

Разделение фаз и проявление наноскопических неоднородностей в оптических спектрах манганитов

© А.С. Москвин, Е.В. Зенков, Ю.Д. Панов, Н.Н. Лошкарёва*, Ю.П. Сухоруков*, Е.В. Мостовщикова*

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

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

E-mail: Eugene.Zenkov@usu.ru

Особенности частотной и температурной зависимостей оптических спектров допированных манганитов удается объяснить, исходя из предположения об их фазовой неоднородности. С помощью модели эффективной среды рассчитаны спектры оптической проводимости для системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в широком диапазоне изменения x .

Работа частично выполнена благодаря финансовой поддержке гранта CRDF REC-005, гранта E00-3.4-280 Минобразования РФ, а также гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 01-02-96404).

Оптическая спектроскопия является одним из основных методов исследования электронной структуры конденсированных сред. В допированных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ оптическая проводимость $\sigma(\omega)$ демонстрирует ряд интересных особенностей, отражающих перестройку низкоэнергетического электронного спектра и переход металл–изолятор. Согласно [1], в диапазоне 0–10 eV спектр оптической проводимости исходного диэлектрика LaMnO_3 состоит из трех зон, центрированных на 2, 6 и 9 eV. В системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ уже при небольших концентрациях Sr происходит сложное перераспределение спектральной плотности (рис. 1), сопровождающееся ее переносом в область меньших энергий и появлением особенности около 4.5 eV [2]. При $x = 0.15$ в области диэлектрической щели около 1.5 eV формируется новая полоса поглощения, эволюционирующая при больших x в друдевский пик.

Температурная зависимость оптической проводимости $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ демонстрирует аномальное поведение. Измерения, проведенные на поликристалле $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$, показали, что в окрестности 0.4 eV при температуре 210 K появляется дополнительная полоса поглощения, интенсивность которой растет с понижением температуры до 15 K, а положение остается неизменным [3]. Имеющиеся данные исследований монокристаллических составов противоречивы, но также свидетельствуют о значительной температурной зависимости $\sigma(\omega)$. Так, в [4] обнаружено, что в системе с $x = 0.175$ ($T_c = 283$ K) понижение температуры с 290 до 9 K сопровождается интенсивным переносом спектрального веса в диапазоне 0–3 eV в сторону меньших энергий, где σ становится почти не зависящей от частоты. С другой стороны, спектры, полученные на образце того же состава в [5], выглядят иначе и показывают более плавную температурную зависимость. Как было указано в [5], причина такого расхождения может быть связана с технологией приготовления образцов, в частности со шлифованием их поверхностного слоя.

1. Эффекты фазовой неоднородности в манганитах

Учет разделения фаз позволяет по-новому взглянуть на характерные особенности оптических спектров допированных манганитов. Возможные механизмы разделения фаз в манганитах давно обсуждаются в литературе [6,7]. Конкуренция двойного обмена и кинетического вклада в функционале энергии

$$E = -znt \cos \theta/2 + zJS^2 \cos \theta, \quad (1)$$

где t — интеграл переноса, n — плотность электронов, z — число ближайших соседей, J — обменный интеграл, делает образование зародышей проводящей фазы с неколлинеарным упорядочением спинов энергетически выгодным по сравнению с однородным состоянием. Простейшая оценка радиуса зародыша R следует из соотношения

$$\frac{4}{3} \pi \left(\frac{R}{a} \right)^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\pi |t|}{4zJS^2} \right)^{3/5} \quad (2)$$

(a — постоянная решетки) и приводит к величине порядка 10 \AA [7,8]. Формула (2) была получена в предположении, что электроны в капле проводящей фазы ведут себя как свободные.

Неоднородные среды во многом существенно отличаются по своим свойствам от однородных. Одно из наиболее интересных проявлений их специфики состоит в появлении дополнительных особенностей в спектрах поглощения, которые соответствуют так называемым геометрическим резонансам, или резонансам Ми. Они не связаны с электронными переходами и появляются в результате возбуждения поверхностных плазмонов на границах неоднородностей, не имея, таким образом, аналога в однородных системах. Закон дисперсии поверхностных мод зависит от геометрической формы частиц неоднородной среды.

Фазовая неоднородность допированных манганитов позволяет привлечь для феноменологической интерпретации их свойств формализм теории эффективной среды. Так, наблюдаемые оптические свойства бинарной смеси можно описывать эффективной диэлектрической проницаемостью, простейшее выражение для которой имеет вид

$$c_1 \frac{\varepsilon_{\text{eff}} \varepsilon_1}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_1} + c_2 \frac{\varepsilon_{\text{eff}} \varepsilon_2}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_2} = 0, \quad (3)$$

где ε_i — диэлектрическая проницаемость i -й компоненты, c_1 — ее концентрация. Формула (3) соответствует приближению эффективного потенциала в теории неупорядоченных систем. Обобщение на случай произвольной эллипсоидальной формы частиц смеси достигается введением деполяризационных факторов, аналогичных размагничивающим факторам.

2. Теория эффективной среды: сравнение с экспериментом

Мы использовали модель эффективной среды [9] для полуквантового описания концентрационной и температурной зависимости $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. В этой модели две компоненты бинарной смеси выступают в роли ядра и оболочки фиктивных частиц, составляющих композит. Такая модель аналогична кластерной модификации теории среднего поля в духе приближения Бете–Пайерлса. Отметим, что модель эффективной среды была успешно применена [10] для объяснения температурной зависимости коэффициента Зеебека родственной системы $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$.

Данные о затравочной диэлектрической проницаемости недопированного LaMnO_3 были взяты из [1,2] и аппроксимированы лоренцевыми кривыми. В качестве выражения для диэлектрической проницаемости капель проводящей фазы была принята формула Друде

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (4)$$

в которой плазменная частота Ω_p и обратное время релаксации γ рассматривались как подгоночные параметры. Для моделирования межзонного перехода, проявляющегося при $x > 0.2$ около 4.5 eV, к формуле (4) была дописана лоренцева функция. Форма частиц проводящей и диэлектрической фаз была принята сферической.

На рис. 1 представлены результаты расчетов оптической проводимости и соответствующие экспериментальные спектры. Параметры формулы Друде $\Omega_p = 1.9$ eV и $\gamma = 0.5$ eV. Полученные кривые не являются оптимальной подгонкой и имеют иллюстративное значение. Тем не менее в целом они правильно передают основные закономерности изменения $\sigma(\omega)$ при допировании.

Температурную зависимость оптической проводимости удается описать с помощью надлежащей вариации параметров модели — концентрации, плазменной

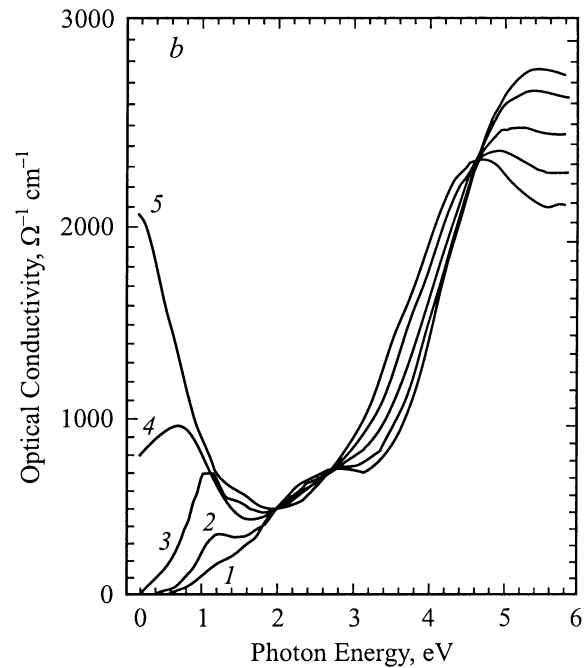
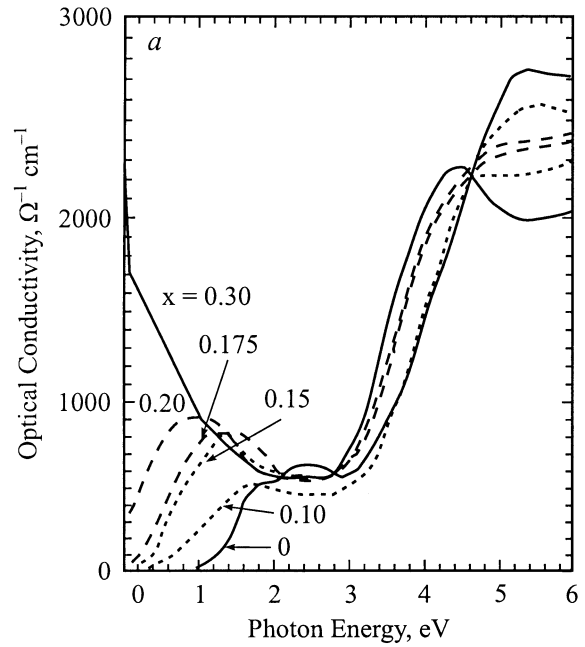


Рис. 1. Оптическая проводимость монокристаллического $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при комнатной температуре. *a* — эксперимент [2], *b* — расчет по теории эффективной среды для разных значений относительного объема проводящей фазы p : 1 — $p = 0.05$, 2 — 0.15, 3 — 0.35, 4 — 0.55, 5 — 0.75.

частоты и обратного времени релаксации металлической фазы. Рассмотрим, например, представленную на рис. 2 серию рассчитанных спектров, моделирующих $\sigma(\omega, T)$ для поликристалла $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ в диапазоне $T = 210 - 15$ K [3]. Согласно фазовой диаграмме [11], при понижении температуры до критической ($T_c \sim 190$ K) происходит переход парамагнит-

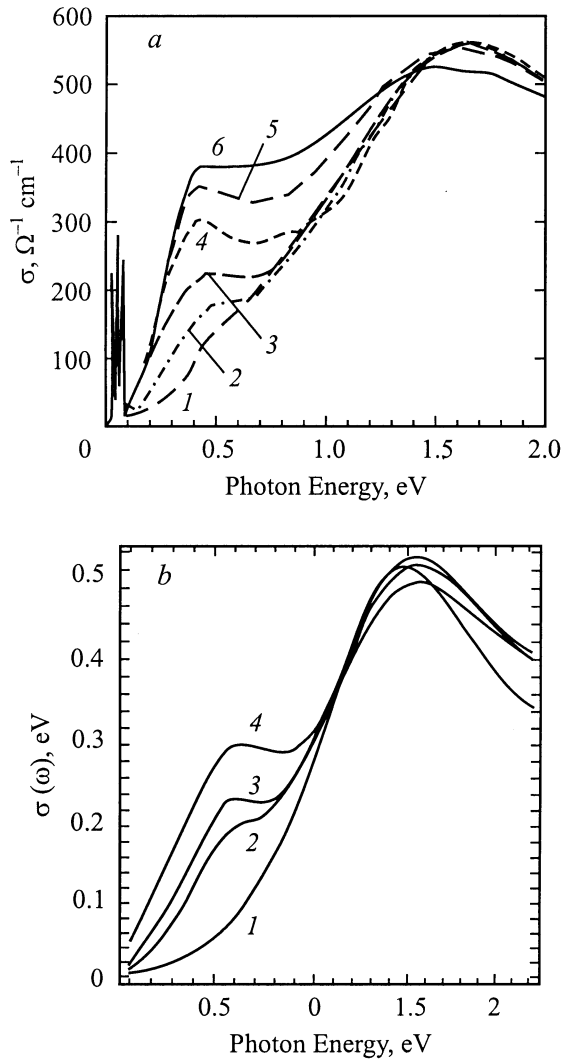


Рис. 2. *a* — температурная зависимость оптической проводимости поликристалла $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ [3]: 1 — $T = 210$, 2 — 180, 3 — 160, 4 — 120, 5 — 80, 6 — 15 K. *b* — моделирование по теории эффективной среды (пояснение в тексте): 1 — $p = 0.01$, $\omega_p = 0.6$ eV, $\gamma = 0.7$ eV, 2 — $p = 0.3$, $\omega_p = 0.9$ eV, $\gamma = 0.5$ eV, 3 — $p = 0.35$, $\omega_p = 0.99$ eV, $\gamma = 0.45$ eV, 4 — $p = 0.4$, $\omega_p = 1.0$ eV, $\gamma = 0.47$ eV.

ный диэлектрик–ферромагнитный диэлектрик. В соответствии с общими представлениями теории двойного обмена мы предполагаем, что переход к ферромагнитному упорядочению способствует развитию металлической фазы в диэлектрической матрице — концентрация зародышей возрастает, плазменная частота увеличивается в силу пропорциональности $\Omega_p^2 \sim 1/m_{\text{eff}} \sim t \cos \theta$, где θ — угол между направлением спинов ближайших соседей, t — интеграл переноса. Как видно на рис. 2, согласованное изменение параметров в соответствии с изложенными соображениями позволяет воспроизвести постепенный рост спектральной плотности в полосе около 0.4 eV в согласии с экспериментальными результатами [3]. Вместе с тем в нашей модели этот

максимум поглощения появляется как геометрический резонанс, положение которого преимущественно определяется формой зародышей металлической фазы. Таким образом, неизменность положения этой полосы, отмеченная в [3], также находит естественное объяснение.

Разделение фаз является одним из наиболее интересных и активно исследуемых аспектов физики сильнокоррелированных систем. В допированных купратах и манганитах его экспериментальным подтверждением служит появление квазиметаллической зоны свободных носителей заряда в спектрах поглощения, центрированной около $\omega = 0$ eV. Для систем с наноскопическим масштабом неоднородности простая, но информативная феноменология может быть получена в рамках теории эффективной среды. Мы применили этот подход для описания концентрационной и температурной зависимостей оптической проводимости системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, получив разумное согласие с экспериментом. При этом было найдено, что некоторые особенности спектров могут быть не связаны с электронными переходами и объясняются возбуждением поверхностных плазмонов на границах раздела фаз (резонансы Ми), будучи обязанными своим появлением фазовой неоднородности допированной системы.

Список литературы

- [1] J.H. Jung, K.H. Kim, D.J. Eom, T.W. Noh, E.J. Choi, J. Yu, Y.S. Kwon, Y. Chung. *Phys. Rev.* **B55**, 23, 15 489 (1997-I).
- [2] K. Takenaka, K. Iida, Y. Sawaki, S. Sugai, Y. Moritomo, A. Nakamura. *J. Phys. Soc. Japan* **68**, 6, 1828 (1999).
- [3] J.H. Jung, K.H. Kim, H.J. Lee, J.S. Ahn, N.J. Hur, T.W. Noh, M.S. Kim, J.-G. Park. *Phys. Rev.* **B59**, 5, 3793 (1999).
- [4] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1, 109 (1995).
- [5] K. Takenaka, K. Iida, Y. Sawaki, S. Sugai, Y. Morimoto, A. Nakamura. *Cond-mat/9905310*.
- [6] Э.Л. Нагаев. *УФН* **165**, 529 (1995).
- [7] D.I. Khomskii. *Physica* **B280**, 325 (2000).
- [8] Yiing-Rei Chen, Philip B. Allen. *Cond-mat/0101354*.
- [9] Ping Sheng. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1, 60 (1980).
- [10] M. Jaime, P. Lin, S.H. Chun, M.B. Salamon, P. Dorsey, M. Rubinstein. *Cond-mat/9808160*.
- [11] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. *Phys. Rev.* **B51**, 20, 14 103 (1995-II).