

# Носители заряда в спектрах оптической проводимости манганитов лантана

© Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, В.Е. Архипов, С.В. Окатов,  
С.В. Наумов, И.Б. Смоляк, Я.М. Муковский\*, А.В. Шматок\*

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

\*Институт стали и сплавов,  
117936 Москва, Россия

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

(Поступила в Редакцию 27 августа 1998 г.)

Для исследования энергетического спектра и носителей заряда манганитов лантана измерены спектры отражения моно- и поликристаллов в диапазоне (0.04–1.6) eV и изучена оптическая проводимость  $\sigma_{opt}$ , рассчитанная методом Крамерса–Кронига, в зависимости от концентрации и вида двухвалентных ионов в парамагнитной (ПМ) и ферромагнитной (ФМ) областях. Величина оптической щели для монокристалла  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  составляет  $\sim 0.17$  eV, энергия поляронной полосы — 0.12 eV. В ПМ области спектры  $\sigma_{opt}$  не показывают вклада зонных носителей и проводимость определяется перескоками поляронов и активацией на край подвижности. В ФМ области изменения спектров  $\sigma_{opt}$  и спектров поглощения эпитаксиальных пленок  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  свидетельствуют о появлении зонных носителей и "красном" смещении края поглощения. Два вклада зонных носителей — со слабой и сильной зависимостью от энергии фотонов — связываются с проводимостью в антиферромагнитной матрице и ферромагнитных областях.

Интерес к манганитам лантана с перовскитной структурой связан с наблюдаемым в них колоссальным магнетосопротивлением и возможностью его практического применения [1,2]. Однако среди большого числа работ, посвященных изучению этих соединений, лишь в немногих исследуются оптические свойства, хотя, как известно, оптические методы являются мощным средством изучения зонной структуры и механизмов проводимости материалов.

Ранее по виду спектров отражения поликристаллов манганитов лантана  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  [3] и монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1; 0.2; 0.3$ ) [4] нами был сделан вывод о наличии в этих соединениях двух типов носителей заряда. При температурах выше Кюри ( $T_c$ ) проводимость осуществляется малоподвижными носителями заряда, при  $T < T_c$  появляется дополнительный механизм проводимости, связанный с подвижными носителями заряда зонного типа.

В слаболегированном стронцием монокристалле  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  при переходе из парамагнитного состояния в ферромагнитное наблюдался "красный сдвиг" края оптического поглощения [4], типичный для ферромагнитных полупроводников и связанный с расщеплением зоны проводимости за счет обменного взаимодействия зонных электронов с локализованными спинами. В температурном интервале  $95 < T < 165$  K величина сдвига составила 0.16 eV, внешнее магнитное поле увеличивало сдвиг. Перестройка спектра оптической проводимости ( $\sigma_{opt}$ ) при уменьшении температуры ниже  $T_c$  имеет место в пленках  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  [5] и  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [6]. Для указанных составов происходит увеличение коэффициента поглощения и, следовательно,  $\sigma_{opt}$  в области энергий меньше 1.2 eV. При энергии

$\sim 1.2$  eV имеется пик, который при переходе в ферромагнитную область смещается в сторону меньших энергий ("красное" смещение). Для монокристалла с меньшей концентрацией стронция  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  характер изменения спектра при  $T < T_c$  несколько иной [7]: увеличение оптической проводимости в низкоэнергетической области сопровождается уменьшением поглощения в области полосы при 1.5 eV с небольшим сдвигом максимума полосы в область больших энергий ("синее" смещение). Авторы работ [5–7] дают различное объяснение наблюдаемой перестройке спектра. Важным является то, что все оптические эксперименты свидетельствуют о сильном влиянии магнитного упорядочения на оптические свойства, а несоответствие данных работ разных авторов может быть связано с использованием образцов с различной концентрацией двухвалентных ионов.

Цель настоящей работы — исследование изменения энергетического спектра и характера носителей заряда в манганитах лантана в зависимости от концентрации двухвалентных ионов ( $\text{Sr}^{2+}$ ) и при изменении вида двухвалентного иона ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) при одной концентрации ( $x \sim 0.3$ ). Объектами выбраны моно- и поликристаллические образцы, а также эпитаксиальные пленки для изучения влияния способов приготовления манганитов лантана на их оптические свойства.

## 1. Образцы и условия эксперимента

Для изучения оптических свойств сильно поглощающих материалов, какими являются манганиты лантана, обычно используют спектры отражения и анализ их

Состав, электросопротивление  $\rho$  при 293 К, температура Кюри  $T_c$  и метод приготовления манганитов лантана

Состав	$\rho$ при 293 К, Ohm · cm	$T_c$ , К	Метод приготовления
Монокристаллы			Плавающая зона с радиационным нагревом [4]
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	2	150	
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	$4.5 \cdot 10^{-3}$	321	
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	$8 \cdot 10^{-4}$	350	
Поликристаллы			Твердофазный синтез
LaMnO <sub>3</sub>	$8 \cdot 10^{-1}$	190	
La <sub>0.67</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>	$8 \cdot 10^{-2}$	220	
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	$6 \cdot 10^{-3}$	352	
Поликристалл	$5.3 \cdot 10^{-2}$	327	Метод соосаждения из раствора [3]
La <sub>0.67</sub> Ba <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>			
Пленки			Эпитаксиальный рост на подложке SrTiO <sub>3</sub>
№ 1 La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	$3 \cdot 10^{-1}$	196	
№ 2 La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-1}$	227	

методом Крамерса–Кронига. Это позволяет определить оптическую проводимость и получить подробную информацию об энергетической структуре. В настоящей работе исследовано отражение монокристаллов и поликристаллов манганитов лантана и методом Крамерса–Кронига рассчитана оптическая проводимость. Данные об образцах представлены в таблице. Расчетные спектры оптической проводимости и поглощения сопоставляются с результатами измерения поглощения эпитаксиальных пленок, полученными в настоящей работе, и с полученным ранее спектром поглощения монокристалла La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> [4].

Спектры отражения  $R$  монокристаллов и поликристаллов измерялись в спектральном диапазоне (0.035–1.6) eV, а спектры поглощения пленок — в диапазоне (0.09–2.2) eV на автоматизированном спектрометре ИКС-21 и комплексе КСВУ-12.

Две исследованные пленки с номинальным составом La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> отличаются температурой подложки во время напыления: 500°C — пленка № 1 и 600°C — пленка № 2. После напыления пленки отжигались в Ar–O<sub>2</sub> плазме соответственно при 500 и 600°C. Рентгеновский анализ показал, что в пленке № 1, в отличие от пленки № 2, кристаллизация не прошла до конца (частично аморфизированная пленка). Толщина пленок составляет 90 nm. Электросопротивление в диапазоне температур 77–293 К пленки № 1 ( $T_c = 196$  К) имеет полупроводниковый характер (с ростом температуры сопротивления уменьшается в 20 раз), для пленки № 2 наблюдается металлический характер проводимости при температурах ниже температуры Кюри ( $T_c = 227$  К) и полупроводниковый — выше  $T_c$ . Температуры Кюри пленок существенно ниже, чем  $T_c$  монокристаллов и поликристаллов такого же состава, а  $\rho$  выше, что может быть связано с сильной дефектностью пленок.

## 2. Результаты измерений

На рис. 1 показан коэффициент отражения в зависимости от длины волны для некоторых поликристаллов и монокристалла La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>, параметры которых представлены в таблице. Отражение при длинах волн больше 14  $\mu\text{m}$  (0.09 eV) обусловлено взаимодействием света с колебаниями решетки. При длинах волн меньше 14  $\mu\text{m}$  проявляется взаимодействие света с носителями заряда, вблизи коротковолновой границы исследованного диапазона ( $\sim 1.5$  eV) начинаются межзонные переходы.

Расчитанные из спектров отражения методом Крамерса–Кронига спектры поглощения монокристалла La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> совпадают с измеренными спектрами

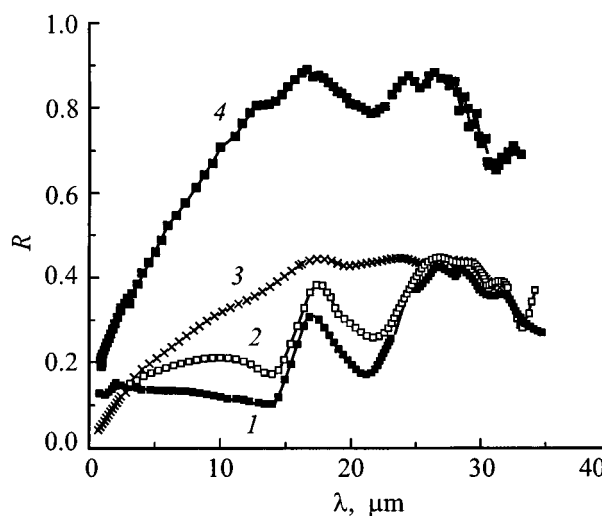
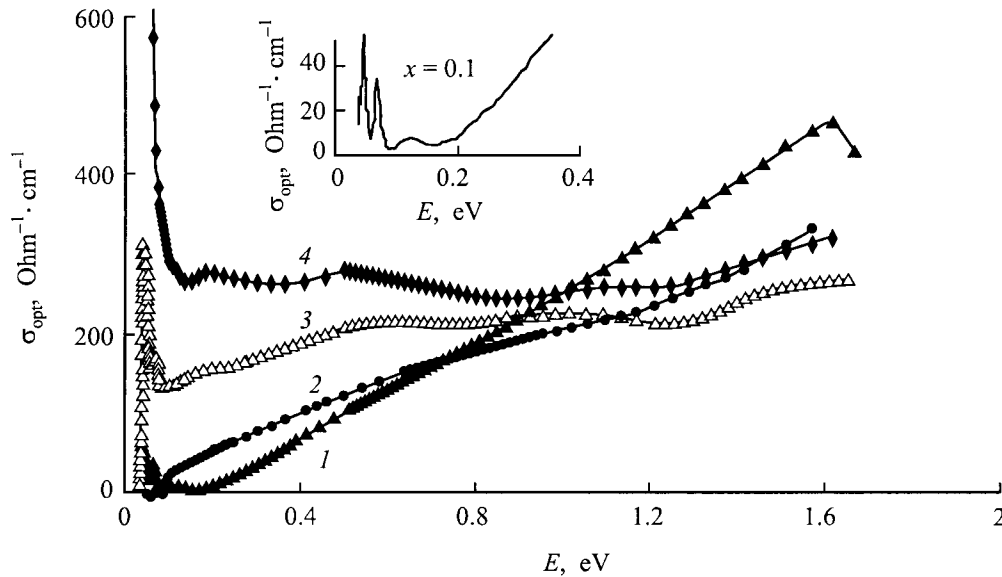


Рис. 1. Спектры отражения моно-(М) и поликристаллов (П) манганитов лантана: 1 — LaMnO<sub>3</sub> (П), 2 — La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> (П), 3 — La<sub>0.67</sub>Ba<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> (П), 4 — La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (М).



**Рис. 2.** Спектры оптической проводимости монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ : 1 —  $x = 0.1$   $T = 293$  К, 2 —  $x = 0.2$   $T = 340$  К, 3 —  $x = 0.2$   $T = 293$  К, 4 —  $x = 0.3$   $T = 293$  К. На вставке — фрагмент оптической проводимости монокристалла с  $x = 0.1$  в области малых энергий.

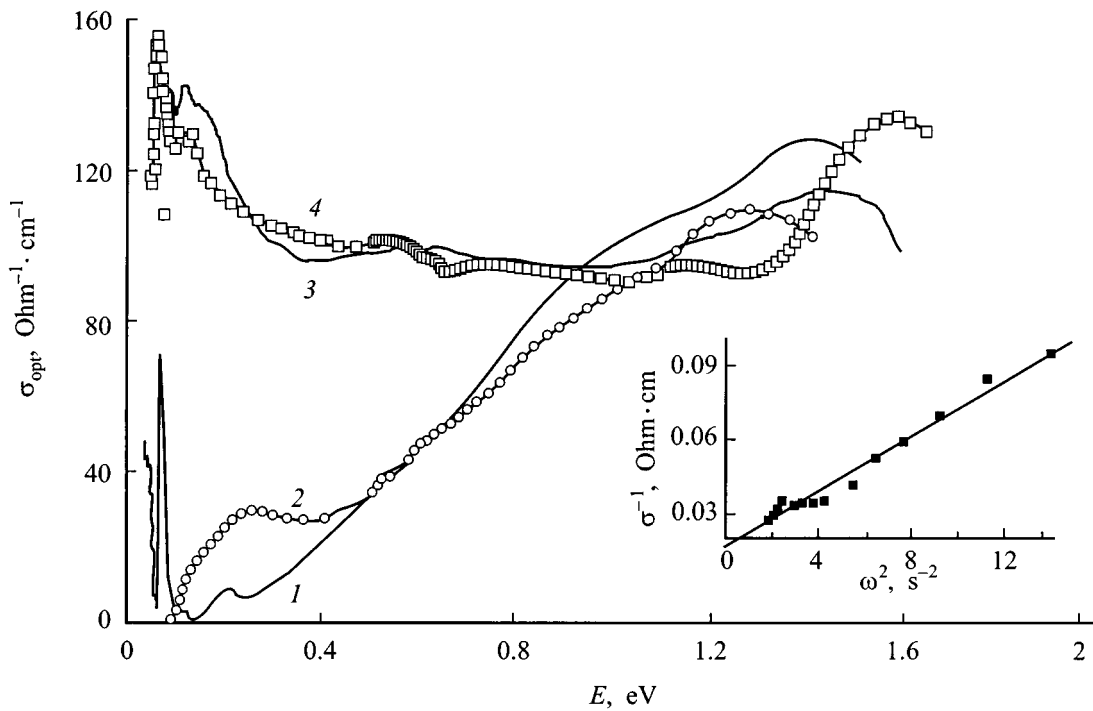
этого монокристалла [4], подтверждая тем самым правильность процедуры обработки спектров отражения.

В спектрах оптической проводимости монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1$ ;  $0.2$ ;  $0.3$ ) в области энергий меньше  $0.09$  eV наблюдаются фоновые полосы (вставка на рис. 2). Положение полос совпадает с указанными для монокристалла  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  [7]. Для состава  $x = 0.1$  с полупроводниковым типом проводимости хорошо разрешается полоса при  $0.12$  eV (вставка на рис. 2). Полоса при  $0.12$  eV, связанная с локализованными носителями заряда, наблюдалась ранее в спектрах поглощения этого образца [4]. В области энергий  $E \sim 0.17$  eV для образца с  $x = 0.1$  наблюдается минимум проводимости, а затем  $\sigma_{opt}$  растет вплоть до максимума полосы при  $\sim 1.5$  eV. Отметим, что положение максимума полосы точно определено лишь для пленок  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , рассматриваемых ниже (рис. 4); для остальных образцов положение максимума может отличаться на  $\pm 0.2$  eV из-за погрешности в определении  $\sigma_{opt}$  на высокоэнергетической границе интервала измерений. Вид спектра позволяет сделать вывод, что для состава с  $x = 0.1$  минимальная оптическая щель составляет  $\sim 0.17$  eV. Увеличение концентрации ионов Sr до  $x = 0.2$  приводит в парамагнитной области температур к исчезновению щели и уменьшению интенсивности полосы при  $\sim 1.5$  eV. В ферромагнитной области для образцов с  $x = 0.2$  и  $x = 0.3$  происходит заполнение оптической щели. Величина  $\sigma_{opt}$  вблизи полосы при  $\sim 1.5$  eV для монокристалла с  $x = 0.2$  при переходе из парамагнитной в ферромагнитную область (кривые 2 и 3) уменьшается.

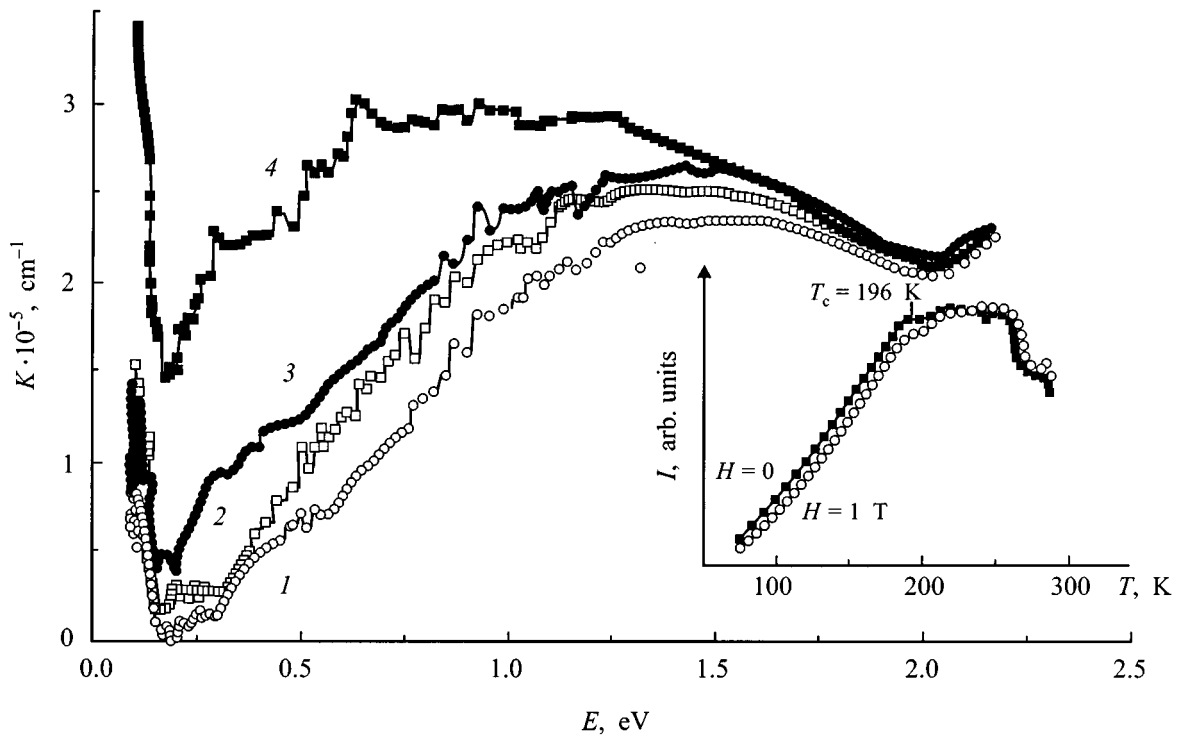
Рис. 3 демонстрирует влияние замещения ионов La различными двухвалентными ионами ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ )

при их одинаковой номинальной концентрации ( $x \cong 0.3$ ) на спектры оптической проводимости манганитов лантана при  $293$  К. Видно подобие спектров оптической проводимости монокристалла  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (рис. 2) и поликристаллов  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , для которых температура  $293$  К соответствует ферромагнитной области. Малые значения  $\sigma_{opt}$  поликристаллических образцов являются следствием сравнительно низких значений коэффициента отражения (рис. 1). Спектр оптической проводимости поликристалла  $\text{LaMnO}_3$  с минимальной оптической щелью  $\sim 0.13$  eV похож на спектр монокристалла  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  (рис. 1), а спектр поликристалла  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  подобен спектру монокристалла  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  в парамагнитной области. Известно, что стехиометрический  $\text{LaMnO}_3$  является антиферромагнетиком с температурой Нееля  $141$  К [8]. То, что исследованный образец  $\text{LaMnO}_3$  — ферромагнетик, свидетельствует об отклонении от стехиометрии (наличии ионов  $\text{Mn}^{4+}$ ).

Как видно из спектров  $\sigma_{opt}(E)$  монокристалла  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и особенно из спектров поликристаллов  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , в области ферромагнитного упорядочения вблизи фонового спектра имеется сильный рост проводимости, характерный для свободных носителей. Рассчитанная методом Крамерса–Кронига для монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  в ферромагнитной области действительная часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1$  обращается в нуль при энергии  $0.173$  eV для состава с  $x = 0.3$  и при  $0.135$  eV для  $x = 0.2$ . При меньших энергиях вклад свободных носителей становится преобладающим. Отсутствие в спектре  $\sigma_{opt}$  для состава  $x = 0.2$  заметного вклада свободных



**Рис. 3.** Спектры оптической проводимости поликристаллов: 1 —  $\text{LaMnO}_3$ , 2 —  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , 3 —  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , 4 —  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ . На вставке — зависимость обратной оптической проводимости от квадрата частоты света для  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ .



**Рис. 4.** Спектры поглощения пленок  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  № 1 (1,2) и № 2 (3,4) при двух температурах: 1,3 —  $T = 293$  К, 2,4 —  $T = 80$  К. На вставке — температурная зависимость интенсивности света, прошедшего через пленку № 1 при энергии 0.5 eV в магнитном поле 1 Т и без поля.

носителей связано с тем, что он попадает в область фоновнного спектра.

Спектры поглощения пленок № 1 и № 2, измеренные при температурах 80 и 293 К, представлены на рис. 4. Они согласуются со спектральными зависимостями  $\sigma_{opt}$  монокристаллов (рис. 1). Спектр пленки № 1 (частично аморфизированной), имеющей полупроводниковый температурный ход электросопротивления во всем температурном диапазоне, похож на спектр монокристалла  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Минимальная оптическая щель для пленки № 1 составляет  $\sim 0.2$  eV. При охлаждении этой пленки ниже  $T_c$  (кривая 2) край основной полосы поглощения сдвигается в сторону меньших энергий, т. е. имеет место так называемый "красный" сдвиг края поглощения, характерный для магнитных полупроводников [9]. Именно такое поведение спектра наблюдалось для слаболегированного монокристалла  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  [4], в котором полупроводниковый ход сопротивления наблюдался во всем температурном диапазоне, за исключением узкой области вблизи  $T_c$ , где на температурной зависимости сопротивления наблюдалась аномалия. Как видно из спектров поглощения пленки № 2 (кривые 3 и 4), имеющей металлический ход сопротивления в ферромагнитной области, при переходе в ферромагнитную область значительно увеличивается поглощение в области низкоэнергетического края полосы и вблизи фоновнного спектра. В результате такого роста поглощения максимум полосы при 1.5 eV оказывается смещенным в сторону меньших энергий.

На вставке на рис. 4 показано влияние магнитного поля на поглощение в пленке № 1. Интенсивность света, прошедшего через пленку, измеренная при энергии фотона 0.5 eV, при понижении температуры сначала увеличивается, что отражает наличие обычного "синего" сдвига полосы, а затем чуть выше температуры Кюри ( $T_c = 196$  К) начинает уменьшаться, что свидетельствует о "красном" сдвиге. Магнитное поле усиливает это уменьшение, т. е. увеличивает "красный" сдвиг. Если в монокристалле  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  увеличение поглощения в магнитном поле 1 Т при энергии фотона 0.5 eV и температуре 80 К составило 30%, то в пленке № 1 — 12%. Для пленки № 2 изменение поглощения в магнитном поле оказалось в два раза меньше, чем для пленки № 1.

### 3. Обсуждение результатов

В спектральном диапазоне (0.04–1.60) eV оптическая проводимость исследованных манганитов лантана имеет следующие общие особенности: фоновнный спектр при энергиях меньше 0.09 eV, полосу поглощения при  $\sim 1.5$  eV с затянутым низкоэнергетическим краем, минимальную оптическую щель  $< 0.2$  eV для нелегированного и слаболегированного  $\text{LaMnO}_3$ , заполнение этой щели для сильнолегированных манганитов лантана в ферромагнитной области.

Величина обнаруженной нами оптической щели в нестехиометрическом поликристалле  $\text{LaMnO}_3$  ( $\sim 0.13$  eV) и в слаболегированном монокристалле ( $\sim 0.17$  eV) согласуется с результатами расчета электронной структуры  $\text{LaMnO}_3$ , которые дают минимальную ширину запрещенной зоны  $\sim 0.2$  eV [10]. В большинстве работ по расчетам зонной структуры [10,11], а также в работе [12], в которой приводятся экспериментальные оптические спектры  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{CaMnO}_3$ , указывается на то, что первым по энергии переходом с переносом заряда в  $\text{LaMnO}_3$  является не прямой переход из заполненного  $e_{g\uparrow}^1$  в пустое состояние  $e_{g\uparrow}^2$ , где состояния  $e_g^1$  и  $e_g^2$  принадлежат расщепленной ян-теллеровским взаимодействием  $e_g$ -зоне ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Такой электродипольный  $d-d$  переход возможен из-за гибридизации  $e_g$ -состояний Mn с  $O2p$ -состояниями кислорода, его интенсивность, однако, значительно меньше, чем интенсивность  $p-d$ -переходов, наблюдающихся при больших энергиях. Положение максимума полосы поглощения (оптической проводимости) соответствует расстоянию между центрами тяжести уровней  $e_g^1$  и  $e_g^2$  и составляет для  $\text{LaMnO}_3$  по расчетам 1.5 eV [12]. Экспериментальные данные по положению максимума полосы и по величине минимальной оптической щели для  $\text{LaMnO}_3$  существенно отличаются [12,13], по-видимому, из-за различного отклонения от стехиометрии. Наблюдаемую оптическую щель в нелегированном и слаболегированном  $\text{LaMnO}_3$  трудно отождествить с переходом между состояниями, соответствующими определенным точкам зоны Бриллюэна. В этом смысле щель в спектре  $\sigma_{opt}$  представляет собой разность энергий между двумя уровнями  $e_g^1$  и  $e_g^2$  конечной ширины и соответствует транспортной щели.

Для составов с  $x \geq 0.2$  оптическая щель не наблюдается, величина  $\sigma_{opt}$  существенно изменяется вблизи полосы при 1.5 eV. Такое поведение  $\sigma_{opt}$  может быть объяснено несколькими причинами.

1. Расширением области локализованных состояний на хвостах зон.

2. Перестройкой системы оптических переходов, обусловленной изменением зонной структуры при легировании. Сравнение спектров  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{CaMnO}_3$  [12] дает возможность предположить, что на формирование спектра  $\sigma_{opt}$  твердых растворов должен влиять интенсивный переход  $O2p \rightarrow$  пустая  $e_g$ -зона ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Такое предположение основывается на том факте, что интенсивная полоса  $\sigma_{opt}$  при 3.07 eV, соответствующая этому переходу в  $\text{CaMnO}_3$  (практически все ионы марганца в этом переходе четырехвалентны), дает в рассматриваемом спектральном диапазоне "хвосты" оптической проводимости, по интенсивности практически совпадающие со спектром  $\text{LaMnO}_3$ .

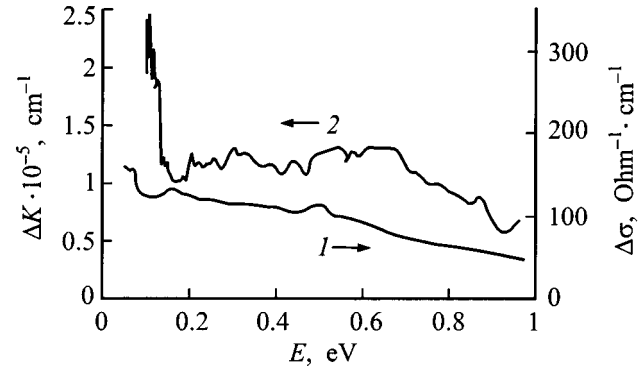
3. Вкладом зонных носителей заряда, приводящим к перераспределению интенсивностей в спектре.

В целом, можно считать, что полоса поглощения при 1.5 eV и ее низкоэнергетический край формируются переходами с участием состояний ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  и вкладом носителей заряда.

Полоса оптической проводимости при 0.12 eV в  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  (вставка на рис. 2) наблюдалась непосредственно в спектрах поглощения этого кристалла [4] и в других манганитах лантана [14]. Имеются аналогичные MIR-полосы (middle infrared) в спектрах различных 3d-оксидов, в том числе с перовскитной структурой, например, ВТСП [15], где они связываются с локализованными носителями-поляронами. В некоторых оксидах, например, в  $\text{CuO}$ , проводимость с низкой подвижностью полностью определяется поляронами, о чем, в частности, свидетельствует равенство энергии активации сопротивления  $E_a$  сумме энергии активации подвижности  $E_u$  и энергии связи полярона  $E_p$ , определенной из спектров  $\sigma_{opt}$ ,  $E_a = E_u + E_p$  [16].

В манганитах лантана в парамагнитной области поляронный механизм проводимости, по-видимому, не является определяющим. Энергетическое положение полосы  $E_{max} = 0.12$  eV определяет энергию активации подвижности поляронов  $E_{max} = 4e_u$ ,  $E_u = 0.03$  eV. Энергия связи полярона  $E_p = 2E_u = 0.06$  eV. Сумма  $E_u + E_p = 0.09$  eV значительно отличается от энергии активации статической проводимости для этого образца (0.2 eV). В области высоких температур (в парамагнитной области) более вероятным активационным процессом может быть механизм проводимости, связанный с возбуждением носителей заряда на край подвижности [17]. Заметим, что на основе представлений о движении края подвижности при изменении температуры, приводящем к изменению числа носителей тока в делокализованных состояниях удовлетворительно объясняется ряд явлений: переход металл–изолятор ниже  $T_c$ , особенности эффекта Холла и магнитосопротивления манганитов лантана [14,18].

Как следует из спектров  $\sigma_{opt}$ , в парамагнитной области температур для монокристаллов и поликристаллов манганитов лантана заметного вклада зонных носителей не наблюдается даже для образцов с малым сопротивлением ( $\rho \sim 6 \cdot 10^{-3}$  Ohm · cm) при условии слабого активационного хода  $\rho(T)$ , т.е. для  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , (рис. 2 и 3). Можно заключить, что в парамагнитной области температур проводимость осуществляется локализованными носителями, по-видимому, как перескоками поляронов, так и активацией на край подвижности, при разных вкладах каждого процесса в зависимости от концентрации двухвалентного иона. При понижении температуры ниже температуры Кюри, когда край подвижности пересекает уровень Ферми, наступает переход металл–диэлектрик и в спектрах оптической проводимости резко возрастает вклад, связанный с зонными носителями заряда (рис. 2, 3, 4). О том, что смена механизмов проводимости при переходе металл–диэлектрик происходит резко, свидетельствует также температурная зависимость коэффициента отражения, приведенная для монокристалла  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  в [4]. Оценки времени релаксации  $\tau$ , полученные для монокристаллов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  путем подгонки экспериментального спектра отражения в ферромагнитной области к теоретическому для простой зоны с одним



**Рис. 5.** Разность спектров оптической проводимости и поглощения, взятых в ферромагнитной и парамагнитной области: 1 — монокристалл  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , 2 — пленка  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  № 1.

типом носителей, дают значение  $3 \cdot 10^{-16}$  s. Если предположить, что  $m^*/m_0 = 1$  подвижность носителей заряда равна  $0.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Указанные параметры могут свидетельствовать об узкой валентной зоне манганитов лантана.

Для выявления характера спектра зонных носителей для монокристалла  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  из спектра  $\sigma_{opt}$  при 293 К (температура соответствует ферромагнитной области — ФМ) был вычтен спектр  $\sigma_{opt}$  при 340 К (соответствует парамагнитной области — ПМ). Полученная разность  $\Delta\sigma_{opt}$  показывает (рис. 5), что вклад носителей слабо зависит от энергии.

Подобная процедура вычитания спектров была проведена для пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  № 2. Разность спектров поглощения 4 и 3, полученных при температурах 80 К (ФМ) и 239 К (ПМ) соответственно, также слабо зависит от энергии в широкой области энергий. Однако, при энергиях меньших  $\sim 0.3$  eV наблюдается сильный рост  $\Delta K$ , аналогичный существующему в спектрах  $\sigma_{opt}$  сильно легированных манганитов лантана с  $x = 0.3$  (рис. 2 и 3), связанный, по-видимому, со свободными носителями заряда.

Итак, можно заключить, что в спектрах  $\sigma_{opt}$  в ферромагнитной области проявляются два вклада зонных носителей, отличающиеся различной зависимостью  $\sigma_{opt}(E)$ . Рассмотрим вклад, слабо зависящий от энергии, связанный, вероятно, с зонными носителями, обладающими низкой подвижностью. При малой величине  $\tau$  следует учитывать оба слагаемых в знаменателе выражения для высокочастотной проводимости  $\sigma_{opt} = \sigma_0 / (1 + \omega^2 \tau^2)$ , где  $\sigma_0$  — статическая проводимость. При условии  $\omega^2 \tau^2 < 1$ , которое выполняется в нашем случае при  $\tau = 3 \cdot 10^{-16}$  s (из отражения),  $\sigma_{opt}$  действительно слабо зависит от энергии, поскольку в области 0.2–0.5 eV значения выражения  $1 / (1 + \omega^2 \tau^2)$  уменьшаются всего на 5%.

Второй вклад, сильно зависящий от энергии, вероятно, обусловлен подвижными зонными носителями (свободными носителями). Для монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с

$x = 0.2$  и  $0.3$  в ферромагнитной области плазменную частоту можно оценить из значений энергий, при которых выполняется равенство  $\varepsilon_1 = 0$ . Получаются значения  $2.1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  для  $x = 0.2$  и  $2.6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  для  $x = 0.3$ . По значениям плазменной частоты в предположении, что эффективная масса дырок  $m^*/m_0 = 1$ , можно оценить концентрацию свободных носителей. Такие оценки дают значения концентрации  $0.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  для состава с  $x = 0.2$  и  $0.9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  для состава с  $x = 0.3$ . Отметим, что значение концентрации свободных носителей на 1.5 порядка меньше концентрации, полученной из эффекта Холла для поликристалла  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  [18]. Оценки времени релаксации  $\tau$  из области сильного роста проводимости вблизи фононного спектра для поликристаллов  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  дают значения  $\sim 5 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ , т.е. на порядок выше, чем получено из отражения. Способ определения  $\tau$  основан на выполнении линейной зависимости  $\sigma^{-1}(\omega^2)$ , что иллюстрирует вставка на рис. 3. Аналогичные оценки  $\tau$  для монокристалла  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  трудно сделать из-за близости области свободных носителей к фононному спектру.

Природа двух типов носителей становится понятной, если предположить, что манганиты лантана относятся к материалам, в которых наблюдается разделение фаз [19]. Тогда низкоподвижные носители принадлежат антиферромагнитной матрице, а высокоподвижные — металлическим ферромагнитным областям. Проводимость всего кристалла обусловлена суммой двух проводимостей: свободных носителей с малой концентрацией, но высокой подвижностью и носителей с меньшей подвижностью, но большей концентрацией.

Вышеописанное вычитание спектров было выполнено в предположении, что при переходе из парамагнитной области в ферромагнитную для образца одного состава не происходят изменения в зонной структуре, а только появляется вклад зонных носителей. Однако, если учитывать изменения в зонной структуре, то в первую очередь следует определить роль "красного" смещения края поглощения в изменении спектра при магнитном фазовом переходе.

Спектры поглощения пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  № 1 с полупроводниковым ходом  $\rho(T)$  при всех температурах (рис. 4) наглядно демонстрируют "красное" смещение края поглощения при переходе из ПМ в ФМ область температур и подтверждают результаты, полученные на монокристалле  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  [4]. "Красное" смещение края поглощения аналогично наблюдаемому в магнитных полупроводниках, например,  $\text{EuO}$  и  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , где оно связывалось с обменным взаимодействием носителей заряда с локализованными спинами магнитных ионов [9]. В случае манганитов лантана "красное" смещение может быть результатом расщепления по спину  $e_g$ -состояния. Но при этом следует предположить, что Хундовская обменная энергия не слишком велика по сравнению с шириной зоны проводимости. Действительно, расчеты электронной структуры  $\text{LaMnO}_3$  для

ширины  $e_g^2$ -зоны дают значение  $2 \text{ eV}$ , а для величины обменного расщепления — около  $3 \text{ eV}$  [11], т.е. неравенство несильное.

В пленке № 1 относительно меньшая в 2.5 раза величина "красного" сдвига, по сравнению со случаем монокристалла  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ , может быть связана с меньшим объемом ферромагнитных областей в пленке, чем в кристалле. Сильное изменение спектра пленки № 2 с металлической проводимостью при магнитном фазовом переходе, однако, не может быть результатом только "красного" сдвига в ферромагнитных областях, занимающих больший, чем для пленки № 1, объем пленки. Это связано со следующими обстоятельствами. Во-первых, известно, что наиболее чувствительны к "красному" смещению края зон, поэтому сдвиги кривой 4 (поглощение при 293 К) относительно кривой 3 (поглощение при 80 К) при фиксированном значении коэффициента поглощения  $K$  должны быть больше для меньших значений  $K$ . На эксперименте наблюдается обратная ситуация: максимальный сдвиг кривой поглощения 4 относительно 3 в пленке № 2 наблюдается для максимума поглощения и составляет  $\sim 1.0 \text{ eV}$ . Такую величину сдвига полосы нельзя считать разумной, поскольку она превосходит наибольшую из известных величин "красного" сдвига для  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  ( $0.84 \text{ eV}$ ) — магнитного полупроводника с широкой зоной проводимости. Во-вторых, известно также, что при увеличении концентрации носителей "красный" сдвиг уменьшается. Это наблюдалось в  $\text{EuO}$ , легированном  $\text{Cd}^{3+}$ , при увеличении концентрации  $\text{Cd}^{3+}$  [20] и объяснялось за счет сдвига уровня Ферми [9]. Тогда для пленки № 2 "красный" сдвиг ожидается меньший по величине, чем в пленке № 1.

Можно утверждать, что в сильнолегированных манганитах лантана доля изменений за счет "красного" сдвига в общее изменение спектров при магнитном фазовом переходе будет незначительной и наблюдаемые изменения в большей мере будут определяться зонными носителями.

Таким образом, манганиты лантана, приготовленные различными способами, демонстрируют общие особенности спектров. Край фундаментального поглощения манганитов лантана формируется переходами с участием состояний ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . В парамагнитной области отсутствует заметный вклад зонных носителей даже для образцов с малым сопротивлением ( $6 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ ) и проводимость определяется перескоками поляронов и активацией на край подвижности. В ферромагнитной области изменения в спектрах оптической проводимости манганитов лантана в основном обусловлены появлением зонных носителей и в меньшей степени "красным" смещением края поглощения. Два вклада зонных носителей с различной зависимостью от энергии фотонов могут быть связаны с проводимостью в матрице и ферромагнитных областях.

Авторы благодарят Н.Г. Бебенина, Б.А. Гижевского, В.Е. Найша и Г.А. Болотина за полезные обсуждения.

Работа частично выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-02-16008).

## Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. УФН. **166**, 833 (1996).
- [2] A.P. Ramirez. J. Phys. Cond. Matt. **9**, 8171 (1997).
- [3] Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, А.П. Носов, В.Г. Васильев, Б.В. Слободин, К.М. Демчук, Н.Г. Бебенин. ФТТ **39**, 9, 1616 (1997).
- [4] N.N. Loshkareva, Yu.P. Sukhorukov, B.A. Gizhevskii, A.A. Samokhvalov, V.E. Arkhipov, B.E. Naish, S.P. Karabashev, Ya.M. Mukovskii. Phys. Stat. Sol. (a) **164**, 863 (1997).
- [5] Y. Moritomo, A. Machida, R. Matsuda, M. Ichida, A. Nakamura. Phys. Rev. **B56**, 9, 5088 (1997).
- [6] S.G. Kaplan, M. Quijada, H.D. Drew, D.B. Tanner, G.C. Xiong, R. Ramesh, C. Kwon, T. Venkatesan. Phys. Rev. Lett. **77**, 10, 2081 (1996).
- [7] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **75**, 1, 109 (1995).
- [8] G. Matsumoto. J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 615 (1970).
- [9] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979).
- [10] I. Solov'yev, N. Hamada, K. Terakura. Phys. Rev. **B53**, 7158 (1996).
- [11] S. Satpathy, Z.S. Popovic, F.R. Vukajlovic. J. Appl. Phys. **79**, 8, 4555 (1996).
- [12] J.H. Jung, K.H. Kim, D.J. Eom, T.W. Noh, E.J. Choi, Jaejun Yu, Y.S. Kwon, Y. Chung. Phys. Rev. **B55**, 23, 15489 (1997).
- [13] T. Arima, Y. Tokura, J.B. Torrance. Phys. Rev. **B48**, 23, 17006 (1993).
- [14] N.G. Bebenin, N.N. Loshkareva, Yu.P. Sukhorukov. Sol. State Commun. **106**, 6, 357 (1998).
- [15] J.P. Falck, A. Levy, M.A. Kastner, R.J. Birgeneau. Phys. Rev. **B48**, 6, 4043 (1993).
- [16] А.А. Самохвалов, Н.А. Виглин, Б.А. Гижевский, Н.Н. Лошкарева, В.В. Осипов, Н.И. Солин, Ю.П. Сухоруков. ЖЭТФ **103**, 3, 951 (1993).
- [17] Н. Мотт, Э. Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982).
- [18] Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Машкауцан, А.М. Бурханов, В.В. Устинов, В.В. Васильев, Б.В. Слободин. ЖЭТФ **113**, 6, 981 (1998).
- [19] Э.Л. Нагаев. УФН **165**, 529 (1995).
- [20] J. Schoenes, P. Wachter. Phys. Rev. **B9**, 3097 (1974).