

Особенности поведения оптических свойств $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при переходе металл–изолятор

© А.А. Махнев, Л.В. Номерованная, А.О. Ташлыков, С.Н. Барило*, С.В. Ширяев*

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

* Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

E-mail: almakhnev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 3 августа 2006 г.)

Изучены температурные зависимости оптических свойств и электросопротивления монокристалла $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. При температурах ниже температуры перехода металл–изолятор ($T_M = 340$ К) электросопротивление хорошо аппроксимировалось соотношением $\rho = \rho_0 \exp(T/T_0)^{1/4}$. Величина оптической щели $E_g = 0.05$ eV в фазе изолятора занижена по сравнению с теоретической оценкой. Выявлены особенности дисперсии оптической проводимости и действительной части комплексной диэлектрической проницаемости при переходе металл–изолятор. Показано, что оптический отклик от носителей заряда на металлической стороне перехода формируется за счет перераспределения спектрального веса оптической проводимости от высоких энергий к низким и носит сильно некогерентный характер. Обнаруженные особенности связаны с проявлением сильно коррелированного металлического состояния.

PACS: 71.30.+h, 75.47.Pq

1. Введение

Интерес к исследованию физических свойств кислородно-дефицитных двойных кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (где R — редкоземельный металл, $0 < \delta < 1$) вызван тем, что они обнаруживают несколько фазовых переходов: переход антиферромагнетик–ферромагнетик (АФМ–ФМ) при $T_c \sim 220$ – 270 К и гигантский магнеторезистивный эффект вблизи T_c , переход металл–изолятор (МИ) при $T_M \sim 310$ – 360 К и аномалии структурных свойств при T_M (см. работы [1–5] и ссылки в них). Соединения $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ имеют слоистую кристаллическую структуру, состоящую из квадратных слоев, расположенных вдоль c -оси в порядке $[\text{BaO}]$ – $[\text{CoO}_2]$ – $[\text{RO}_{6-\delta}]$ – $[\text{CoO}_2]$. В этом классе соединений содержание кислорода δ контролирует смешанное валентное состояние и координацию (пирамидальная или октаэдрическая) ионов кобальта. Значение валентности Co меняется от $2.5+$ для $\delta = 0$ (пирамидальное окружение ионов Co) до $3.5+$ для $\delta = 1$ (октаэдрическое окружение атомов Co). Для $\delta = 0.5$ присутствуют только ионы Co^{3+} , т.е. имеет место чередующееся пирамидальное и октаэдрическое окружение (в упорядоченной кристаллической структуре ионы кислорода формируют чередующиеся вдоль b -осей заполненные и пустые цепочки). Изменение содержания кислорода приводит к допированию либо электронами (Co^{2+} -состояния), либо дырками (Co^{4+} -состояния) и, следовательно, сильно влияет на электрические, магнитные и структурные свойства [1–5]. Изменение ширины зоны из-за разных размеров радиуса иона R также может влиять на параметры электронной зонной структуры [6]. Для соединений с $\delta > 0.5$ фазовые переходы наблюдались при более низких температурах и не исключалось магнитное

фазовое расслоение в области температур ниже АФМ-перехода (присутствие ФМ-вклада) [2,4,5].

Сложное поведение температурных зависимостей магнитных свойств соединений с $\delta = 0.5$ описывается в терминах перехода спинового состояния иона Co^{3+} . В зависимости от соотношения величины энергии расщепления кристаллическим полем и величины обменного расщепления Хунда могут реализоваться высокоспиновое (HS) состояние ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$), промежуточное спиновое (IS) состояние ($t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) и низкоспиновое (LS) состояние ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$). Эти спиновые состояния энергетически очень близко расположены друг к другу, и поэтому создается возможность переходов спинового состояния с температурой или при деформации кристаллической решетки. До последнего времени наиболее общей точкой зрения, основанной на большом массиве экспериментальных данных по магнитным свойствам, являлось утверждение, что при низких температурах ион Co^{3+} находится в IS- или LS-состоянии в пирамидах и в LS-состоянии в октаэдрах, а выше температуры перехода МИ оба иона Co^{3+} находятся в HS- или IS-состоянии [7]. Кроме того, с учетом совпадения температуры T_M и температуры перехода ФМ–ПМ ($T_{\text{FM-PM}}$) в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ предполагали [8], что переход МИ сопровождается переходом спинового состояния ионов Co^{3+} . В то же время для соединений $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (например, R = Tb, Gd) было показано, что T_M выше $T_{\text{FM-PM}}$ [9,10].

Как известно, изучению природы перехода МИ спектроскопическими методами (независимо от того, имеет он магнитную природу или нет) и изменения электронной структуры при этом переходе в слоистых кобальтитах посвящено лишь несколько работ. Оптические исследования выполнялись [11] для кристалла $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta \sim 0.6$): измерялась отражательная способность и про-

водился последующий расчет спектра оптической проводимости с использованием соотношений Крамерса–Кронига. В качестве возможного сценария перехода МИ был предложен переход спинового состояния $LS \rightarrow IS$ иона Co^{3+} в октаэдрическом окружении. Методом резонансной фотоэмиссии изучены соединения $RBaCo_2O_{5+\delta}$ ($R = Gd, Dy, \delta = 0.36$) [12]. При этом не было найдено значительных изменений в спектрах при увеличении температуры и переходе через T_M , которые можно было бы однозначно связать с переходом спинового состояния иона Co^{3+} . Авторы работы [13], исследуя рентгеновское поглощение в соединении Sr_2CoO_3Cl , имеющем ту же структурную единицу (пирамидальное окружение иона Co^{3+} кислородом), поставили вопрос о пересмотре модели перехода спинового состояния в слоистых кобальтатах. Было убедительно показано, что ион Co^{3+} в пирамидах находится не в IS -, а в HS -состоянии. Таким образом, был подтвержден вывод расчета электронной зонной структуры о том, что за переход МИ ответственна делокализация носителей заряда, а ион Co^{3+} уже находится в HS -состоянии [6].

Ранее мы теоретически и экспериментально изучили изменение оптических свойств при переходе спинового состояния иона Co^{3+} в изоэлектронных соединениях $LaCoO_3$ (IS -состояние) и $HoCoO_3$ (LS -состояние) [14]. Обнаруженное увеличение интенсивности оптической проводимости в 3 раза в узкой спектральной области 1.3–2.3 eV в $HoCoO_3$ по сравнению с $LaCoO_3$ было объяснено различным спиновым состоянием иона Co^{3+} .

В настоящей работе изучены оптические свойства соединения $EuBaCo_2O_{5+\delta}$ эллипсометрическим методом с целью выяснения особенностей перестройки электронной структуры при переходе МИ.

2. Эксперимент

Монокристалл $EuBaCo_2O_{5+\delta}$ выращен из высокотемпературного раствора-расплава с использованием нестехиометрической смеси соответствующих окислов; особенности приготовления описаны в [3]. Отожженный в кислороде образец имел орторомбическую кристаллическую структуру. Содержание кислорода в исследуемом кристалле, определенное из калибровочных кривых, полученных для параметров кристаллической решетки и содержания кислорода, было $\delta > 0.5$.

Оптические свойства монокристалла $EuBaCo_2O_{5+\delta}$ изучены эллипсометрическим методом при температурах 80, 300 и 420 К. Оптические постоянные (показатель преломления n и коэффициент поглощения k) измерены на автоматическом эллипсометре в области спектра 0.16–4.5 eV (интервал длин волн $\lambda = 7.5–0.275 \mu m$) с погрешностью 2–4%. По значениям n и k рассчитаны действительная $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ и мнимая $\epsilon_2 = 2nk$ части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$, оптическая проводимость $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$ и отражательная способность $R(\omega) = [(n-1)^2 + k^2]/[(n+1)^2 + k^2]$.

Оптические свойства измерены для чистой зеркальной (001) поверхности кристалла. Размеры отражающей поверхности составляли $2 \times 2 \text{ mm}$.

Электросопротивление измерено стандартным четырехзондовым методом в интервале температур 77–390 К. Электрические контакты (металлический индий) наносили на поверхность образца при комнатной температуре.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

Зависимости оптических постоянных от длины волны падающего света $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ при различных температурах для монокристалла $EuBaCo_2O_{5+\delta}$ приведены на рис. 1, *a, b*. В спектральной области преимущественного вклада от межзонных переходов значения n уменьшались с увеличением температуры, а в области спектра преимущественного отклика от носителей заряда ($\lambda > 3 \mu m$) увеличивались. Значения коэффициента поглощения k значительно возрастали при 420 К в области спектра $\lambda > 1 \mu m$, т.е. характер изменения оптических

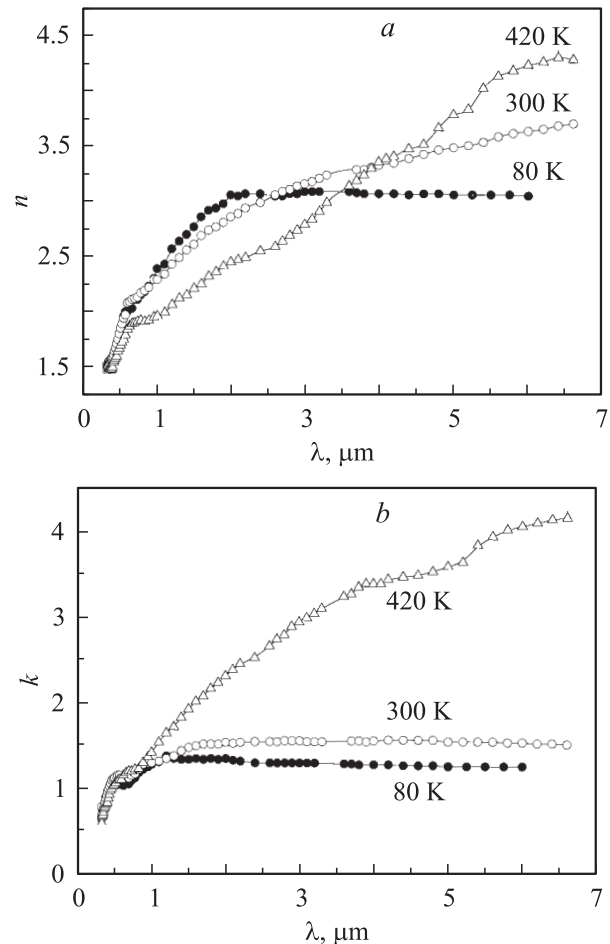


Рис. 1. Дисперсия показателя преломления n (*a*) и поглощения k (*b*) $EuBaCo_2O_{5+\delta}$ при температурах 80, 300 и 420 К.

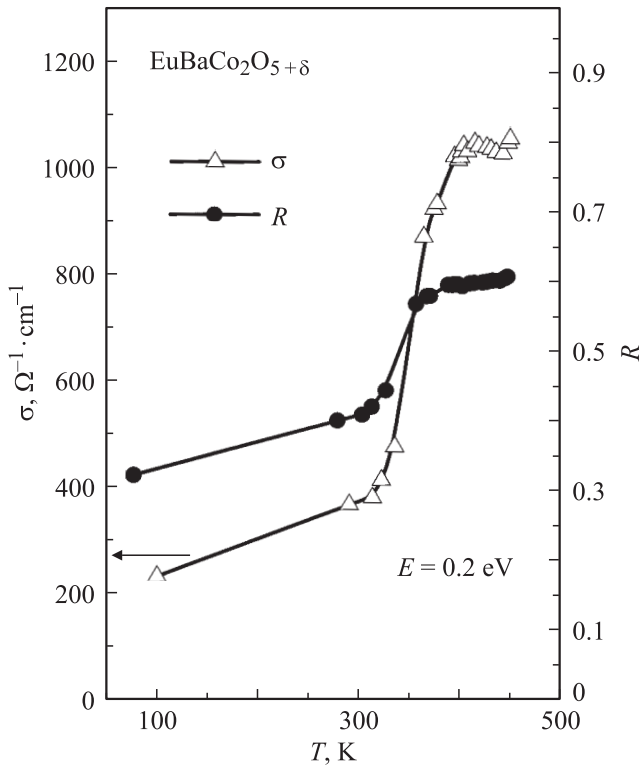


Рис. 2. Температурная зависимость оптической проводимости σ и отражательной способности R монокристалла $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ для энергии фотона $E = 0.2 \text{ eV}$ ($\lambda = 0.62 \mu\text{m}$).

постоянных в ИК-области при изменении температуры отражал переход кристалла в металлическое состояние.

Более наглядно особенность характера изменения оптических функций в зависимости от температуры вблизи перехода МИ показана на рис. 2. В ИК-области при повышении температуры значения оптической проводимости $\sigma(\omega)$ и отражательной способности $R(\omega)$ сначала резко возрастают при подходе к T_{MI} , а при дальнейшем повышении температуры стабилизируются.

На рис. 3, *a* приведена температурная зависимость удельного электрического сопротивления $\rho(T)$ монокристалла $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Переход МИ для данного образца наблюдается при $T_{\text{MI}} = 340 \text{ K}$, но кривая $\rho(T)$ не обнаруживает резкого изменения сопротивления (виден лишь излом на кривой). При температуре $T > T_{\text{MI}}$, на металлической стороне перехода, электросопротивление, так же как оптические функции, слабо зависит от температуры, и численное значение статической проводимости составляет $\sim 150 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Недавно на примере $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ было показано, что резкий переход МИ наблюдается лишь для составов с $\delta = 0.5$, где проводимость может меняться на два порядка и иметь численное значение $\sim 1000 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Даже для образцов с $\delta = 0.5$ после перехода МИ кривая $\rho(T)$ всегда выглядит иначе, чем для нормальных металлов, и обнаруживает металлоподобное поведение [4]. Наблюдаемый сдвиг T_{MI} в сторону более низких температур для

исследуемого нами образца по сравнению со случаем $\delta = 0.5$ не противоречит данным работы [4].

С уменьшением температуры электросопротивление растёт, но ведет себя не так, как в случае типичного изолятора или полупроводника. Обработка зависимости $\rho(T)$ в координатах $\rho - T^{-1}$ и $\rho - T^{-1/4}$ показала, что лучше всего в низкотемпературной области (77–200 K) ее удается описать выражением Мотта $\rho = \rho_0 \exp(T/T_0)^{1/4}$ для модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для разупорядоченных систем [15], где носители заряда движутся перескоками между локализованными состояниями. В нашем случае для $\delta > 0.5$ беспорядок могут создавать допол-

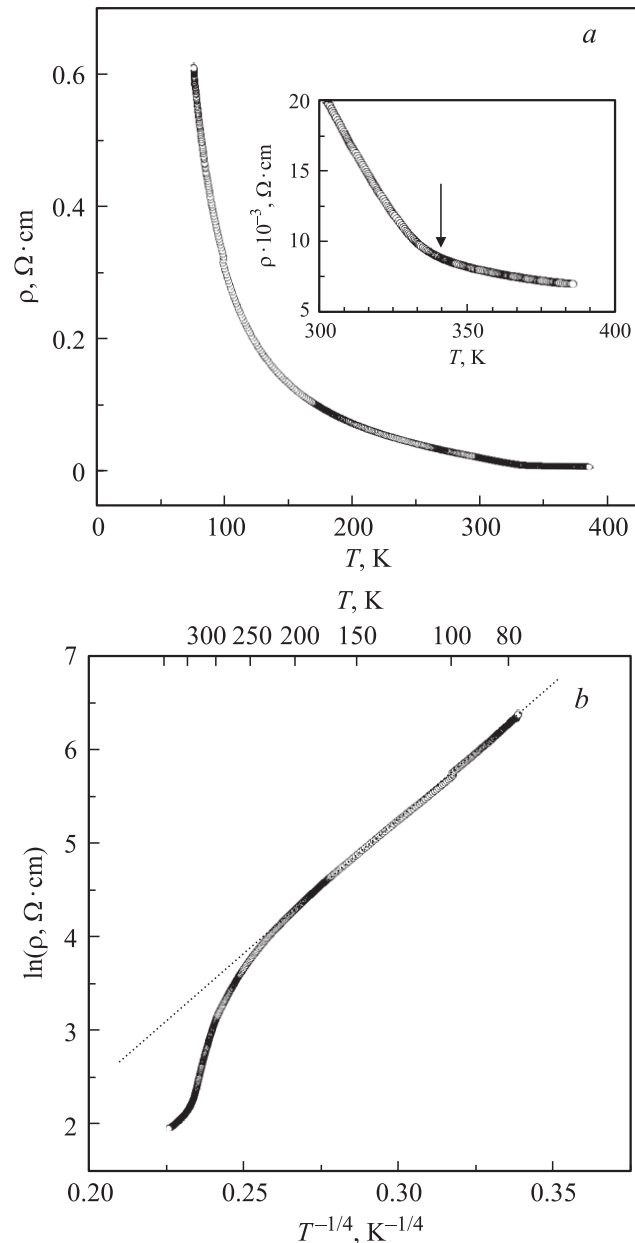


Рис. 3. *a*) Температурная зависимость удельного электро-сопротивления ρ монокристалла $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. На вставке показана область вблизи T_{MI} . *b*) Зависимость $\ln \rho$ от $1/T^{1/4}$.

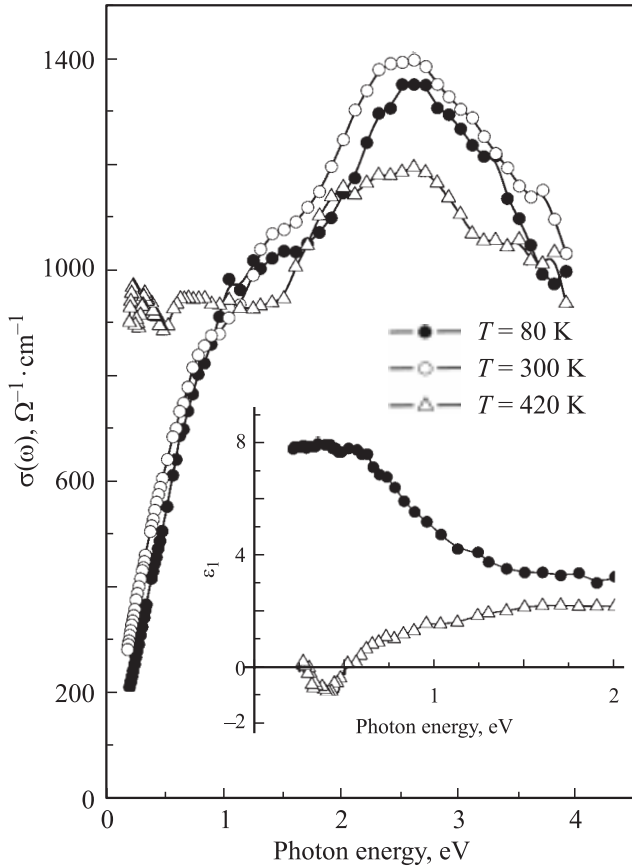


Рис. 4. Спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при температурах 80, 300 и 420 К. На вставке — действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$ при $T = 80$ и 420 К.

нительные (по сравнению с $\delta = 0.5$) ионы кислорода, попадающие в пустые цепочки. Подобную зависимость $\rho(T)$ наблюдали для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta > 0.5$ в работах [3,4,16] и для $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ в [3]. Попытка описать кривую $\rho(T)$ изученного кристалла зависимостью $\rho = A \exp(E_{\text{act}}/T)$ привела к оценке энергии активации $E_{\text{act}} \cong 0.01$ eV (что дает оценку величины оптической щели $E_g = 2E_{\text{act}} \cong 0.02$ eV).

Температурная зависимость спектра оптической проводимости $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ приведена на рис. 4. Кривая $\sigma(\omega)$ в низкотемпературной фазе ($T = 80$ К) имеет широкую полосу поглощения с максимумом при 2.6 eV и плато при 1.2–1.8 eV. Высокий уровень оптической проводимости в интервале энергий $E = 0.5$ –4.5 eV связан с межзонными переходами между гибридованными $O(2p)$ – $\text{Co}(3d)$ электронными состояниями выше и ниже уровня Ферми. Теоретический расчет электронной структуры, выполненный методом $\text{LSDA} + U$ для соединения $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, позволяет классифицировать их как переходы с переносом заряда [6]. С уменьшением энергии проводимость $\sigma(\omega)$ спадает, но на конце исследованного спектрального интервала имеет достаточно большую величину. Отражательная способность $R(\omega)$

(не приведена) не обнаруживает спада с уменьшением энергии, как можно было бы ожидать для фазы изолятора, что свидетельствует о величине зонной щели, намного меньшей 0.1 eV. Действительно, простая экстраполяция спада $\sigma(\omega)$ с уменьшением энергии дает оценку величины оптической щели $E_g \sim 0.05$ eV для исследуемого нами кристалла. Можно отметить, что величина щели того же порядка, что и полученная в результате обработки зависимости $\rho(T)$. Чрезвычайно маленькая величина оптической щели, повышенное поглощение в ИК-области и возможность описания хода $\rho(T)$ зависимостью Мотта — все свидетельствует о присутствии существенного беспорядка в низкотемпературной фазе изолятора изученного кристалла. В то же время по данным теоретической работы [6] величина оптической щели для семейства соединений $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ составила 0.38 eV, а оценка на основе оптического эксперимента для соединения $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ дала величину 0.2 eV [11].

При увеличении температуры (300 К) спектр $\sigma(\omega)$ незначительно смещается в низкоэнергетическую область, а максимумы на кривой несколько размываются. В металлической фазе, при $T = 420$ К, т.е. выше температуры перехода МИ, наблюдается кардинальное изменение оптического спектра. Интенсивность полосы поглощения с центром при ~ 2.6 eV и интенсивность в области особенности — плато при 1.2–1.8 eV — уменьшаются, и ясно виден сдвиг спектрального веса $\sigma(\omega)$ в область энергий $E < 1$ eV.

Изменение интенсивности особенности-плато в узкой спектральной области в соединениях LaCoO_3 (IS-состояние) и HoCoO_3 (LS-состояние) мы связали, как было указано выше, с перестройкой электронной структуры при переходе спинового состояния иона Co^{3+} [14]. Хотя в $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при переходе МИ интенсивность особенности-плато и меняется в пределах 10%, но мы склонны считать, что это происходит скорее из-за трансформации спектрального веса при делокализации носителей заряда в металлической фазе, чем из-за изменения спинового состояния иона Co^{3+} . Тем не менее отметим, что интенсивность особенности-плато при 1.2–1.8 eV уменьшается в ряду переходов спинового состояния иона Co^{3+} в разных соединениях: $\text{HoCoO}_3(\text{LS}) \rightarrow \text{LaCoO}_3(\text{IS}) \rightarrow \text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}(\text{HS})$.

Перенос спектрального веса оптической проводимости от высокоэнергетической области межзонных переходов (чаще всего переходов с переносом заряда) в низкоэнергетическую область спектра (или в область зонной щели исходного изолятора) наблюдается на металлической стороне перехода МИ для многих семейств соединений переходных металлов: купратов, манганитов, рутенатов [17–19]. Он связан с проявлением сильно коррелированного металлического состояния. При этом оптический отклик от носителей заряда может быть когерентным, некогерентным либо представлять собой суперпозицию того и другого.

Возвращаясь к рис. 4, отметим, что на конце исследованного интервала спектра проводимость в металли-

ческой фазе увеличилась лишь в ~ 5 раз и дисперсия $\sigma(\omega)$ значительно отличается от поведения нормальных металлов. Отклонение от модели Друде (модель предполагает возрастание $\sigma(\omega)$ с уменьшением энергии) отражает тот факт, что даже в высокотемпературной металлической фазе носители заряда не являются достаточно свободными. Об этом также свидетельствует поведение действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$ (вставка на рис. 4). При переходе в металлическое состояние функция $\varepsilon_1(\omega)$ в области преимущественного вклада от носителей заряда испытывает существенное изменение — уменьшение численных значений и изменение знака. Известно, что в металлической фазе в спектральной области отклика от свободных носителей заряда функция $\varepsilon_1(\omega)$ должна иметь отрицательный знак. Для изученного кристалла функция $\varepsilon_1(\omega)$ принимает лишь небольшие по величине отрицательные значения, что также хорошо видно из дисперсионного поведения оптических постоянных (рис. 1). Поясним, что изменение знака $\varepsilon_1(\omega)$ с отрицательного на положительный для низких энергий $E < 0.15$ eV вызвано началом поглощения на оптическом фоне.

Интересно отметить, что, согласно измерениям температурной зависимости статического электросопротивления, значение проводимости в металлической фазе составляет $\sigma_{\text{stat}} = 150 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, что много ниже, чем значение оптической проводимости $\sigma(\omega) \sim 1000 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ на конце исследованного в работе спектрального интервала. Очевидно, что кривая $\sigma(\omega)$ будет и далее спадать с уменьшением энергии до значений σ_{stat} и при частотах $\omega \rightarrow 0$ вклад от когерентного движения носителей заряда отсутствует. Оптический отклик от носителей заряда в металлической фазе соединения $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, как видно, носит сильно некогерентный характер.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе эллипсометрическим методом изучены особенности поведения оптических свойств $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при переходе МИ. Показано, что, во-первых, формирование оптического отклика на металлической стороне перехода МИ идет за счет переноса спектрального веса оптической проводимости от области высоких энергий в область низких. Во-вторых, оптический отклик носит сильно некогерентный характер. Кроме того, мы не обнаружили в интересующей нас спектральной области существенного изменения интенсивности межзонного поглощения, которое могли бы приписать изменению спинового состояния иона Co^{3+} при переходе МИ. По-видимому, делокализация носителей заряда в большей степени, чем изменение спинового состояния иона Co^{3+} , ответственна за переход МИ. Этот вывод находится в согласии с результатом расчета электронного зонного спектра для семейства соединений $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [6].

Список литературы

- [1] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau. *J. Solid State Chem.* **142**, 247 (1999).
- [2] J.C. Burley, J.F. Mitchell, S. Short, D. Miller, Y. Tang. *J. Solid State Chem.* **170**, 339 (2003).
- [3] Z.X. Zhou, S. McCall, C.S. Alexander, J.E. Crow, P. Schlottmann, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov, R.P. Guertin. *Phys. Rev. B* **70**, 024425 (2004).
- [4] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. *Phys. Rev. B* **71**, 134414 (2005).
- [5] C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A.E. Carrillo, C. Ritter, D.M. Marero, A. Caneiro. *Phys. Rev. B* **70**, 184428 (2004).
- [6] H. Wu. *J. Phys.: Cond. Matter.* **15**, 503 (2003).
- [7] A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau, D. Khomskii, G. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 026401 (2004).
- [8] D. Akahoshi, Y. Ueda. *J. Solid State Chem.* **156**, 355 (2001).
- [9] Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, A. Nakamura. *Phys. Rev. B* **61**, R13325 (2000).
- [10] D.D. Khalyavin, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov, I.O. Troyanchuk, A. Furrer, P. Allenspach, H. Szymczak, R. Szymczak. *Phys. Rev. B* **67**, 214421 (2003).
- [11] T. Saito, T. Arima, Y. Okimoto, Y. Tokura. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3525 (2000).
- [12] W.R. Flavell, A.G. Thomas, D. Tsoutsou, A.K. Mallick, M. North, E.A. Seddon, C. Cacho, A.E.R. Malins, S. Patel, R.L. Stockbauer, R.L. Kurtz, P.T. Sprunger, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov. *Phys. Rev. B* **70**, 224427 (2004).
- [13] Z. Hu, H. Wu, M.W. Haverkort, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, T. Lorenz, J. Baier, A. Reichl, I. Boon, C. Felser, A. Tanaka, C.T. Chen, L.H. Tjeng. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207402 (2004).
- [14] L.V. Nomerovannaya, A.A. Makhnev, S.V. Streltsov, I.A. Nekrasov, M.A. Korotin, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov, S.N. Barilo, V.A. Anisimov. *J. Phys.: Cond. Matter.* **16**, 5129 (2004).
- [15] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах.* Мир, М. (1982). С. 44.
- [16] M. Respaud, C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, M.A.G. Aranda, B. Raquet, J.M. Broto, H. Rakoto, M. Goiran, A. Llobet, J. Rodriguez-Carvajal. *Phys. Rev. B* **64**, 214401 (2001).
- [17] S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, S. Tagima. *Phys. Rev. B* **43**, 7942 (1991).
- [18] Л.В. Номерованная, А.А. Махнев, А.М. Балбашов. *ФТТ* **48**, 291 (2006).
- [19] Л.В. Номерованная, А.А. Махнев, Д.Е. Кондаков, М.А. Коротин, В.И. Анисимов, И. Маено. *ФММ* **95**, 29 (2003).