экспериментальные данные отсутствуют. При T = 295 К все образцы находятся в ПМ-фазе и, следовательно, имеется возможность исследовать изменение оптических свойств и электронной структуры вне зависимости от их магнитного состояния.

2. Образцы и метод исследования

Монокристаллы $Ca_{1-x}La_x MnO_3$ (x = 0, 0.05, 0.10,0.12 и 0.20) выращены методом зонной плавки с радиационным нагревом. Рентгеновский анализ показал, что все кристаллы, за исключением состава с x = 0.20, были однофазными. На этих же образцах были измерены температурные зависимости электрического сопротивления. Для соединения CaMnO₃ обнаружен полупроводниковый ход температурной зависимости электросопротивления. Все допированные составы характеризовались слабым металлическим характером поведения электросопротивления в интервале температур 200-350 К. Параметры псевдокубической кристаллической структуры при комнатной температуре составили 7.460, 7.475, 7.491, 7.500, 7.494 Å, а значения электрического сопротивления равны 0.17, 0.032, 0.012, 0.006 и 0.0037 $\Omega \cdot$ cm для x = 0, 0.05, 0.01, 0.12 и 0.20 соответственно.

Оптические свойства кристаллов изучены эллипсометрическим методом в области спектра 0.06-5.0 eV при температуре T = 295 K, при которой все образцы находятся в термодинамически стабильной орторомбической фазе и в ПМ-состоянии. Типичные размеры отражающих поверхностей кристаллов были $3 \times (3-6)$ mm. В случае CaMnO₃ измерения выполнены для чистой зеркальной поверхности (100) скола кристалла. Для остальных составов для оптических измерений зеркальные поверхности ((110) для x = 0.05 и (001) для x = 0.10, 0.12, 0.20) были приготовлены механической полировкой на алмазных пастах с размером зерна, меньшим $1.0 \,\mu$ m.

Измерение оптических постоянных (показателей преломления n и поглощения k) выполнены на автоматическом эллипсометре при углах падения света 67 и 71° 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).

3. Результаты и их обсуждение

Спектр оптической проводимости $\sigma(\omega)$ монокристаллов Ca_{1-x}La_xMnO₃ в области основной полосы поглощения приведен на рис. 1, а, в области низких энергий — на рис. 1, b. Спектр исходного CaMnO₃, выращенного в атмосфере аргона, обнаруживает полосу интенсивного межзонного поглощения двугорбой формы с максимумами при 2.2 и 3.1 eV (рис. 1, a). Оптические свойства в области энергий 1.6-5.0 eV формируются межзонными переходами между O(2p)- и Mn(3d)электронными состояниями. Интенсивность спектра оптической проводимости поликристаллического образца CaMnO₃, исследованного в [5] и полученного из спектра отражательной способности при помощи преобразования Крамерса-Кронига, оказалась более чем в 3 раза ниже по сравнению с монокристаллом, при этом не была обнаружена низкоэнергетическая подполоса при 2.2 eV.

При замещении кальция лантаном, имеющим больший радиус иона, интенсивность полосы поглощения несколько понижается, подполоса с максимумом при 3.1 eV сдвигается в сторону больших энергий незначительно (для состава $Ca_{0.8}La_{0.2}MnO_3$ сдвиг составляет $\sim 0.1 \text{ eV}$). Пик при 2.2 eV размывается, а его низкоэнергетическое крыло, чувствительное к допированию, смещается в сторону меньших энергий.

Как видно из рис. 1, b, в исходном соединении CaMnO₃ в области спектра при энергиях, меньших величины прямой оптической зонной щели, оцененной нами в [11] и равной $E_g = 1.55 \,\mathrm{eV}$, вплоть до энергии начала поглощения на фононах (резкий подъем $\sigma(\omega)$ при $E < 0.064 \,\mathrm{eV}$) расположена полоса поглощения при 0.4-1.1 eV, имеющая асимметричную форму. В работе [11] при исследовании влияния нестехиометрии кристаллов CaMnO_{3-б} (выращенных в различных атмосферах — на воздухе и в аргоне, а также с добавками 1% Mn) на оптические свойства нами было показано, что природа наблюдаемой полосы поглощения в средней ИК-области с максимумом при 0.7 eV связана с носителями заряда, а именно с поляронами. Доказательством служил наблюдаемый одинаковый ход температурных зависимостей коэффициента поглощения и электропроводности на постоянном токе. Образование поляронов мы связали с появлением ионов Mn³⁺ в кристаллах с дефицитом по кислороду. Отметим, что далее записывая формулу для исходного кристалла, выращенного в аргоне, как CaMnO₃, мы имеем в виду, что исследованный нами образец имел отклонение от стехиометрии.

Известно, что поведение оптических свойств в спектральной области ниже края фундаментального поглощения очень чувствительно к существованию или отсутствию отклика от свободных носителей заряда (к отклику Друде при $\omega = 0$). Как видно из рис. 1, *a*, *b*, в исследованных образцах введение носителей заряда — электронов — не привело к "друдеподобному" вкладу



293



Рис. 1. Спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ Са_{1-*x*}Lа_{*x*}MnO₃ в области основной полосы поглощения (*a*) и в области низких энергий (*b*) при T = 295 К. На оси $\sigma(\omega)$ (часть *b*) символами показаны значения статической электропроводности при T = 295 К.

в $\sigma(\omega)$ при низких энергиях $\hbar\omega < 0.5 \,\mathrm{eV}$ (не наблюдается роста $\sigma(\omega)$ с уменьшением ω , типичного для хорошего металлического состояния). Для составов с $x \ge 0.05$ в указаной спектральной области обнаружен более сложный характер дисперсии $\sigma(\omega)$, заключающийся в переносе спектрального веса оптической проводимости от подполосы поглощения с максимумом при 2.2 eV в область ниже энергии края фундаментального поглощения СаMnO₃. Кроме того, полоса поглощения с максимумом при 0.7 eV, обнаруженная в CaMnO₃ и связанная с поляронами, также трансформируется в область более низких энергий. В целом, спектральный вес $\sigma(\omega)$ в области энергий, меньших 1.1 eV, увеличивается с ростом x и характер изменения с лакира с x подобен.

В таком случае, принимая во внимание поведение оптических свойств в зонной щели нестехометрического CaMnO_{3- δ}, полосу поглощения в Ca_{1-x}La_xMnO₃ для составов с $x \le 0.2$ (вблизи исходного CaMnO₃) в области спектра между краем фундаментального поглощения и поглощением света решеткой мы также можем связать с появлением вклада от взаимодействия света с носителями заряда, т.е. с образованием поляронов.

Тот факт, что полярон, обусловленный сильной связью носителей заряда с колебаниями решетки, играет важную роль в манганитах, широко обсуждается многими авторами. Для манганитов, допированных дырками, с помощью оптических исследований убедительно показано, что при увеличении концентрации допирующего элемета появляется широкая полоса поглощения в средней ИК-области (некогерентная спектральная особенность), в то время как когерентный отклик ("друдеподобный") по величине на два порядка меньше или отсутствует [7,12].

Появление в зонной щели в слабо допированных электронами CaMnO₃ и дырками LaMnO₃ оптического поглощения, пропорционального концентрации введенных носителей, предсказано в теоретических работах [13,14].

Рассмотрим поведение спектров действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$, приведенных на рис. 2, *a*, *b*. Известно, что отрицательные значения функции $\varepsilon_1(\omega)$ в ИК-области свидетельствуют о преобладающем вкладе от свободных носителей заряда, а положительные значения связаны либо с вкладом от межзонных переходов, либо с вкладом от связанных носителей. Обращаясь к рис. 2, *b*, видим, что в образцах Ca_{1-x}La_xMnO₃ в области энергий $E \sim 0.7 \text{ eV}$, где $\sigma(\omega)$ обнаруживает полосу поглощения, значения функции $\varepsilon_1(\omega)$ имеют положительный знак, что указывает на отсутствие заметного вклада от свободных носителей заряда. Для состава с x = 0 наблюдается резкое уменьшение значений функции $\varepsilon_1(\omega)$ и переход кривой через



Рис. 2. Спектры действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$ Ca_{1-x}La_xMnO₃ при T = 295 K.

нуль для $E < 0.067 \,\text{eV}$, что связано с аномальной дисперсией на фононном пике поглощения при 0.064 eV. Для составов с x = 0.05 - 0.20 кривые $\varepsilon_1(\omega)$ проходят через нуль и принимают отрицательные значения при энергиях, меньших 0.09-0.12 eV, что свидетельствует о присутствии заметного вклада от свободных носителей заряда. Обратим внимание на тот факт, что численные значения $\sigma(\omega)$ на конце исследованного нами интервала спектра выше, чем значения статической проводимости при 295 К (за исключением состава с x = 0.2). Это может означать, что при дальнейшем уменьшении энергии будет наблюдаться только спад оптической проводимости, т.е. отсутствие "друдевского" подъема при $\omega \to 0$, характерного для типичного металлического поведения. Несмотря на металлический ход статической электропроводности, величина $\sigma_{\rm st}$ изученных образцов меньше моттовского металлического предела. Такое поведение является удивительным. На рис. 1, b значения статической электропроводности при комнатной температуре при различных значениях х показаны более крупными символами на оси $\sigma(\omega)$. Заметим, что на рис. 1, *b* и 2, b для удобства восприятия не приведены кривые для состава с x = 0.2, так как они попадают в сгусток кривых для составов с x = 0.05 и 0.10.

Таким образом, можно заключить, что в соединениях $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ при концентрации лантана x = 0.05-0.20 носители заряда в ПМ-фазе обнаруживают некогерентный вклад в $\sigma(\omega)$ и не обнаруживают когерентного вклада. Отсутствие когерентного отклика в спектре $\sigma(\omega)$ не противоречит измеренным значениям статической электропроводности при 295 К. Величина ее на порядок меньше минимальной металлической.

Наиболее наглядно поведение оптических свойств в зонной щели исходного CaMnO₃ в зависимости от концентрации лантана можно представить, вычисляя спектральную функцию плотности носителей по формуле

$$N_{\rm eff}(\omega) = \frac{2m_0}{\pi e^2} V_{\rm cell} \int_0^{\omega_c} \sigma(\omega) d\omega, \qquad (1)$$

где m_0 и e — масса и заряд свободного электрона, V_{cell} — объем ячейки, содержащей одну формульную единицу. Величина N_{eff} дает число носителей заряда, вовлеченных в оптические переходы вплоть до энергии $\hbar\omega_c = 5.0 \text{ eV}$, независимо от механизма их возбуждения. Рассчитанные по данным $\sigma(\omega)$ значения N_{eff} приведены на рис. 3. Для всех составов N_{eff} плавно меняется с энергией. Резкое увеличение N_{eff} при энергии 1.5 eV отражает начало интенсивного межзонного поглощения. Рассмотрим оптический отклик от допированных носителей в зонной щели CaMnO₃. Значения N_{eff} растут с увеличением x для всей области энергий внутри щели. На вставке приведены N_{eff} для значения $\hbar\omega = 0.15 \text{ eV}$. Отметим, что значения N_{eff} очень малы по сравнению с



Рис. 3. Зависимость эффективного числа носителей N_{eff} (на элементарную ячейку) от энергии для соединений $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ при T = 295 К. На вставке — зависимость N_{eff} от концентрации лантана для энергий $\hbar\omega = 0.15$ eV.

числом введенных носителей, т.е. с числом электронов на атом Mn. Низкие значения N_{eff} в области отклика от свободных носителей заряда свидетельствуют о локализации носителей и могут быть связаны с большой эффективной массой носителя — полярона.

Можно сравнить величины $N_{\rm eff}$ (при 0.2 eV) для одних и тех же значений *x* для дырочно- и электроннодопированных систем в ПМ-состоянии. Для *x* = 0.1, например, $N_{\rm eff}$ в La_{1-*x*}Sr_{*x*}MnO₃ в 2 раза больше, чем в Ca_{1-*x*}La_{*x*}MnO₃, а для *x* = 0.2 — выше на порядок, что отражает более сильный отклик на введение носителей — дырок.

Таким образом, можно выделить основные особенности поведения оптических свойств допированных электронами соединений $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ в ПМ-фазе. Вопервых, основная полоса поглощения в интервале энергий 2–5 eV для концентраций лантана вплоть до x = 0.2претерпевает изменения как по интенсивности, так и по энергетическому положению. Во-вторых, спектр $\sigma(\omega)$ в области зонной щели исходного CaMnO₃ характеризуется наличием некогерентного вклада, интенсивность которого зависит от степени допирования. Подобное поведение оптических свойств в ПМ-состоянии манганитов наблюдалось в допированной электронами системе Ca_xBi_{1-x}MnO₃ (x = 0.74 и 0.82) [6].

4. Заключение

Сравним эволюцию спектров оптической проводимости в интервале энергий 0.1-5.0 eV при T = 295 K для монокристаллов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0, 0.1 и 0.2) при допировании дырочными носителями, исследованных нами ранее [2], и Ca_{1-x}La_xMnO₃ (x = 0, 0.1 и 0.2) при допировании электронными носителями. Исхолные соединения LaMnO₃ и CaMnO₃ для энергий, бо́льших 1 eV, обнаруживают интенсивное межзонное поглощение, но спектральный профиль кривых оптической проводимости значительно различается. Центр тяжести поглощения в соединении LaMnO₃ сдвинут в высокоэнергетическую область по сравнению с CaMnO₃. Максимум основной полосы поглощения в CaMnO₃ расположен при 3.1 eV, а в LaMnO₃ — при 5.2 eV. Энергия прямой зонной щели в CaMnO₃ составляет 1.55 eV, в то время как в LaMnO₃ щель непрямая и имеет значение 0.4 eV [15]. Меньшая ширина основной полосы поглощения и большая величина зонной щели в CaMnO₃ могут свидетельствовать о более узких Mn(3d)-зонах выше и ниже уровня Ферми и, следовательно, о более сильных корреляционных взаимодействиях.

Введение носителей заряда в исходные соединения поразному влияет на область интенсивного межзонного поглощения. Допирование LaMnO₃ дырочными носителями приводит к уменьшению интенсивности межзонного поглощения и систематическому сдвигу полосы поглощения с масимумом при 5.2 eV в сторону низких энергий, величина которого для состава с x = 0.24 равна $\sim 0.3-0.4$ eV. Допирование CaMnO₃ электронными носителями также приводит к уменьшению интенсивности межзонного поглощения, но полоса при 3.1 eV сдвигается, напротив, в сторону высоких энергий, а сдвиг намного меньше.

Спектры оптической проводимости, измеренные в области отклика от носителей заряда (в средней ИК-области), имеют аналогичный характер поведения при электронном и дырочном допировании в ПМ-фазе. И в том, и в другом случае наблюдается перераспределение спектрального веса оптической проводимости от полосы межзонного поглощения при 2.2 eV $(CaMnO_3)$ и при $\sim 2.0 \, eV$ (LaMnO₃) в низкоэнергетическую область спектра. Численные же значения оптической проводимости и эффективное число носителей N_{eff} в средней ИК-области для одного и того же уровня допирования различаются. Наблюдаемое различие оптического отклика двух систем в ПМсостоянии позволяет сделать вывод о большей склонности электронной структуры к перестройке в случае дырочного допирования, чем в случае электронного допирования. Как следует из магнитной фазовой диаграммы Ca_{1-x}La_xMnO₃, более существенных различий в поведении носителей заряда можно ожидать при низких температурах.

Авторы выражают благодарность Л.В. Рыбиной за предоставление монокристаллов, С.В. Наумову за определение параметров элементарной ячейки и Н.И. Солину за измерение температурных зависимостей электрического сопротивления.

Список литературы

- S. Yamaguchi, Y. Okimoto, K. Ishibashi, Y. Tokura. Phys. Rev. B 58, 11, 6862 (1998).
- [2] Л.В. Номерованная, А.А. Махнев, А.Ю. Румянцев. ФТТ 41, 8, 1445 (1999).
- [3] K. Takenaka, K. Iida, Y. Sawaki, S. Sugai, Y. Moritomo, A. Nakamura. Phys. Soc. Jpn. 68, 6, 1828 (1999).
- [4] I. Solovyev, K. Terakura. Electronic Structure and Magnetism of Complex Materials / Eds D.J. Singh, D.A. Papaconstantopoulos. Springer, Berlin (2003). 38 p.
- [5] J.H. Jung, K.H. Kim, T.W. Noh, E.J. Choi, J. Yu. Phys. Rev. B 57, 18, R11043 (1998).
- [6] H.L. Liu, S.L. Cooper, S.-W. Cheong. Phys. Rev. Lett. 81, 21, 4684 (1998).
- [7] K.H. Kim, J.H. Jung, T.W. Noh. Phys. Rev. Lett. 87, 7, 1517 (1998).
- [8] C.D. Ling, E. Granado, J.J. Neumeier, J.W. Lynn, D.N. Argyriou. Phys. Rev. B 68, 134 439-1 (2003).
- [9] E. Granado, C.D. Ling, J.J. Neumeier, J.W. Lynn, D.N. Argyriou. Phys. Rev. B 68, 134 440-1 (2003).
- [10] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. Phys. Rev. B 60, 17, 12191 (1999).
- [11] N.N. Loshkareva, L.V. Nomerovannaya, E.V. Mostovshikova, A.A. Makynev, Yu.P. Sukhorukov, N.I. Solin, T.I. Arbuzova, S.V. Naumov, N.V. Kostromitina, A.M. Balbashov, L.N. Rybina. Phys. Rev. B **70**, 224 406 (2004).
- [12] T. Ishikawa, T. Kimura, T. Katsufuji, Y. Tokura. Phys. Rev. B 57, 14, R 8079 (1998).
- [13] Y.-R. Chen, V. Perebeinos, P.B. Allen. Phys. Rev. B 65, 205 207 (2002).
- [14] A.S. Alexandrov, A.M. Bratkovsky. J. Phys.: Cond. Matter 11, 48, L 531 (1999).
- [15] 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. ЖЭТФ 121, 2, 412 (2002).